

Dichteverteilung in Suspensionen an umströmten Kolloidteilchen

Diplomarbeit
von
Matthias Günter Helmut Krüger

Hauptberichter: Prof. Dr. S. Dietrich
Mitberichter: Apl. Prof. Dr. J. Main



MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT

Max-Planck-Institut
für Metallforschung
Stuttgart



Institut für Theoretische
und Angewandte Physik
Universität Stuttgart

Januar 2006

Meinem Opa
Günter Brinkmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
2	Modell	11
2.1	Diskussion des Modells	13
3	Kurze Herleitung der Gleichungen	14
3.1	Dynamische Dichtefunktionaltheorie	14
3.2	Dimensionslose Gleichung	15
4	Gleichförmige Bewegung eines Kolloids	17
4.1	Grenzfall $R_K \rightarrow 0$	17
4.1.1	Entwicklung um $u = 0$	18
4.1.2	Entwicklung in Kugelflächenfunktionen	20
4.1.3	Numerische Lösung des Gleichungssystems	21
4.1.4	Test der Entwicklung um $u = 0$	21
4.1.5	Diskussion der Ergebnisse	21
4.1.6	Lokale analytische Lösung	29
4.1.7	Vergleich der analytischen und numerischen Lösungen	33
4.2	Endlicher Kolloidradius R_K	36
4.2.1	Entwicklung um $u = 0$	36
4.2.2	Entwicklung in Kugelflächenfunktionen	37
4.2.3	Diskussion der Abhängigkeit der Dichte von R_K	37
4.2.4	Polymer-Transport des Kolloids	37
4.3	Reibungskraft	42
4.3.1	Kraftanteil durch Polymere	42
4.3.2	Abhängigkeit der Reibungskraft von R_K	43
4.3.3	Gesamtkraft	44
4.4	Zeitentwicklung in erster Ordnung in u	45
4.4.1	Zeitentwicklung der Dichte	45
4.4.2	Zeitentwicklung der Reibungskraft	46
5	Diffusion eines Kolloids in einer Polymerlösung	50
5.1	Dynamisches Modell	50
5.2	Skalierung	51
5.2.1	Exponent der Dichte, ν	52
5.2.2	Exponent der Polymermasse, γ	52
5.2.3	Exponent von R_K , δ	53

5.3	Diskussion des Dynamischen Modells	54
5.4	Zweischalenmodell	54
5.4.1	Reibungskraft	56
5.4.2	Diskussion der Reibungskraft	56
5.4.3	Schwächen des Zweischalenmodells	57
5.5	Vergleich der Modelle mit dem Experiment	58
6	Aktuelle experimentelle Messung der Reibungskraft	60
6.1	Experimentelle Anordnung	60
6.2	Benötigte Größen	60
6.2.1	Extrapolation von $A_1(R)$ für große Geschwindigkeiten	60
6.2.2	Diffusionskonstante der λ -DNA	61
6.2.3	Ruhedichte	62
6.3	Kraftmessung mit $R_K = 1.12 \mu\text{m}$	62
6.3.1	Betrag der Kraft	62
6.3.2	Abhängigkeit der Reibungskraft von der Ruhedichte	63
6.4	Kraft in Abhängigkeit von R_K	63
7	Kolloid im Scherfluss	65
7.1	Grenzfall $R_K \rightarrow 0$	65
7.1.1	Entwicklung um $u = 0$	65
7.1.2	Entwicklung in Kugelflächenfunktionen	66
7.1.3	Symmetrien	69
7.1.4	Erstellung des Gleichungssystems	70
7.1.5	Numerische Lösung des Gleichungssystems	70
7.1.6	Test der Entwicklung um $u = 0$	71
7.1.7	Diskussion der Ergebnisse	71
7.2	Endlicher Kolloidradius R_K	79
7.2.1	Entwicklung um $u = 0$	79
7.2.2	Entwicklung in Kugelflächenfunktionen	80
7.2.3	Einfluss von R_K auf λ_2	81
8	Vergleich der Ergebnisse aus den Abschnitten 4.2 und 7.2	83
9	Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld	85
9.1	Einführung	85
9.1.1	Bisphärische Koordinaten	85
9.1.2	Superpositionsnäherung	88
9.1.3	Hydrodynamische Kräfte zwischen den Kolloiden ohne Polymere	89
9.2	Zwei gleiche Kolloide nebeneinander	89
9.2.1	Transformation der Gleichungen in bisphärische Koordinaten	90
9.2.2	Lösungsansätze	92
9.2.3	Entwicklung um $u = 0$	93
9.2.4	Lösung mit AUTO 2000	98
9.3	Zwei gleiche Kolloide hintereinander	105
9.3.1	Transformation der Gleichungen in bisphärische Koordinaten	105

9.3.2	Entwicklung um $u = 0$	106
9.3.3	Lösung mit AUTO 2000	110
9.4	Zwei gleiche Kolloide in beliebigem Winkel	114
9.5	Zwei Kolloide unterschiedlicher Größe	115
9.6	Ein Kolloid in der Nähe einer Wand	115
10	Zusammenfassung und Ausblick	117

1 Einleitung

Viele Flüssigkeiten, denen wir im Alltag begegnen, sind Suspensionen, für uns sind sie aber kaum als solche zu erkennen. Zum Beispiel enthält unser Blut mesoskopische Teilchen, die sehr viel größer als Wassermoleküle, für unser Auge aber immer noch viel zu klein sind. Wir können nur die makroskopischen Eigenschaften des Blutes erfahren, es ist dickflüssig. Lassen wir uns in Gedanken auf die Größe eines roten Blutkörperchens schrumpfen und treten mit unserem Mini-Unterseeboot durch das Gewimmel von Zellen und Nährstoffen eine Reise vom Herz zum kleinen Zehen an, so werden uns die mikroskopischen Eigenschaften des Blutes sehr schnell bewusst. Es fährt sich einfach nicht so gut, wenn ständig Zellen gegen die Frontscheibe stoßen und unsere Fahrt verlangsamen. Das kostet uns Nerven und vor allem Treibstoff.

Dieses Beispiel soll verdeutlichen, dass sich eine Suspension aus der Perspektive zum Beispiel eines Kolloids ganz anders verhält, als aus makroskopischer Sicht. Deshalb wird in dieser Arbeit ein mikroskopisches Modell verwendet, um die Kräfte auf getriebene Kolloide in Polymerlösungen zu berechnen.

Die effektive Reibungskraft, die ein Kolloid in einer Polymerlösung erfährt, ist für viele Anwendungen von Bedeutung. Die Sedimentationsgeschwindigkeit oder die Diffusivität des Kolloids hängen von dieser Reibung ab. Ob getriebene Kolloide untereinander oder in der Nähe einer Wand Wechselwirkungen erfahren, die durch Polymere vermittelt werden, ist ebenfalls wichtig für den Transport in Mikrokanälen. Bilden die Kolloide Anhäufungen oder verteilen sie sich? Werden sie von der Wand abgestoßen oder angezogen? Diesen Fragen nähert sich diese Arbeit von theoretischer Seite. Berechnet wird dabei die Dichteverteilungsfunktion der Polymere. Diese ist in der Nähe von getriebenen Kolloiden im Nichtgleichgewicht. Die inhomogene Dichteverteilung hat einen inhomogenen osmotischen Druck der Polymere zur Folge. Dieser inhomogene Druck ist Grund für die Kräfte der Polymere auf das Kolloid.

Das verwendete Modell wurde bereits in [12] eingeführt. In dieser Arbeit werden zusätzlich die Einflüsse der Hydrodynamik des Lösungsmittels studiert. Außerdem werden experimentell messbare Größen extrahiert: Die effektive Reibungskraft und die Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung. Bei der Diffusionskonstante zeigt sich im Vergleich von Theorie und Experiment der Einfluss der Hydrodynamik als von essentieller Bedeutung: Sie verkleinert die polymerinduzierte Reibung bei den im Experiment verwendeten Größenverhältnissen auf bis zu ein Promille des Wertes ohne Hydrodynamik und bringt die Ergebnisse so auf die richtige Größenordnung. Eine direkte Messung der effektiven Reibung wird momentan an der Universität Leipzig durchgeführt.

1 Einleitung

Die Ergebnisse werden mit theoretischen Vorhersagen dieser Arbeit verglichen.

Die Zeitentwicklung der Reibungskraft für ein instantan beschleunigtes Kolloid wird im Grenzfall kleiner Geschwindigkeiten berechnet. Für ein Kolloid im Scherfluss wird ebenfalls die stationäre Dichteverteilung der Polymere bestimmt.

Für den Fall zweier Kolloide werden zunächst die rein hydrodynamischen Wechselwirkungen ohne Polymere diskutiert. Bei laminarer Strömung verschwinden diese Wechselwirkungen aufgrund von Symmetrien des Stokes-Strömungsfeldes. In diesem Szenario haben mögliche polymerinduzierte Wechselwirkungen also keine hydrodynamische Konkurrenz, was ihre Messung erleichtert. Was sieht man, wenn Polymere in der Flüssigkeit gelöst werden? Dieses Problem wird in bispärigen Koordinaten studiert und die Lösungen mit denjenigen aus der Superpositionsnäherung aus [9] verglichen. Der Fall eines Kolloids in der Nähe einer Wand ist eng verwandt mit demjenigen zweier nebeneinander bewegter Kolloide. So können die Ergebnisse teilweise auf diesen Fall übertragen werden.

2 Modell

In dieser Arbeit werde ich die Dichteverteilung von Polymeren in Lösungen an umströmten Kolloidteilchen untersuchen. In dem verwendeten Modell kommen also drei Teilnehmer vor:

1. Das Lösungsmittel, dessen Teilchen (im allgemeinen Wassermoleküle) viel kleiner als das Kolloid oder die Polymere sind. Deshalb kann das Lösungsmittel als Kontinuum behandelt werden, das der Stokes-Gleichung gehorcht. Das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} wird vom Kolloid beeinflusst, der Einfluss der Polymere auf das Strömungsfeld wird jedoch vernachlässigt. Die Stokes-Gleichung lautet [2]

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla p, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.2)$$

Dabei ist η die Viskosität des Lösungsmittels und p der Druck. Gleichung (2.2) beschreibt die Inkompressibilität des Lösungsmittels. Die Randbedingung an harten Wänden ist, dass die Geschwindigkeit des Lösungsmittels an der Wand gleich der Geschwindigkeit der Wand ist.

2. Das kugelförmige, ruhende Kolloid, das vom Lösungsmittel mit den Polymeren umströmt wird.
3. Die Polymere, die langkettig sind, das heißt ihre Länge ist viel größer als die Persistenzlänge. Dann formen sie Knäuel. Diese Knäuel haben keinen scharfen Rand und deshalb auch keinen wohldefinierten Radius. Man führt daher den Gyrationradius von Polymerknäueln ein, der der in Wechselwirkungen mit anderen Teilchen erkennbare Radius der Polymere ist. Wechselwirkungen der Polymere untereinander werden später vernachlässigt (ideales Gas). Die Kolloid-Polymer Wechselwirkung wird durch eine Hart-Kugel Wechselwirkung idealisiert. Die Polymere werden vom Lösungsmittel mitgeführt, das Lösungsmittel übt dabei die Kraft $\mathbf{F} = \gamma (\mathbf{v}_M - \mathbf{v}_P)$ auf sie aus. γ ist der Reibungskoeffizient der Polymere, der mit der Diffusionskonstante verknüpft ist via $\gamma = \frac{k_B T}{D}$. \mathbf{v}_M ist die Geschwindigkeit des Lösungsmittels am Mittelpunkt des Polymers, \mathbf{v}_P ist die des Polymers. Der Reibungskoeffizient γ ist groß, so dass die Polymere einer überdämpften Brownschen Dynamik gehorchen und von Gebieten hoher Konzentration zu Gebieten niedriger Konzentration diffundieren.

Solange die Polymere nicht durch das Kolloid gestört werden, schwimmen sie also mit dem Lösungsmittel mit. Der Abstand der Mittelpunkte von Polymer und Kolloid muss dabei aufgrund der Hart-Kugel Wechselwirkung stets größer als die Summe der

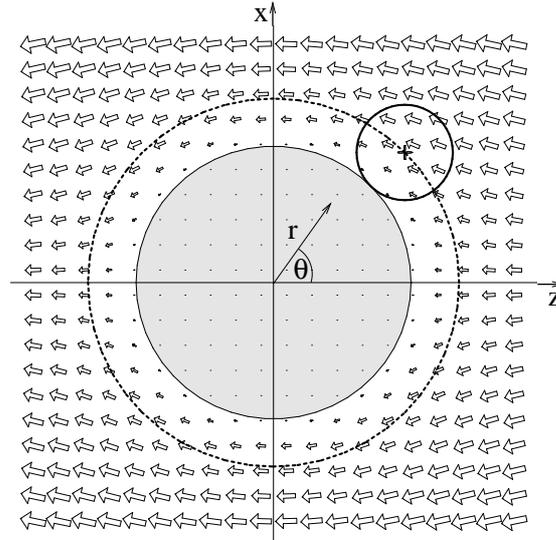


Abbildung 2.1: Die Polymerteilchen (kleiner Kreis) werden vom Lösungsmittel gegen das Kolloid (graue Kreisfläche) getrieben. Der Mittelpunkt der Polymere kann in die sogenannte verbotene Zone (innerhalb des gestrichelten Kreises) nicht eindringen. Radius R der verbotenen Zone ist die Summe der Radien von Kolloid und Polymer, $R = R_K + R_P$.

Radien sein. Die Polymere können also in die Kugel um den Mittelpunkt des Kolloids mit Radius $R = R_K + R_P$ nicht eindringen (Abbildung 2.1). Diese Kugel werde ich ab jetzt verbotene Zone nennen. Kommen die Polymere an den Rand der verbotenen Zone, so können sie dem Lösungsmittelfluss nicht mehr folgen, denn das Lösungsmittel kann im Gegensatz zu den Polymeren in die verbotene Zone eindringen. Es kommt zu einem Polymerstau vor dem Kolloid. An einer Wand (Abschnitt 9.6) gibt es ebenfalls eine verbotene Zone der Dicke $R_P/2$.

Für die Berechnung des Polymerstaus gehe ich vom Bild der einzelnen Polymere über zur Ensemble-gemittelten Polymerdichte $\rho(\mathbf{r}, t)$. Im ungestörten System ohne Kolloid ist sie räumlich und zeitlich konstant. Die Dichte des ungestörten Systems werde ich im folgenden mit Ruhedichte ρ_∞ bezeichnen.

Wenn der Lösungsmittelfluss um das Kolloid konstant ist, so stellt sich (theoretisch nach unendlich langer Zeit) im Ruhesystem des Kolloids ein stationärer Zustand ein, das heißt, in diesem System ist die Funktion $\rho(\mathbf{r})$ nicht mehr zeitabhängig. Mein Ziel ist es, diese Funktion zu berechnen. Für den Fall sehr kleiner Kolloidgeschwindigkeiten werde ich ebenfalls die Zeitabhängigkeit der Dichteverteilung in der Nähe eines instantan aus der Ruhe auf konstante Geschwindigkeit beschleunigten Kolloides berechnen.

Zeitgemittelte Dichte ρ :

Im stationären Zustand sind Zeitmittelung und Ensemble-Mittelung äquivalent. Deshalb können die in dieser Arbeit berechneten Ensemble-gemittelten Größen (zum Beispiel die Reibungskraft auf ein Kolloid) mit experimentell leichter zugänglichen zeitgemittelten

Größen verglichen werden.

2.1 Diskussion des Modells

Im oben beschriebenen Modell sind wie in allen Modellen Näherungen enthalten. Hier möchte ich diskutieren, in welchen Situationen die einzelnen Näherungen besonders gut oder schlecht sind.

Die Polymere wechselwirken nicht untereinander: Diese Näherung ist umso besser, je kleiner die Polymerdichte ist. Die relevante Größe ist die Packungsdichte $\rho V_P = \rho \frac{4\pi}{3} R_P^3$, mit dem Polymervolumen V_P . Bei kleinen Packungsdichten „sehen“ sich die Polymere seltener, die Wechselwirkungen zwischen ihnen werden weniger relevant.

Das Geschwindigkeitsfeld v wird nicht von den Polymeren beeinflusst: Diese Näherung ist durch das Bild motiviert, dass das Feld lokal an den Segmenten der dünnen Polymerkette gestört wird, es von weit weg betrachtet, also auf der Größenskala des Kolloids, jedoch weniger beeinflusst ist als bei einem kompakten Kolloid. Die Güte dieser Näherung hängt ebenfalls von der Packungsdichte ab. Je größer diese, also je dichter die „Polymermasse“ ist, desto schlechter ist diese Näherung. Für den Fall verdünnter Lösungen, bei denen die Polymere sehr viel kleiner als das Kolloid sind (wie zum Beispiel in den Experimenten zur Diffusionskonstante in Kapitel 5), ist diese Näherung wahrscheinlich sehr gut.

Das Polymer spürt nur das Flussfeld an seinem Mittelpunkt: Diese Näherung ist gut, wenn das Geschwindigkeitsfeld des Lösungsmittels sich nur wenig auf der Größenskala des Polymers ändert, $|\nabla v_i| R_P \ll |v|$ ($i = x, y, z$). Dies ist umso besser erfüllt, je kleiner das Verhältnis R_P/R_K ist. Der Kolloidradius setzt die Längenskala, auf der sich das Geschwindigkeitsfeld des Lösungsmittels ändert. Je kleiner das Polymer im Vergleich zum Kolloid ist, desto geringer ist der Unterschied des Feldes an den verschiedenen Rändern des Polymers.

Hart-Kugel Wechselwirkung: Je größer die Kraft, die das Polymer gegen das Kolloid drückt, desto mehr wird das Polymer zusammengedrückt, umso schlechter ist also die Beschreibung durch eine Hart-Kugel Wechselwirkung. Je größer also das Geschwindigkeitsfeld v in der Nähe des Kolloids, desto schlechter diese Näherung.

3 Kurze Herleitung der Gleichungen

3.1 Dynamische Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel werde ich die Differentialgleichung und die Randbedingungen für die Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ für den Fall eines einzelnen Kolloids einführen. Diese lassen sich jedoch trivial auf ein System mit zwei Kolloiden übertragen, siehe Abschnitt 9.2. Für ein überdämpftes System aus paarweise wechselwirkenden Brownschen Teilchen an den Orten $\{\mathbf{r}_\ell\}_{\ell=1\dots N}$ ist die Bewegungsgleichung für Teilchen i

$$\frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial t} = \mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t) + \frac{1}{\gamma} \left[\sum_{j=1}^N \mathbf{F}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \mathbf{G}(\mathbf{r}_i) \right] + \boldsymbol{\eta}_i(t). \quad (3.1)$$

Die Geschwindigkeit des Teilchens ist ohne andere Kräfte gleich dem Strömungsfeld des Lösungsmittels $\mathbf{v}(\mathbf{r}_i, t)$. Wenn jedoch Kräfte vorhanden sind, (äußere Kraft \mathbf{G} und paarweise Wechselwirkung \mathbf{F}) so ändert sich die Geschwindigkeit proportional zur Mobilität $\frac{1}{\gamma} = \frac{D}{k_B T}$. Dabei sind Beschleunigungszeiten vernachlässigt. $\boldsymbol{\eta}_i$ ist ein stochastischer Rauschterm, der die zufälligen Stöße mit den Lösungsmittelteilchen repräsentiert. Er ist im Mittel Null und hat folgenden Korrelator:

$$\langle \eta_i^{(\alpha)}(t) \eta_j^{(\beta)}(t') \rangle = \frac{2}{\gamma} k_B T \delta(t - t') \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}. \quad (3.2)$$

$\alpha, \beta = 1, 2, 3$ sind die räumlichen Komponenten. Die zufälligen Stöße in verschiedenen Richtungen, auf verschiedene Teilchen oder zu verschiedenen Zeiten sind also unkorreliert.

Mit der Annahme, dass lokal die Paarkorrelationsfunktion durch diejenige im Gleichgewicht gegeben ist, ergibt sich die Dynamische Dichtefunktionaltheorie für die Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$, siehe zum Beispiel [6],

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\gamma} \nabla \cdot \left[\rho(\mathbf{r}, t) \nabla \frac{\delta \mathcal{F}[\rho]}{\delta \rho} \Big|_{\rho(\mathbf{r}, t)} \right]. \quad (3.3)$$

In unserem Modell wechselwirken die Polymere nicht miteinander ($\mathbf{F} = \mathbf{0}$). Außerdem schalte ich zunächst alle äußeren Kräfte aus ($\mathbf{G} = \mathbf{0}$). Dann kann ich das Funktional des idealen Gases benutzen,

$$\mathcal{F}_{\text{ideales Gas}}[\rho(\mathbf{r}, t)] = \int k_B T \rho(\mathbf{r}, t) \{ \ln [\Lambda^3 \rho(\mathbf{r}, t)] - 1 \} d^3 r. \quad (3.4)$$

Λ ist die thermische Wellenlänge. Ich erhalte folgende Differentialgleichung für $\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\nabla \cdot (\mathbf{v}\rho - D\nabla\rho) = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (3.5)$$

Diese Gleichung bedeutet, dass die Divergenz des Polymerstroms $\mathbf{j} = \mathbf{v}\rho - D\nabla\rho$ gleich minus der zeitlichen Änderung der Dichte ist. An Orten positiver Divergenz des Stromes nimmt die Dichte zeitlich ab.

Die Hart-Kugel Wechselwirkung mit dem Kolloid wird in eine Randbedingung für diese Differentialgleichung geschrieben, die dafür sorgt, dass die normale Komponente des Polymerstroms auf der Oberfläche der verbotenen Zone, der Kugeloberfläche mit $r = R_P + R_K = R$, verschwindet,

$$[\hat{e}_r \cdot (\mathbf{v}\rho - D\nabla\rho)]|_{r=R} = 0. \quad (3.6)$$

Da (3.5) eine Differentialgleichung zweiter Ordnung ist, brauche ich zur Bestimmung der Lösung noch eine zweite Randbedingung. Diese ist, dass die Dichteverteilung unendlich weit vom Kolloid entfernt gegen die Ruhedichte ρ_∞ geht,

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}, t) = \rho_\infty. \quad (3.7)$$

3.2 Dimensionslose Gleichung

Das Gleichungssystem (3.5) und (3.6) enthält als Parameter den Radius R der verbotenen Zone, die Diffusionskonstante D der Polymere und den Lösungsmittelfluss \mathbf{v} . Diese lassen sich zum dimensionslosen Strömungsfeld $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{v}R}{D}$ zusammenfassen, von dem allein die Lösung abhängt. Dies wird offensichtlich, wenn man das Gleichungssystem dimensionslos macht.

Es werden folgende Reskalierungen durchgeführt:

$$\begin{aligned} \rho &\rightarrow \rho_\infty \rho^*, \\ \mathbf{r} &\rightarrow R \mathbf{r}^*, & \nabla &\rightarrow \frac{1}{R} \nabla^*, \\ t &\rightarrow \frac{R^2}{D} t^*, & \frac{\partial}{\partial t} &\rightarrow \frac{D}{R^2} \frac{\partial}{\partial t^*}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

ρ wird also in Einheiten der Ruhedichte und \mathbf{r} in Einheiten des Radius R der verbotenen Zone gemessen. Die Zeit t wird in Einheiten von $\frac{R^2}{D}$ gemessen. Damit wird (3.5) nach Division durch ρ_∞ zu

$$\frac{1}{R} \nabla^* \cdot (\mathbf{v}\rho^* - \frac{1}{R} D \nabla^* \rho^*) = -\frac{D}{R^2} \frac{\partial \rho^*}{\partial t^*}. \quad (3.9)$$

Jetzt dividiere ich die ganze Gleichung noch durch die Diffusionskonstante D , multipliziere mit R^2 und lasse die Sternchen wieder weg. Außerdem nutze ich $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ aus, siehe (2.2),

$$\frac{R}{D} \mathbf{v} \cdot \nabla \rho - \Delta \rho = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (3.10)$$

Die Größe $\frac{\mathbf{v}R}{D}$ ist das dimensionslose Strömungsfeld \mathbf{u} :

$$\mathbf{u} = \frac{R}{D} \mathbf{v}. \quad (3.11)$$

3 Kurze Herleitung der Gleichungen

Dabei ist $u = \frac{vR}{D}$ der Betrag der dimensionslosen Geschwindigkeit des Kolloids im Ruhesystem des Lösungsmittels. Wenn die Diffusionskonstante der Polymere viel größer als vR ist ($u \ll 1$), dann relaxieren die Polymere viel schneller, als das Kolloid sie anstauen kann, der Anstau ist klein.

Die reskalierte Gleichung ist damit gegeben durch

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \rho(\mathbf{r}, t) - \Delta \rho(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (3.12)$$

Mit den beiden Randbedingungen (3.6) und (3.7) verfähre ich auf gleiche Weise,

$$\{\hat{e}_r \cdot [-\mathbf{u}\rho(\mathbf{r}, t) + \nabla \rho(\mathbf{r}, t)]\}|_{r=1} = 0, \quad (3.13)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \rho(\mathbf{r}, t) = 1. \quad (3.14)$$

Die Randbedingung (3.13) gilt nur für ein einzelnes Kolloid. Sie kann wie schon oben erwähnt trivial auf den Fall zweier Kolloide erweitert werden, siehe Abschnitt 9.2.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

Hier werde ich den Fall eines geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Polymerlösung bewegten Kolloids betrachten. In diesem Kapitel sind alle Größen dimensionslos gemäß Abschnitt 3.2. Ich werde zunächst die stationäre Lösung der Dichteverteilung bestimmen, also ist $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$. Den Einfluss des Kolloids auf das Strömungsfeld des Lösungsmittel werde ich erst in Abschnitt 4.2 berücksichtigen, zunächst werde ich diesen wie in [12] vernachlässigen. Dies ist der Grenzfall eines unendlich kleinen Kolloids oder eines siebartigen Kolloids, dessen Maschen viel größer als die Lösungsmittelteilchen und viel kleiner als die Polymere sind.

4.1 Grenzfall $R_K \rightarrow 0$

Das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{u} ist homogen,

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}) = -u \cdot \mathbf{e}_z. \quad (4.1)$$

Das Koordinatensystem ist wie in Abbildung 2.1 gewählt. Für das Strömungsfeld (4.1) und $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ reduzieren sich die Gleichungen (3.12) und (3.13) zu

$$u \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial z} + \Delta \rho(\mathbf{r}) = 0, \quad (4.2)$$

$$\left(u \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{e}}_z \rho(\mathbf{r}) + \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.3)$$

Da das System Zylindersymmetrie aufweist, ist ρ unabhängig von ϕ und diese Gleichungen lauten in Kugelkoordinaten

$$u \left(\cos \theta \frac{\partial \rho}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right) = 0, \quad (4.4)$$

$$\left(u \cos \theta \rho + \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.5)$$

Dieses Gleichungssystem ist nicht einfach analytisch zu lösen, da der Lösungsmittelfluss die Kugelsymmetrie des Kolloids bricht. Ich werde folgende Lösungsansätze machen:

1. Entwicklung um $u = 0$, mit der ich die Lösung für $u \ll 1$ bestimmen kann.
2. Entwicklung der Dichte in Kugelflächenfunktionen und numerische Lösung der daraus entstehenden Gleichungen für die Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen.
3. Lokale Lösung der Gleichung für $\theta = 0$ und $\theta = \pi$, mit der ich das Abklingverhalten der Dichte vor und hinter dem Kolloid bestimmen kann.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

4.1.1 Entwicklung um $u = 0$

Da u dimensionslos ist, werde ich die Dichte $\rho(r, \theta)$ in eine Taylorreihe um $u = 0$ entwickeln,

$$\rho(r, \theta; u) = \rho_0 + u\rho_1 + u^2\rho_2 + \dots, \quad (4.6)$$

und dabei die Koeffizienten einer Ordnung in u vergleichen.

Nullte Ordnung

In nullter Ordnung kommt nur ρ_0 in den Gleichungen vor:

$$\Delta\rho_0 = 0, \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{\partial\rho_0}{\partial r} \right|_{r=1} = 0. \quad (4.8)$$

Dieses System hat nur eine Konstante als Lösung, also die Dichte der Polymere im Ruhezustand. Da in Gleichung (3.12) die Dichte in Einheiten der Dichte im Ruhezustand geschrieben ist, ist $\rho_0 = 1$.

Erste Ordnung

Nun werden die Koeffizienten der Ordnung u^1 betrachtet. Der Term über der geschweiften Klammer ist Null, da ρ_0 weder von r noch von θ abhängt,

$$\underbrace{\left(\cos\theta \frac{\partial\rho_0}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r} \frac{\partial\rho_0}{\partial\theta} \right)}_{=0} + \Delta\rho_1 = 0, \quad (4.9)$$

$$\left(\cos\theta \rho_0 + \frac{\partial\rho_1}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.10)$$

Ich muss also die Laplace-Gleichung für ρ_1 lösen. Ein vollständiger Satz von Eigenfunktionen sind die Legendre-Polynome $P_l(\cos\theta)$. Die allgemeine Lösung lautet

$$\rho_1(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left(C_l^1 r^l + C_l^2 r^{-l-1} \right) P_l(\cos\theta). \quad (4.11)$$

Da aber die ρ_i (außer ρ_0) für $r \rightarrow \infty$ gegen Null gehen müssen, sind alle C_l^1 gleich Null. Aus Gleichung (4.10) geht hervor, dass ρ_1 proportional zu $\cos\theta = P_1(\cos\theta)$ sein muss, und da die $P_l(\cos\theta)$ orthogonal in $\cos\theta \in [-1, 1]$ sind, ist nur C_1^2 ungleich Null. Mit $\rho_0 = 1$ ergibt sich

$$\rho_1(r, \theta) = \frac{1}{2r^2} \cos\theta. \quad (4.12)$$

Zweite Ordnung

Die Koeffizienten der Ordnung u^2 sind

$$\begin{aligned} & \left(\cos \theta \frac{\partial \rho_1}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \rho_1}{\partial \theta} \right) + \Delta \rho_2 \\ & = -\frac{1}{r^3} P_2(\cos \theta) + \Delta \rho_2 = 0, \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\left(\cos \theta \rho_1 + \frac{\partial \rho_2}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.14)$$

Die homogene Lösung der Gleichung (4.13) ist wieder von der Form (4.11). Die spezielle Lösung ist

$$\rho_2^s = -\frac{1}{6r} P_2(\cos \theta). \quad (4.15)$$

Mit der Rekursionsformel (4.22) für $\cos \theta P_1(\cos \theta)$ ist aus der Randbedingung (4.14) ersichtlich, dass ρ_2 nur P_2 und P_0 enthält, da ρ_1 nur P_1 enthält. Es ergibt sich ρ_2 zu

$$\rho_2(r, \theta) = \frac{1}{6r} + \left(\frac{1}{6r^3} - \frac{1}{6r} \right) P_2(\cos \theta). \quad (4.16)$$

Dritte Ordnung, Abbruch der Entwicklung

In Ordnung u^3 sind die Gleichungen:

$$\begin{aligned} & \left(\cos \theta \frac{\partial \rho_2}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial \rho_2}{\partial \theta} \right) + \Delta \rho_3 \\ & = \left(\frac{3}{10r^2} - \frac{1}{2r^4} \right) P_3(\cos \theta) - \frac{3}{10r^2} P_1(\cos \theta) + \Delta \rho_3 = 0, \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\left(\cos \theta \rho_2 + \frac{\partial \rho_3}{\partial r} \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.18)$$

Die spezielle Lösung von Gleichung (4.17) ist

$$\rho_3^s = \left(\frac{1}{40} - \frac{1}{20r^2} \right) P_3(\cos \theta) - \frac{3}{20} P_1(\cos \theta). \quad (4.19)$$

ρ_3^s erfüllt die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ nicht. Der konstante Term in (4.19) kann auch nicht mit homogenen Lösungen annulliert werden, da diese für zum Beispiel P_3 von der Form $c_1 r^3 + c_2 r^{-4}$ sind, also keinen konstanten Term enthalten. $\rho_4^s(r)$ enthält Terme $\propto r^1$, $\rho_5^s(r)$ Terme $\propto r^2$ usw. Deshalb werde ich die Entwicklung hier abbrechen.

Wie später noch ersichtlich wird, ist die Funktion $\rho - 1$ bei $\theta = 0$ proportional zu e^{-ur} . Bei Entwicklung dieses Faktors um $u = 0$ treten nur positive Potenzen von r auf, die Reihe erfüllt auch nie die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$, obwohl die Funktion e^{-ur} dies tut. Die Funktion e^{-ur} hat eine wesentliche Singularität bei $r \rightarrow \infty$. Die Funktion $e^{-u/\zeta}$ mit $\zeta = \frac{1}{r}$ ist aufgrund dieser wesentlichen Singularität um $\zeta = 0$ nicht entwickelbar.

Man könnte die Entwicklung also fortführen mit dem Ziel, eine Lösung für kleine Abstände r zu bekommen. Da aber jetzt positive Potenzen von r auftauchen, gibt es

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

keinen Grund mehr, die positiven Potenzen der homogenen Lösungen zu ignorieren. Es gibt also immer zwei mögliche homogene Lösungen, weshalb die eine Randbedingung bei $r = 1$ nicht ausreicht, um die Lösung eindeutig zu bestimmen.

Für $u \ll 1$ ist die erste Ordnung dieser Entwicklung jedoch zumindest in der Nähe des Kolloids eine gute Approximation, wie ich in Abschnitt 4.1.4 durch Vergleich mit numerischen Ergebnissen zeigen werde.

4.1.2 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

Da das System Zylindersymmetrie aufweist, also $\rho(r, \theta, \phi) = \rho(r, \theta)$ gilt, reduzieren sich die Kugelflächenfunktionen auf die Legendre-Polynome:

$$\rho(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(r) P_l(\cos \theta). \quad (4.20)$$

Eine solche Entwicklung ist sinnvoll, da die Legendre-Polynome vollständig und orthogonal auf dem betrachteten Intervall $\cos \theta \in [-1, 1]$ sind.

Gleichung (4.20) setze ich nun in die Differentialgleichung (4.4) ein, wobei ich folgende Rekursionsformeln benutze, die zum Beispiel in [5] nachgeschlagen werden können:

$$\sin \theta \frac{\partial P_l(\cos \theta)}{\partial \theta} = l [\cos \theta P_l(\cos \theta) - P_{l-1}(\cos \theta)], \quad (4.21)$$

$$\cos \theta P_l(\cos \theta) = \frac{(l+1)P_{l+1}(\cos \theta) + lP_{l-1}(\cos \theta)}{2l+1}, \quad (4.22)$$

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) P_l(\cos \theta) = -l(l+1)P_l(\cos \theta). \quad (4.23)$$

(4.4) wird also zu

$$\sum_{l=0}^{\infty} \left\{ u \left[A_l' \frac{(l+1)P_l + lP_{l-1}}{2l+1} - \frac{l}{r} A_l \left(\frac{(l+1)P_{l+1} + lP_{l-1}}{2l+1} - P_{l-1} \right) \right] + A_l'' P_l + \frac{2}{r} A_l' P_l - \frac{l(l+1)}{r^2} A_l P_l \right\} = 0. \quad (4.24)$$

Aufgrund der Orthogonalität der Legendre-Polynome kann die Summe in einen Satz von Gleichungen umgeschrieben werden, von denen jede nur das Polynom einer Ordnung l enthält. Zum Beispiel wird der Term $\frac{l}{r} A_l P_{l-1}$ in die Gleichung der Ordnung $l-1$ eingeordnet, in der Gleichung der Ordnung l kommt derselbe Term aus der Ordnung $l+1$ und lautet dort $\frac{l+1}{r} A_{l+1} P_l$. Die l -te Gleichung ist gegeben durch

$$\begin{aligned} & u \left\{ \frac{l}{2l-1} A_{l-1}' + \frac{l+1}{2l+3} A_{l+1}' \right. \\ & \left. + \frac{1}{r} \left[-\frac{l(l-1)}{2l-1} A_{l-1} + \left(l+1 - \frac{(l+1)^2}{2l+3} \right) A_{l+1} \right] \right\} \\ & + A_l'' + \frac{2}{r} A_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} A_l = 0. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Auf gleiche Weise lässt sich die Randbedingung bei $r = 1$ in einen Satz von Randbedingungen umschreiben, die l -te Gleichung lautet

$$\left[u \left(\frac{l}{2l-1} A_{l-1} + \frac{l+1}{2l+3} A_{l+1} \right) + A_l' \right] \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.26)$$

Für $r \rightarrow \infty$ müssen alle $A_l(r)$ außer $A_0(r)$ gegen Null gehen. Da in den Gleichungen A_l mit A_{l+1} und A_{l-1} gekoppelt ist, ist das System nur numerisch lösbar, wenn die Reihe bei einem bestimmten $l = N$ abgebrochen wird. Zu beachten ist hierbei, dass in den beiden Gleichungen mit $l = N$ die Glieder A_{l+1} weggelassen werden. Es ergeben sich auf diese Weise $N + 1$ Gleichungen für $N + 1$ Koeffizienten.

4.1.3 Numerische Lösung des Gleichungssystems

Das Gleichungssystem (4.25), (4.26) habe ich mithilfe des Programmes AUTO 2000 numerisch gelöst. Das Programm beginnt bei der Lösung für $u = 0$ ($\rho = \rho_\infty$) und verfolgt die Lösung als Funktion des Parameters u .

Da numerisch nur endliche Intervalle betrachtet werden können, habe ich die Intervallgröße $100R$ gewählt, das heißt, bei $r = 101$ wurde die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ eingesetzt.

Bis zu welcher Ordnung N muss man in der Entwicklung der Dichte gehen, um verlässliche Ergebnisse zu bekommen? Es zeigt sich, dass die Ordnung N größer als u sein muss. Dies ist in Abschnitt 4.1.5 anhand der Dichte direkt vor dem Kolloid diskutiert. Für die folgenden Plots wurde N stets ausreichend groß gewählt.

4.1.4 Test der Entwicklung um $u = 0$

Die erste Ordnung der Entwicklung um $u = 0$ werde ich in Kapitel 5 für die Berechnung der Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung benutzen. Deshalb teste ich ihre Gültigkeit für $u \ll 1$. Schreibt man die Entwicklung (4.6) als Summe von Legendre-Polynomen, erhält man als Koeffizienten:

$$A_l(r) = \delta_{l,0} + u \frac{1}{2r^2} \delta_{l,1} + \mathcal{O}(u^2). \quad (4.27)$$

In Abbildung 4.1 ist ersichtlich, dass für $u \ll 1$ der Koeffizient $A_1(r)$ dominiert. Die nicht geplotteten $A_l(r)$ mit $l > 2$ sind ebenfalls vernachlässigbar klein. Auch der funktionale Verlauf von $A_1(r)$ ist gut durch (4.27) gegeben. Für größere Geschwindigkeiten stimmt dies natürlich nicht. Die Entwicklung ist also gut für $u \ll 1$.

4.1.5 Diskussion der Ergebnisse

Konturplot

Abbildung 4.2 zeigt einen Konturplot der Dichteverteilung für $u = 10$. Die Dichte ist maximal direkt vor und minimal direkt hinter dem Kolloid.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

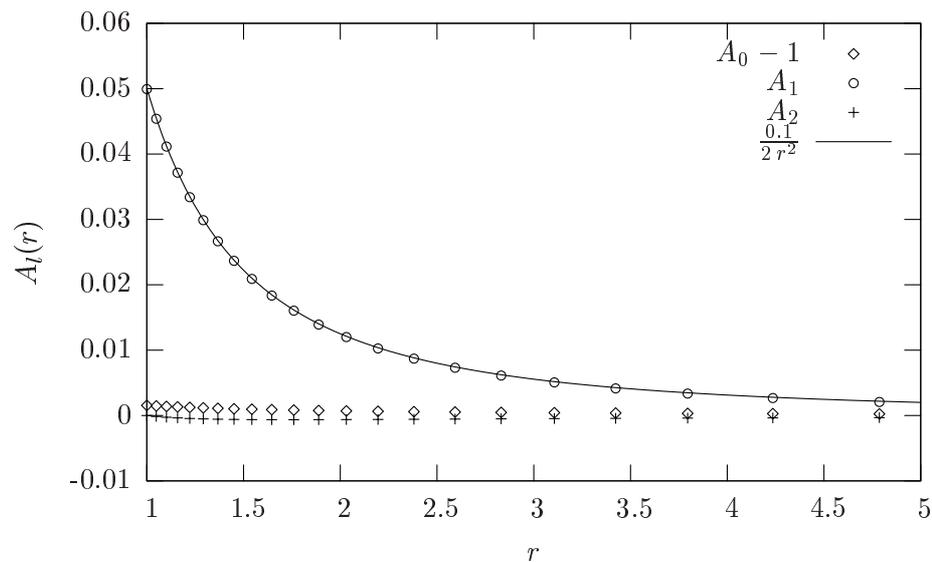


Abbildung 4.1: Numerische Ergebnisse für die Entwicklungskoeffizienten von ρ für $u = 0.1$ verglichen mit (4.27).

Dichte am Staupunkt als Funktion von u

Abbildung 4.3 zeigt die Dichte am Staupunkt ($r = 1, \theta = 0$). Sie ist nahezu linear in u . Ich habe die numerischen Lösungen mit verschiedenen N sowie die analytische Näherung aus Abschnitt 4.1.6 aufgetragen. Die Kurven weichen bei ungefähr $u = N$ von der analytischen Näherung ab. Für $u > N$ sind die Lösungen also ungenau. Interessant ist noch, dass die Kurven mit ungeradem N nach oben abweichen, die mit geradem N nach unten.

Dichte vor dem Kolloid als Funktion von r

Abbildung 4.4 zeigt die Dichte vor dem Kolloid als Funktion von r . Mit steigendem u steigt die Kontaktdichte, die Dichte fällt aber auch schneller mit r ab. In Abschnitt 4.1.6 wird gezeigt, dass die Dichte vor dem Kolloid mit e^{-ur}/r^2 abfällt.

Dichte direkt hinter dem Kolloid als Funktion von u

Die Dichte direkt hinter dem Kolloid ($r = 1, \theta = \pi$) ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Die analytische Näherung aus Abschnitt 4.1.6 sowie die Entwicklung um $u = 0$ in Abschnitt 4.1.1 sind nur für kleine u gut. Die Dichte direkt hinter dem Kolloid geht für $u \rightarrow \infty$ gegen Null.

Dichte hinter dem Kolloid als Funktion von r

Abbildung 4.6 zeigt die Dichte hinter dem Kolloid. Die einzelnen Kurven schneiden sich nicht und fallen algebraisch ab, siehe Abschnitt 4.1.6.

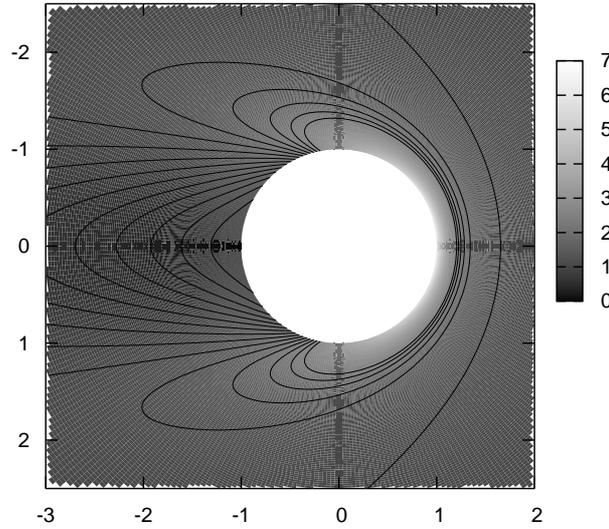


Abbildung 4.2: Konturplot der Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$. Das Kolloid wird von links nach rechts mit Geschwindigkeit $u = 10$ bewegt. Die Konturlinien gehen von 0.1 bis 1.5 mit Schrittweite 0.1. Die weiße Kreisfläche ist die verbotene Zone.

Dichte an der Seite des Kolloids als Funktion von r

Abbildung 4.7 zeigt die Dichte an der Seite des Kolloids. Die Ableitung $\frac{\partial \rho}{\partial r}$ bei $r = 1$ ist Null, wie von der Randbedingung gefordert. Alle Kurven haben deshalb Wendepunkte. Der Abstand der Wendepunkte vom Mittelpunkt des Kolloids kann aus den Minima der Ableitungen der A_l bestimmt werden, die auch von AUTO 2000 ausgegeben werden. Abbildung 4.8 zeigt einen Plot des Abstands des Wendepunkte als Funktion von u . Für $u \rightarrow \infty$ scheint der Wendepunkt gegen $r = 1$ zu gehen, also unendlich nahe an die verbotene Zone heran. Für $u \rightarrow 0$ konvergiert er gegen $r = \sqrt{2}$. Mit der zweiten Ordnung der Entwicklung in u (die erste Ordnung verschwindet bei $\theta = \pi/2$) ergibt sich für $u \rightarrow 0$

$$\begin{aligned} \rho(r, \theta = \pi/2) &= 1 + u^2 \left[\frac{1}{6r} + \left(\frac{1}{6r^3} - \frac{1}{6r} \right) P_2(\cos \pi/2) \right] \\ &= 1 + u^2 \left(\frac{3}{12r} - \frac{1}{12r^3} \right). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Daraus ergibt sich die Position des Wendepunktes,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \rho(r, \theta = \pi/2)}{\partial r^2} &= u^2 \left(\frac{1}{2r^3} - \frac{1}{r^5} \right), \\ r_W &= \sqrt{2}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Dies stimmt gut mit Abbildung 4.8 überein.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

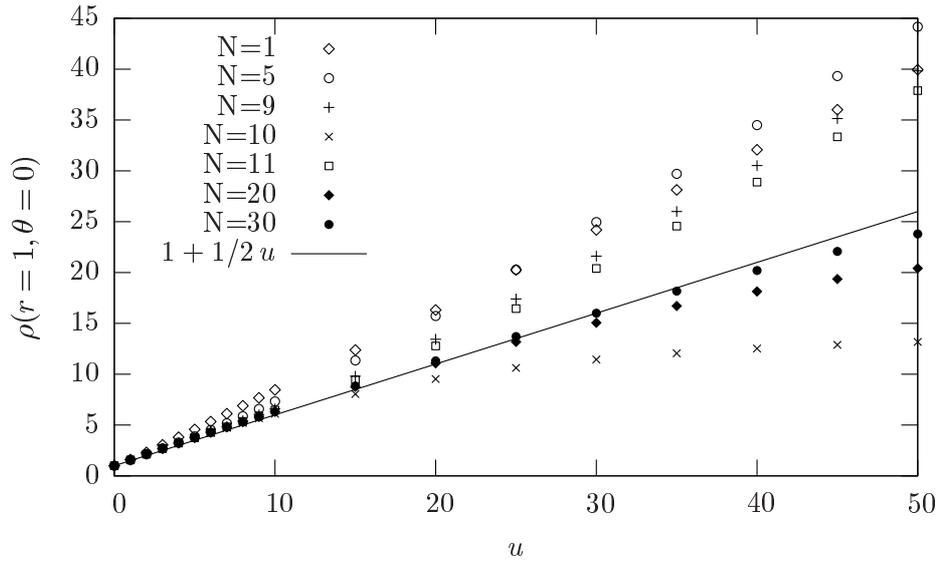


Abbildung 4.3: Polymerdichte am Staupunkt ($r = 1$, $\theta = 0$) als Funktion von u . Die durchgezogene Linie ist die analytische Näherung aus Abschnitt 4.1.6.

Kontaktdichte bei $r = 1$ als Funktion von θ

Abbildung 4.9 zeigt die Kontaktdichte als Funktion von θ . Interessant ist der Winkel θ_s , bei dem $\rho(r = 1, \theta)$ die Gerade $\rho = 1$ schneidet. Wenn die Geschwindigkeit u gegen Null geht, geht θ_s gegen $\pi/2$, siehe die erste Ordnung in u in (4.12). Für ansteigendes u wird θ_s zunächst größer als $\pi/2$, erreicht diesen Wert aber wieder für $u \rightarrow \infty$. Im Extremfall $u = \infty$, der $D = 0$ entspricht, sieht die Dichteverteilung wie in Abbildung 4.11 aus. Dort ist $\theta_s = \pi/2$. Die Polymere diffundieren gar nicht mehr. Die Dichte am Staupunkt ist unendlich groß. Alle Polymere, die sich in der Bahn des Kolloids befinden, werden zur Seite gedrängt auf einen unendlich dünnen Bereich. Deshalb ist die Dichte dort ebenfalls unendlich. Das Integral von $\rho - 1$ über diesen Bereich sollte aber endlich sein. Die Anzahl der Polymere, die vor dem Polymer angestaut werden, ist ebenfalls endlich. Dies ist in Abschnitt 4.1.6 diskutiert.

Abbildung 4.10 zeigt den Winkel, bei dem die Polymerdichte gleich der Ruhedichte ist. Man sieht die oben beschriebene Entwicklung, wobei der Limes für $u \rightarrow \infty$ sehr langsam erreicht wird.

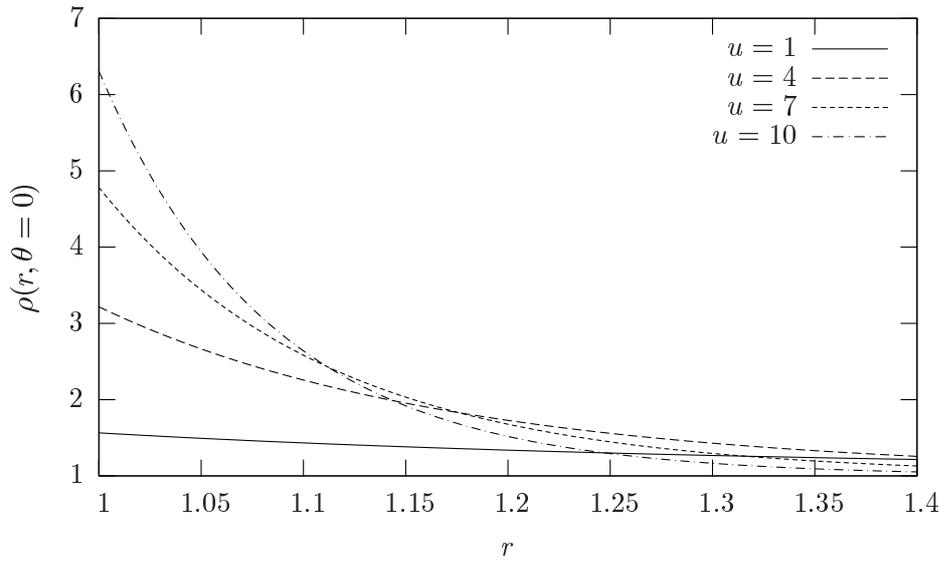


Abbildung 4.4: Polymerdichte vor dem Kolloid als Funktion des Abstands.

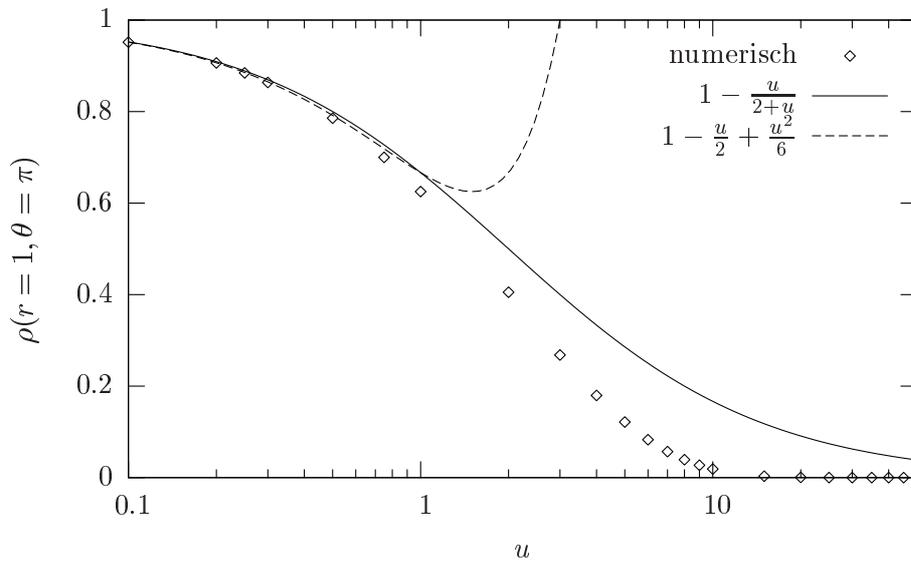


Abbildung 4.5: Polymerdichte direkt hinter dem Kolloid als Funktion von u . Die u -Achse ist logarithmisch. Die durchgezogene Linie kommt aus der analytischen Näherung in Abschnitt 4.1.6, die gestrichelte Linie kommt aus der Entwicklung um $u = 0$ in Abschnitt 4.1.1.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

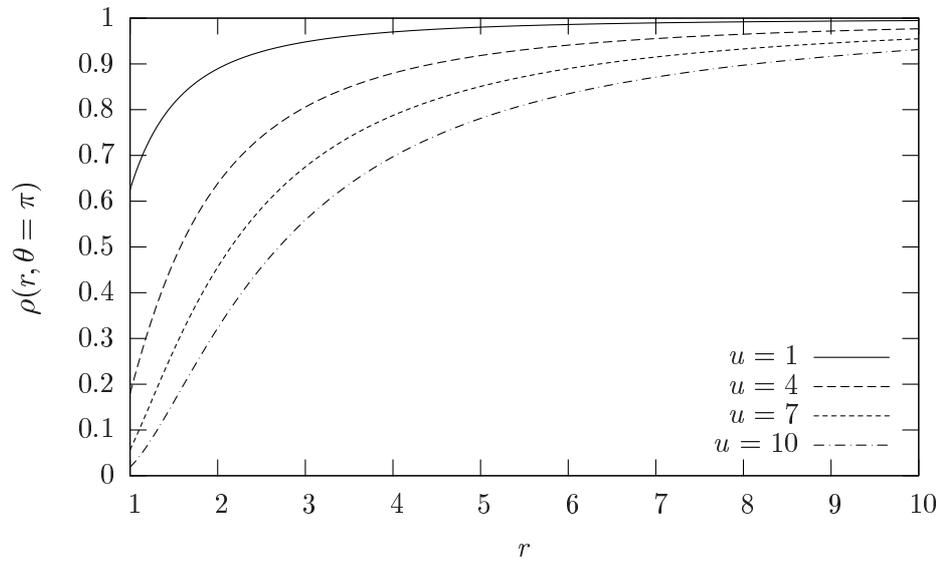


Abbildung 4.6: Polymerdichte hinter dem Kolloid als Funktion des Abstands.

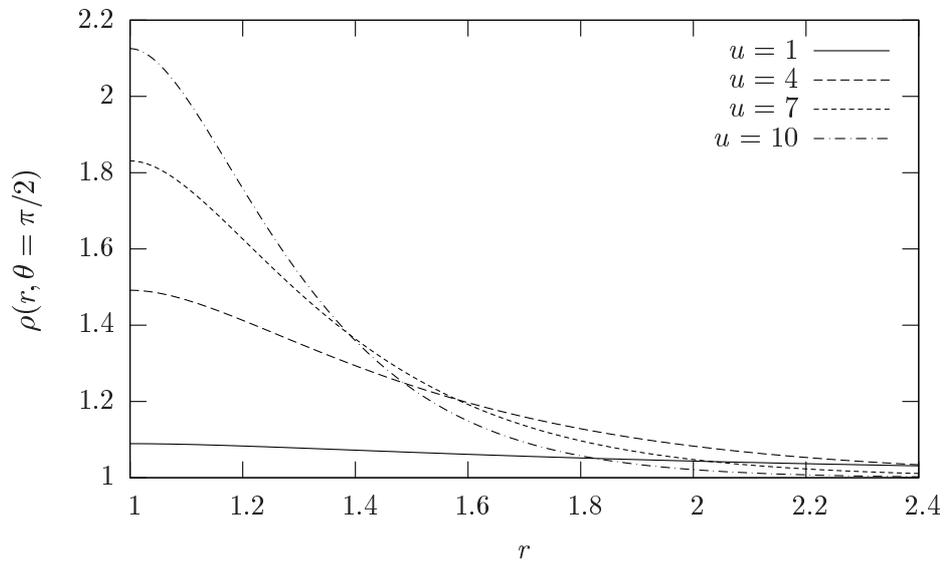


Abbildung 4.7: Polymerdichte an der Seite des Kolloid als Funktion des Abstands.

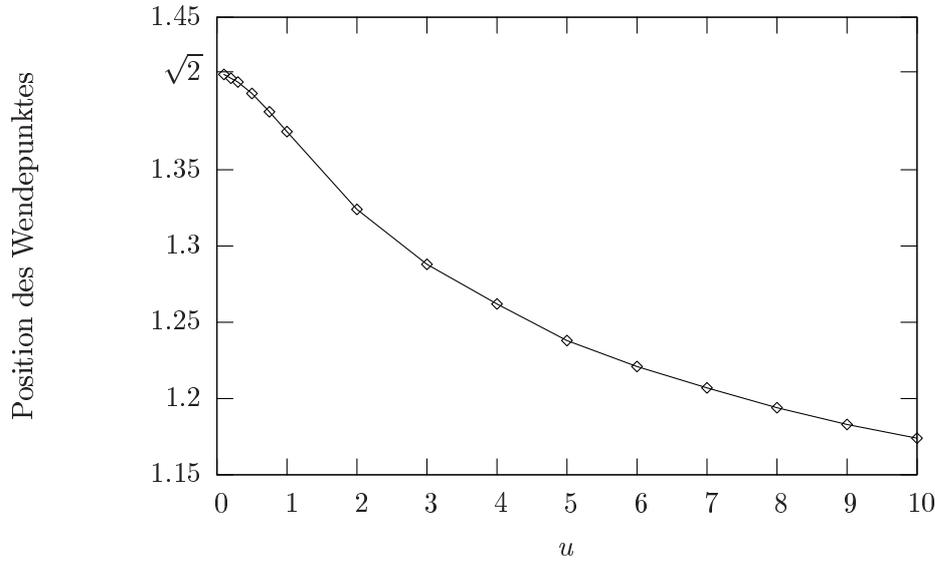


Abbildung 4.8: Position des Wendepunktes als Funktion von u .

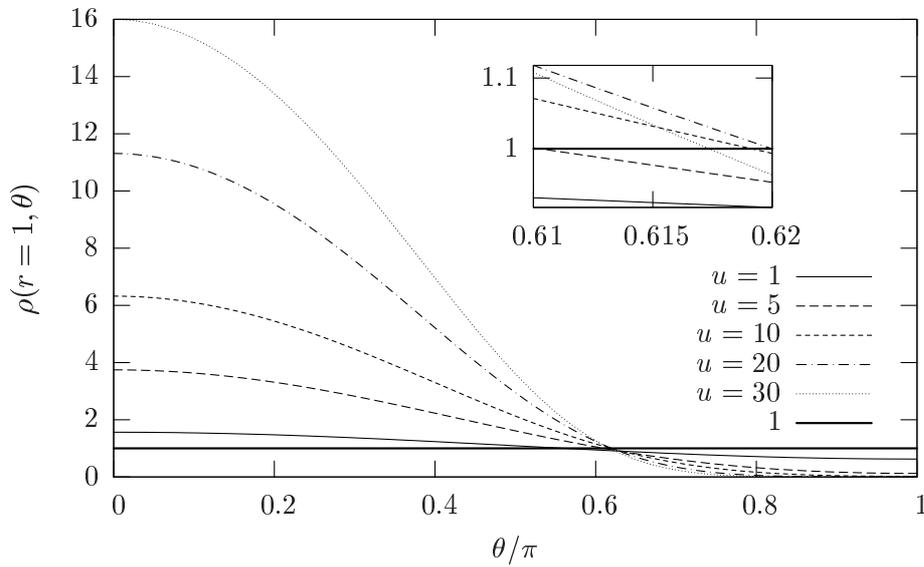


Abbildung 4.9: Kontaktdichte ($r = 1$) als Funktion von θ . In dem kleinen Ausschnitt ist der Bereich der Schnittpunkte mit $\rho = 1$ vergrößert dargestellt. Der Schnittwinkel für $u = 30$ ist kleiner als der für $u = 20$.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

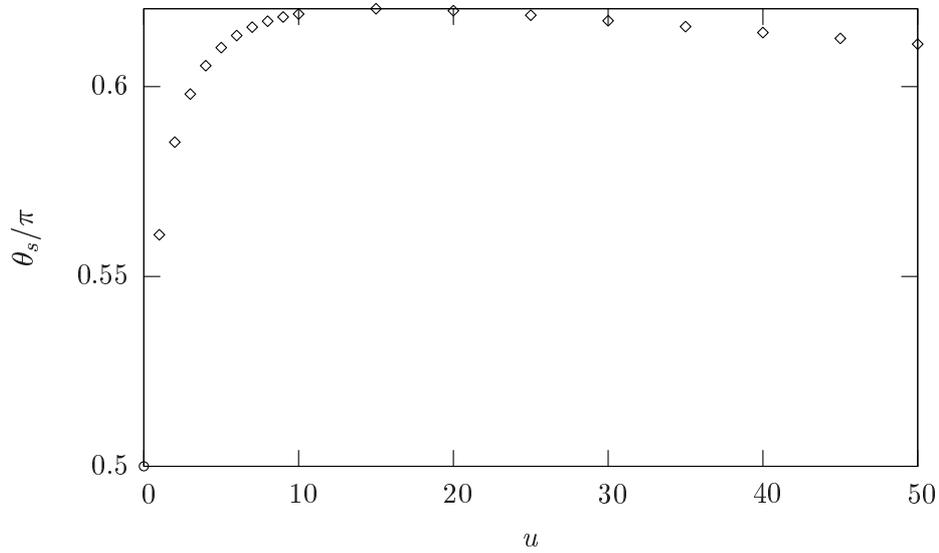


Abbildung 4.10: Schnittwinkel der Kontaktdichte mit $\rho = 1$. Der Punkt bei $u = 0$ (Kreis) stammt aus der Entwicklung um $u = 0$.

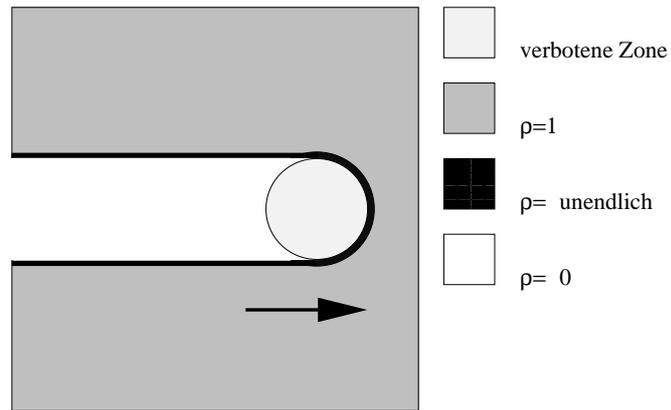


Abbildung 4.11: Skizze der Dichteverteilung im Fall $u = \infty$, $D = 0$.

4.1.6 Lokale analytische Lösung

Die Gleichung (3.12) kann für $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = -u \hat{e}_z$ in Zylinderkoordinaten z, R, ϕ separiert werden. In diesem Abschnitt steht R stets für die radiale Koordinate in Zylinderkoordinaten, nicht wie sonst für den Radius der verbotenen Zone,

$$u \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \rho}{\partial R} \right) = 0. \quad (4.30)$$

Mit dem Separationsansatz $\rho(z, R) = \Phi(z) \Psi(R)$ wird (4.30) zu

$$\underbrace{u \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2}}_{=\lambda} + \underbrace{\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} \right)}_{=-\lambda} = 0. \quad (4.31)$$

Der linke Term hängt nicht von R , der rechte nicht von z ab und man schreibt

$$u \frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} + \frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} = \lambda \Phi(z), \quad (4.32)$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(R \frac{\partial \Psi(R)}{\partial R} \right) = -\lambda \Psi(R). \quad (4.33)$$

Gleichung (4.33) hat dabei nur für $\lambda > 0$ Lösungen, die weder für $R \rightarrow 0$ noch für $R \rightarrow \infty$ divergieren. Die einzige Lösung, die beide Bedingungen erfüllt, ist die Besselfunktion erster Art,

$$\Psi(R) = J_0(\sqrt{\lambda} R). \quad (4.34)$$

Sie geht gegen Null für $R \rightarrow \infty$ und gegen 1 für $R \rightarrow 0$. Gleichung (4.32) hat die Lösungen

$$\Phi(z) = c_1(\lambda) e^{-\frac{u-\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}z} + c_2(\lambda) e^{-\frac{u+\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}z}. \quad (4.35)$$

Für $z \rightarrow \infty$ muss $c_2(\lambda) = 0$ und für $z \rightarrow -\infty$ muss $c_1(\lambda) = 0$ sein. Die allgemeine Lösung ist eine Superposition aller möglichen Lösungen. Da die Funktionen (4.34) und (4.35) für große Abstände gegen Null gehen, muss ich die Ruhedichte noch addieren,

$$\rho(z > 0, R) = 1 + \int_0^\infty d\lambda c_1(\lambda) e^{-\frac{u-\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}z} J_0(\sqrt{\lambda} R), \quad (4.36)$$

$$\rho(z < 0, R) = 1 + \int_0^\infty d\lambda c_2(\lambda) e^{-\frac{u+\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}z} J_0(\sqrt{\lambda} R). \quad (4.37)$$

Ein äquivalentes Ergebnis wurde in [12] mithilfe einer Hankel-Transformation hergeleitet.

Die Wahl des Übergangs zwischen den beiden Lösungen (hier bei $z = 0$ gewählt) ist beliebig. Ich sehe keine Bedingung für seine Position. Der Grund ist, dass die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ nicht separierbar ist.

Die Aufgabe besteht nun darin, die Funktionen $c_1(\lambda)$ und $c_2(\lambda)$ mit Hilfe der Randbedingung bei $z^2 + R^2 = 1$ zu bestimmen. Diese Randbedingung ist jedoch in Zylinderkoordinaten ebenfalls nicht separierbar. Deshalb ist dies nur für $R = 0$ mithilfe einer Entwicklung in λ gelungen.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

Näherungslösung für $\rho(z > 1, R = 0)$

Für $R = 0$ wird die Randbedingung (4.5) zu

$$\left(u\rho + \frac{\partial\rho}{\partial z} \right) \Big|_{z=1} = 0. \quad (4.38)$$

Mit der Lösung (4.36) und $J_0(0) = 1$ wird diese Randbedingung zu

$$u + \int_0^\infty d\lambda c_1(\lambda) e^{\frac{-u - \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2}} \left(\frac{-u - \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2} + u \right) = 0. \quad (4.39)$$

Da der Integrand mit λ exponentiell abnimmt, nehme ich an, dass hauptsächlich kleine Werte von λ zum Integral beitragen und mache folgende Entwicklungen:

$$e^{\frac{-u - \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2}} = e^{-u - \frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2)}, \quad (4.40)$$

$$\frac{-u - \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2} + u = -\frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2), \quad (4.41)$$

$$c_1(\lambda) = a \frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.42)$$

Dass c_1 keinen konstanten Term hat, kann ich nicht von vornherein begründen. Das Ergebnis mit einem konstanten Term stimmt aber mit meinen anderen Ergebnissen nicht überein. Ein konstanter Term in c_1 würde eine $\frac{1}{z}$ -Abhängigkeit der Dichte für $u \ll 1$ ergeben. Dies ist aber im Widerspruch zu den numerischen Ergebnissen sowie der Entwicklung um $u = 0$. Dies gilt ebenfalls für $z < -1$ weiter unten.

Wenn ich diese Entwicklungen einsetze, kann ich a berechnen,

$$\int_0^\infty d\lambda e^{-u - \frac{\lambda}{u}} a \frac{\lambda^2}{u^2} \stackrel{!}{=} u,$$

$$2u e^{-u} a = u,$$

$$a = \frac{1}{2} e^u, \quad (4.43)$$

$$c_1(\lambda) = \frac{1}{2} e^u \frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.44)$$

Damit kann ich in dieser Näherung die Dichte $\rho(z > 1, R = 0)$ bestimmen:

$$\begin{aligned} \rho(z > 1, R = 0) &= 1 + \frac{1}{2} e^u \int_0^\infty d\lambda e^{(-u - \frac{\lambda}{u})z} \frac{\lambda}{u} \\ &= 1 + \frac{u}{2} e^{u-uz} \frac{1}{z^2}. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Die Dichte am Staupunkt ($z = 1, R = 0$) nimmt in dieser Näherung proportional zu u zu. Dies ist in Abbildung 4.3 zusammen mit numerischen Ergebnissen aufgetragen. $\rho(z > 1, R = 0)$ nimmt wie e^{-uz}/z^2 mit dem Abstand ab.

Da dieser Abfall nicht rein exponentiell ist, kann keine Abfalllänge im typischen Sinne angegeben werden. Man kann jedoch trotzdem den Abstand ξ_{vorne} von der Kugel, bei dem der Dichteüberschuss $(\rho - 1)$ auf $1/e$ des Kontaktwertes abgefallen ist, berechnen,

$$\begin{aligned} \frac{\rho(1,0)}{\rho[(\xi_{\text{vorne}} + 1),0]} &= e, \\ e^{-u} &= e^{1-u(\xi_{\text{vorne}}+1)} \frac{1}{(\xi_{\text{vorne}} + 1)^2}, \\ -u &= 1 - u(\xi_{\text{vorne}} + 1) - 2 \ln(\xi_{\text{vorne}} + 1). \end{aligned}$$

Da $\xi_{\text{vorne}} \rightarrow 0$ für $u \rightarrow \infty$, schreibe ich $\ln(1 + \xi_{\text{vorne}}) \approx \xi_{\text{vorne}}$ und erhalte

$$\begin{aligned} -u &= 1 - u(\xi_{\text{vorne}} + 1) - 2\xi_{\text{vorne}}, \\ \xi_{\text{vorne}} &= \frac{1}{2 + u}. \end{aligned} \quad (4.46)$$

Näherungslösung für $\rho(z < -1, R = 0)$

Für die Dichte hinter dem Kolloid kann in gleicher Weise eine Näherungslösung erstellt werden. Dabei benutze ich (4.37) mit $R = 0$, die Randbedingung lautet nun

$$\begin{aligned} &\left(-u\rho - \frac{\partial\rho}{\partial z}\right)\Big|_{z=-1} \\ &= -u + \int_0^\infty d\lambda c_2(\lambda) e^{\frac{+u-\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}} \left(-\frac{-u + \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2} - u\right) = 0. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Ich werde wie in Abschnitt 4.1.6 alle Funktionen in λ entwickeln,

$$e^{\frac{+u-\sqrt{u^2+4\lambda}}{2}} = e^{-\frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2)}, \quad (4.48)$$

$$-\frac{-u + \sqrt{u^2 + 4\lambda}}{2} - u = -\left(u + \frac{\lambda}{u}\right) + \mathcal{O}(\lambda^2), \quad (4.49)$$

$$c_2(\lambda) = b \frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.50)$$

Mit demselben Argument wie vorher muss der konstante Term in c_2 verschwinden. b ergibt sich aus

$$\begin{aligned} \int_0^\infty d\lambda e^{-\frac{\lambda}{u}} \left(u + \frac{\lambda}{u}\right) b \frac{\lambda}{u} &\stackrel{!}{=} -u, \\ b u (u + 2) &= -u, \\ b &= -\frac{1}{2 + u}, \end{aligned} \quad (4.51)$$

$$c_2(\lambda) = -\frac{1}{2 + u} \frac{\lambda}{u} + \mathcal{O}(\lambda^2). \quad (4.52)$$

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

Die Dichte hinter dem Kolloid ist damit gegeben durch

$$\begin{aligned}\rho(z < -1, R = 0) &= 1 - \frac{1}{2+u} \int_0^\infty d\lambda e^{-\frac{\lambda}{u}z} \frac{\lambda}{u} \\ &= 1 - \frac{u}{2+u} \frac{1}{z^2}.\end{aligned}\quad (4.53)$$

Diese Funktion bei $z = -1$ ist in Abbildung 4.5 mit dem numerischen Ergebnis aufgetragen.

Gültigkeitsbereiche der Näherungen

Die Lösungen (4.45) und (4.53) sind in erster Ordnung in u gleich der jeweiligen Lösung der Entwicklung um $u = 0$ aus (4.12),

$$\rho(z > 1, R = 0) = 1 + \frac{u}{2z^2} e^{u-uz} = 1 + \frac{u}{2z^2} + \mathcal{O}(u^2), \quad (4.54)$$

$$\rho(z < -1, R = 0) = 1 - \frac{u}{2+u} \frac{1}{z^2} = 1 - \frac{u}{2z^2} + \mathcal{O}(u^2). \quad (4.55)$$

Für $u \rightarrow 0$ sind diese Lösungen also gültig. Die Lösung (4.45) für die Dichte vor dem Kolloid ist ebenfalls im Grenzfall $u \rightarrow \infty$ gültig. Um dies zu prüfen, setzte ich sie in die Differentialgleichung (4.30) ein,

$$u \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} = e^{u-uz} \left[u^3 \left(\frac{1}{2z^2} - \frac{1}{2z^2} \right) + \frac{u^2}{z^3} + \frac{3u}{z^4} \right]. \quad (4.56)$$

Der Term in Ordnung u^3 auf der rechten Seite verschwindet. Der Ausdruck (4.45) löst also die Differentialgleichung im Grenzfall $u \rightarrow \infty$. Die Randbedingung (4.38) wird von (4.45) für alle u erfüllt,

$$\left(u \rho + \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \Big|_{z=1} = u + \frac{1}{2} u^2 - \frac{1}{2} u^2 - u = 0. \quad (4.57)$$

Die Lösung (4.45) ist also ebenfalls im Grenzfall $u \rightarrow \infty$ gültig.

Die Lösung (4.53) gilt jedoch nur im Grenzfall $u \rightarrow 0$. Für größere u werden Terme höherer Ordnung in $c_2(\lambda)$ relevant. Ein Term λ^n in $c_2(\lambda)$ ergibt die Potenzen z^{-n-1} in ρ , in erster Ordnung also z^{-2} . Allerdings kann ich in höherer Ordnung die einzelnen Koeffizienten nicht mehr bestimmen. Für größere u kann ich eine Laurentreihe in r gut an die Funktion $\rho(z < -1, R = 0)$ anfitzen, siehe Abbildung 4.14.

Anzahl angestauter Polymere für $u \rightarrow \infty$

Die Anzahl überschüssiger Polymere in der Nähe des Kolloids berechnet man mit folgendem Integral:

$$\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\theta_1} \sin \theta d\theta \int_1^\infty r^2 dr (\rho - 1). \quad (4.58)$$

Der Winkel θ_1 gibt an, über welchen Bereich die Polymere gezählt werden. Möchte man die Anzahl der Polymere berechnen, die vor dem Kolloid angestaut werden, so ist $\theta_1 = \pi/2$. Für die Mittelung des Polymerüberschusses über die gesamte Umgebung des Kolloids würde man $\theta_1 = \pi$ wählen. Letzteres Integral ist in Abschnitt 4.2.4 über den Polymer-Transport berechnet. Ob das Integral (4.58) für beliebiges $\theta_1 < \pi/2$ im Grenzfall $u \rightarrow \infty$ divergiert, kann mit der Lösung (4.45) abgeschätzt werden. Die Polymerdichte ist bei $\theta = 0$ am größten, deshalb ist das Integral über r bei $\theta = 0$ in (4.58) am meisten gefährdet bezüglich einer möglichen Divergenz für $u \rightarrow \infty$. Bei $\theta = 0$ sind die Koordinaten z und r identisch, deshalb ersetze ich z in (4.45) durch r . Damit ist dieses Integral gegeben durch

$$\int_1^{\infty} r^2 dr [\rho(r, \theta = 0) - 1] = \int_1^{\infty} dr \frac{u}{2} e^{u-ur} = \frac{1}{2}. \quad (4.59)$$

Es ist stets endlich. Deshalb kann man davon ausgehen, dass die Anzahl angestauter Polymere endlich ist für $u \rightarrow \infty$. Dies ist schon bemerkenswert, da der stationäre Zustand erst nach unendlich langer Zeit eintritt. Man könnte auf die Idee kommen, dass ein Kolloid, das unendlich lang mit unendlicher Geschwindigkeit bewegt wurde auch unendlich viele Polymere vor sich angestaut hat. Dies ist aber nicht der Fall. Die obigen Argumente gelten nicht für die Lösung aus der Entwicklung um $u = 0$, da diese mit $1/r^2$ zu langsam abfällt. Das in Abschnitt 4.2.4 numerisch berechnete Integral mit $\theta_1 = \pi$ ist stets von $\mathcal{O}(1)$.

4.1.7 Vergleich der analytischen und numerischen Lösungen

Hier werde ich in den analytischen Lösungen (4.45) und (4.53) z durch r ersetzen.

Dichte am Staupunkt als Funktion von u

Aus der analytischen Näherung in Abschnitt 4.1.6 ergab sich die Dichte am Staupunkt zu

$$\rho(r = 1, \theta = 0) = 1 + \frac{u}{2}. \quad (4.60)$$

Dieses Ergebnis ergab sich auch aus der ersten Ordnung der Entwicklung um $u = 0$ in (4.12). In Abbildung 4.3 ist (4.60) mit den numerischen Lösungen aufgetragen. Man sieht, dass die Näherung im gesamten Bereich von u gut mit den numerischen Werten übereinstimmt.

Dichte vor dem Kolloid als Funktion von r

Die analytische Näherung aus Abschnitt 4.1.6, $\rho(r, \theta = 0) = 1 + \frac{u}{2r^2} \exp(u - ur)$, stimmt gut mit den numerischen Ergebnissen überein, siehe Abbildung 4.12.

Dichte direkt hinter dem Kolloid als Funktion von u

Hier ergab sich aus der analytischen Näherung in Abschnitt 4.1.6

$$\rho(r = 1, \theta = \pi) = 1 - \frac{u}{2 + u}. \quad (4.61)$$

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

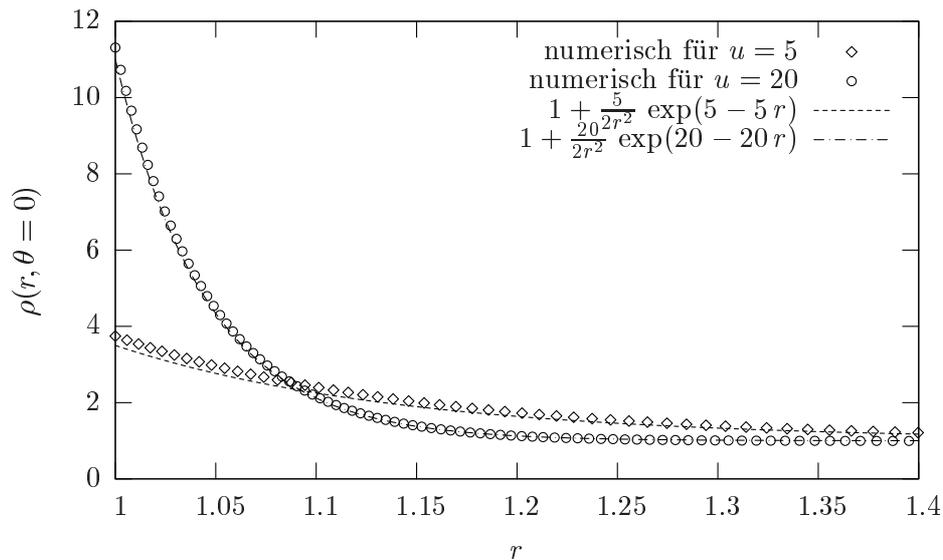


Abbildung 4.12: Vergleich der Dichte vor dem Kolloid als Funktion des Abstands in der analytischen Näherung (Linien) und aus der numerischen Lösung (Symbole).

In Abbildung 4.5 ist (4.61) zusammen mit der Lösung aus der Entwicklung um $u = 0$ aufgetragen. Man sieht, dass beide Näherungen nur für $u \ll 1$ gut sind.

Dichte hinter dem Kolloid als Funktion von r

Die Lösung $\rho(r, \pi) = 1 - \frac{u}{(2+u)r^2}$ aus Abschnitt 4.1.6 gilt nur für kleine Geschwindigkeiten, siehe Abbildung 4.13. Für größere Geschwindigkeiten und kleine r lässt sich eine Laurentreihe, die mit $1/r^2$ beginnt, gut anfitzen. Allerdings gibt die Reihe das Verhalten für $r \rightarrow \infty$ nicht korrekt wieder. Bei einem Fit mit einer bei $1/r$ beginnenden Reihe hätte der $1/r$ -Term einen sehr kleinen Koeffizienten 0.1. Ein $1/r$ Term würde aus einem konstanten Term von $c_2(\lambda)$ in Abschnitt 4.1.6 kommen. Dies stützt die Annahme, dass $c_2(\lambda)$ keinen konstanten Term hat. Siehe Abbildung 4.14.

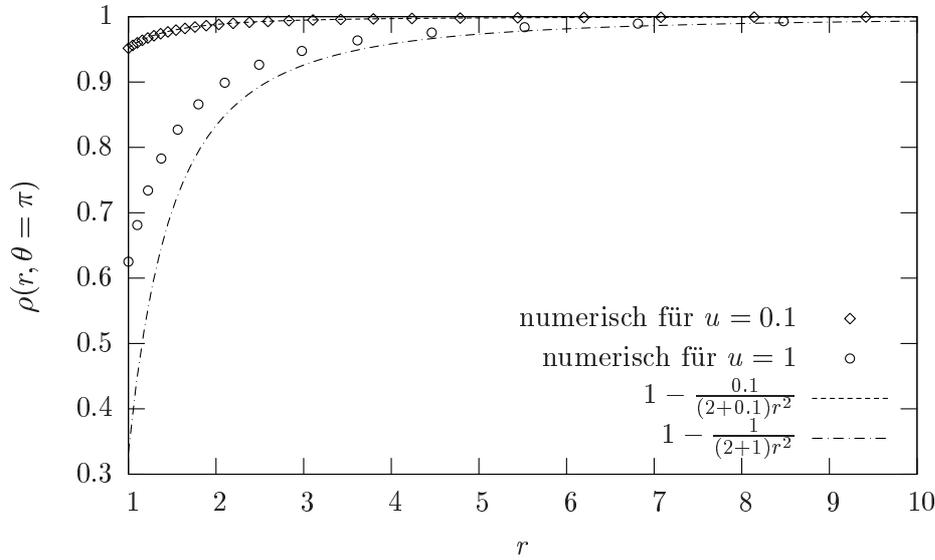


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen der Dichte hinter dem Kolloid als Funktion des Abstands in der analytischen Näherung (Linien) und aus der numerischen Lösung (Symbole).

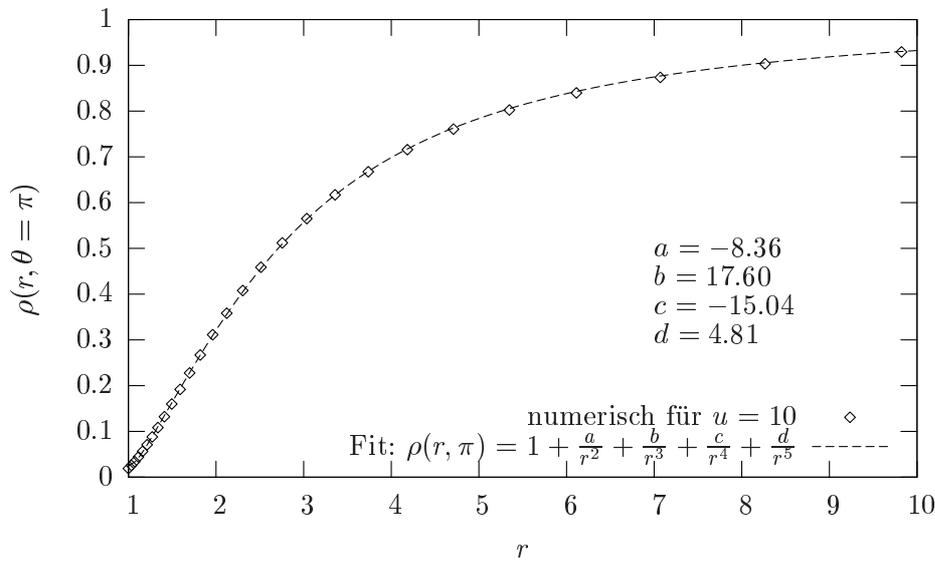


Abbildung 4.14: Dichte hinter dem Kolloid als Funktion des Abstands. Der Fit der Laurentreihe passt sehr gut.

4.2 Endlicher Kolloidradius R_K

Das im vorigen Abschnitt verwendete Strömungsfeld

$$\mathbf{u} = -u \hat{e}_z = -u \cos \theta \hat{e}_r + u \sin \theta \hat{e}_\theta \quad (4.62)$$

entspricht einem unendlich kleinen Kolloid. Das Feld um ein Kolloid mit endlichem Radius R_K ist gegeben durch [2]

$$\begin{aligned} u_r(r, \theta) &= -u \cos \theta \left(1 - \frac{3R_K}{2r} + \frac{R_K^3}{2r^3} \right), \\ u_\theta(r, \theta) &= u \sin \theta \left(1 - \frac{3R_K}{4r} - \frac{R_K^3}{4r^3} \right). \end{aligned} \quad (4.63)$$

Für $r \rightarrow \infty$ gehen die beiden Strömungsfelder (4.62) und (4.63) ineinander über. Da Längen in Einheiten des Radius $R = R_K + R_P$ der verbotenen Zone gemessen werden, bewegt sich das dimensionslose R_K zwischen Null und Eins.

4.2.1 Entwicklung um $u = 0$

Genau wie in Abschnitt 4.1.1 entwickle ich die Dichteverteilung um $u = 0$. In dieser Entwicklung kann man den Trend der Abhängigkeit der Lösung von R_K sehen,

$$\rho(r, \theta; u) = \rho_0 + u \rho_1(r, \theta) + \mathcal{O}(u^2). \quad (4.64)$$

Die nullte Ordnung ist genau wie vorher konstant gleich $\rho_0 = 1$. Die erste Ordnung ergibt sich aus

$$\underbrace{-\mathbf{u} \cdot \nabla \rho_0}_{=0} + u \Delta \rho_1 = 0. \quad (4.65)$$

ρ_1 ist also wieder Lösung der Laplace-Gleichung,

$$\rho_1(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (C_l^1 r^l + C_l^2 r^{-l-1}) P_l(\cos \theta). \quad (4.66)$$

Die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ ist nur erfüllt, wenn alle $C_l^1 = 0$ sind. Die Randbedingung bei $r = 1$ lautet

$$\left(-u_r \rho_0 + u \frac{\partial}{\partial r} \rho_1 \right) \Big|_{r=1} = 0, \quad (4.67)$$

$$\left[\cos \theta \left(1 - \frac{3}{2} R_K + \frac{1}{2} R_K^3 \right) \rho_0 + \frac{\partial}{\partial r} \rho_1 \right] \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.68)$$

Die Randbedingung wird also nur für $\rho_1 \propto \cos \theta = P_1(\cos \theta)$ erfüllt. Damit bleibt nur der Koeffizient C_1^2 übrig, den ich mithilfe von (4.68) bestimmen kann,

$$C_1^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{3}{2} R_K + \frac{1}{2} R_K^3 \right). \quad (4.69)$$

Die Polymerdichte ist demnach gegeben durch

$$\rho(r, \theta) = 1 + u \frac{1}{2r^2} \left(1 - \frac{3}{2} R_K + \frac{1}{2} R_K^3 \right) \cos \theta + \mathcal{O}(u^2). \quad (4.70)$$

Damit ist für $u \ll 1$ die angestaute Dichte proportional zu $u_r(r = 1, \theta = 0)$, der Strömungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels am Staupunkt.

4.2.2 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

Wird (4.63) in Gleichung (3.12) eingesetzt und diese wie oben in $N + 1$ Gleichungen umgeschrieben, so erhält man für die Gleichung mit Index l :

$$\begin{aligned} & u \left\{ \left[1 - \frac{3 R_K}{2r} + \frac{R_K^3}{2r^3} \right] \left[\frac{l}{2l-1} A'_{l-1} + \frac{l+1}{2l+3} A'_{l+1} \right] \right. \\ & \left. + \frac{1}{r} \left[1 - \frac{3 R_K}{4r} - \frac{R_K^3}{4r^3} \right] \left[-\frac{l(l-1)}{2l-1} A_{l-1} + \left(l+1 - \frac{(l+1)^2}{2l+3} \right) A_{l+1} \right] \right\} \\ & + A_l'' + \frac{2}{r} A_l' - \frac{l(l+1)}{r^2} A_l = 0. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Für die Randbedingung (3.13) ergibt sich

$$\left[u \left(1 - \frac{3 R_K}{2} + \frac{R_K^3}{2} \right) \left(\frac{l}{2l-1} A_{l-1} + \frac{l+1}{2l+3} A_{l+1} \right) + A_l' \right] \Big|_{r=1} = 0. \quad (4.72)$$

Das Gleichungssystem (4.71), (4.72) habe ich wieder mit AUTO 2000 gelöst.

4.2.3 Diskussion der Abhängigkeit der Dichte von R_K

Der Dichteanstau ist maximal für den Fall $R_K = 0$ (siehe voriger Abschnitt) und minimal für $R_K = 1$. Im letzteren Fall sind die Polymere unendlich klein, verhalten sich also genauso wie die Wassermoleküle und werden deshalb nicht angestaut, $\rho(\mathbf{r}; R_P = 0) = 1$. Da in diesem Fall $\mathbf{u}(r = 1) = \mathbf{0}$ ist, wird die Randbedingung (3.13) von $\rho = 1$ erfüllt. In den Abbildungen 4.15 und 4.16 ist die Dichte am Staupunkt als Funktion von R_K für $u = 1$ beziehungsweise $u = 10$ aufgetragen. Man sieht, dass bereits für ein System, in dem die Polymere gleich groß wie das Kolloid sind ($R_K = \frac{1}{2}$), der Anstau nur noch etwa 30 % des Wertes für das ungestörte Strömungsfeld beträgt. Die Hydrodynamik ist für reale Systeme also sehr wichtig.

4.2.4 Polymer-Transport des Kolloids

Eine interessante Frage ist, wie viele Polymere vom Kolloid im stationären Zustand mitgezogen werden. Dazu wird der Polymerfluss durch eine zur Bewegungsrichtung des Kolloids senkrechte Wand betrachtet. Die Wand ruht dabei im Ruhesystem des Lösungsmittels bei $z' = 0$ in der $x'y'$ -Ebene. Dabei bedeuten die l , dass es sich um Koordinaten im Ruhesystem des Lösungsmittels handelt.

Im Ruhesystem des Kolloids ist im stationären Zustand die Polymerdichte $\rho(\mathbf{r})$ zeitlich konstant. In diesem System ist der Polymerstrom \mathbf{j} divergenzfrei. Daraus folgt, dass

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

der Polymerfluss durch alle Ebenen senkrecht zu \hat{e}_z gleich ist. Der Betrag dieser Größe kann aus dem Polymerstrom $\lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -u \hat{e}_z$ für große Abstände bestimmt werden,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy \mathbf{j}(x, y, z) \cdot \hat{e}_z = - \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy u. \quad (4.73)$$

Im Ruhesystem des Lösungsmittels und der Wand ist der rechte Integrand in (4.73) gerade Null. Ohne ein sich bewegendes Kolloid wäre der Polymerfluss durch alle Ebenen senkrecht zu \hat{e}_z Null. In diesem System gibt es aber noch eine weitere Komponente des Flusses: Die sich bewegende Dichtefunktion $\rho(\mathbf{r}')$. Der Fluss durch die Wand ist also gegeben durch $[\rho(\text{Wand}; t) - 1]$ mal der Relativgeschwindigkeit u der beiden Systeme,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' \mathbf{j}(\text{Wand}; t) \cdot \hat{e}_z = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \int_{-\infty}^{\infty} dy' [\rho(\text{Wand}; t) - 1] u. \quad (4.74)$$

Die z -Koordinate der Wand im Ruhesystem des Kolloids ist dabei $z = -ut$. Die Anzahl der Polymere, die durch die Wand fließen, ist also gegeben durch

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy [\rho(x, y, -ut) - 1] u. \quad (4.75)$$

mit $-ut = z$, $dt = -dz/u$ ergibt sich

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy [\rho(x, y, z) - 1]. \quad (4.76)$$

Φ ist also die Anzahl der Polymere, die vom Kolloid mitgezogen werden. Da ich mit AUTO 2000 nur Integrale außerhalb der verbotenen Zone berechnen kann, schreibe ich das Integral in (4.76) in ein Integral über die verbotene Zone und ein Integral über den äußeren Bereich um. Das Integral über die verbotene Zone ist gleich $-\frac{4\pi}{3}$, da der Integrand in diesem Bereich gleich -1 ist,

$$\Phi = -\frac{4\pi}{3} + \int_1^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi [\rho(r, \theta) - 1]. \quad (4.77)$$

In Abbildung 4.17 habe ich das Ergebnis (4.76) mit einem Gedankenexperiment veranschaulicht.

Zur Berechnung des Integrals in (4.77) benutze ich

$$\int_0^{\pi} d\theta P_l(\cos \theta) P_m(\cos \theta) \sin \theta = \delta_{lm} \frac{2}{2l+1}, \quad (4.78)$$

die Integration über θ stanzt also den Koeffizienten A_0 aus der Entwicklung heraus, alle anderen Beiträge sind Null,

$$\Phi = -\frac{4\pi}{3} + 4\pi \int_1^{\infty} r^2 dr (A_0 - 1). \quad (4.79)$$

Dieses Integral habe ich mit AUTO 2000 berechnet. Anhand eines logarithmischen Plots habe ich überprüft, dass $A_0(r) - 1$ für große u exponentiell mit r abfällt, das Integral also endlich ist. Für die Lösung aus der Entwicklung um $u = 0$ gilt das nicht. In Abbildung 4.18 ist Φ für zwei Werte von R_K in Abhängigkeit von u aufgetragen. Für $R_K = 0.5$ ist Φ negativ, für $R_K \rightarrow 1$ geht Φ gegen $-\frac{4\pi}{3}$. Wie kann das Kolloid eine negative Anzahl von Polymeren transportieren? Dazu betrachte ich ein Kolloid, das durch reines Wasser gezogen wird. Wenn das Kolloid sich von links nach rechts bewegt, bewegen sich die Wassermoleküle effektiv von rechts nach links, da sie vom Kolloid verdrängt werden. So ist das auch mit den Polymeren für den Fall $\Phi < 0$. Sie bewegen sich effektiv entgegengesetzt zum Kolloid, weil sie von diesem verdrängt werden.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

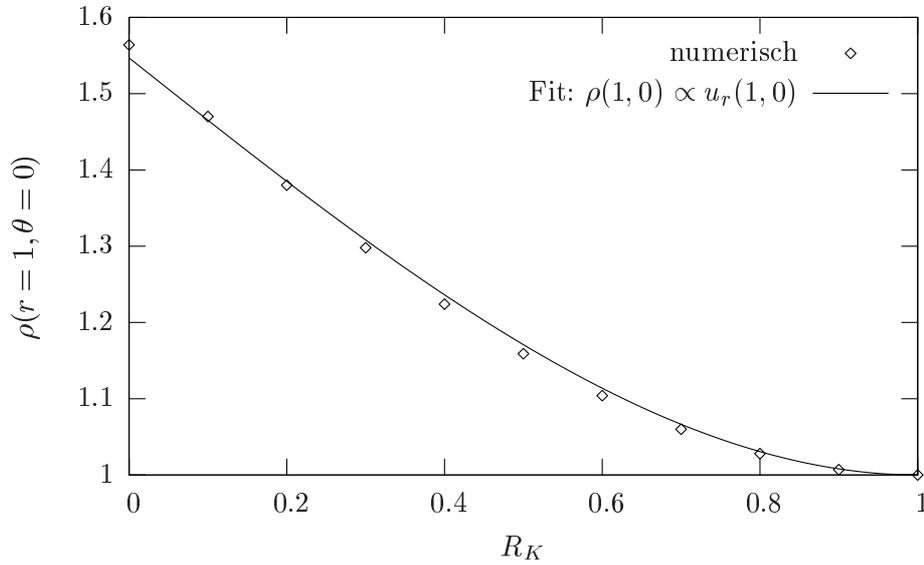


Abbildung 4.15: $\rho(1,0)$ für $u = 1$ in Abhängigkeit von R_K . Der Fit zeigt, dass $\rho(1,0)$ nahezu proportional zur r -Komponente des Strömungsfeldes am Stau-punkt ist. $u_r(1,0) = -u(1 - \frac{3}{2}R_K + \frac{1}{2}R_K^3)$, siehe (4.63).

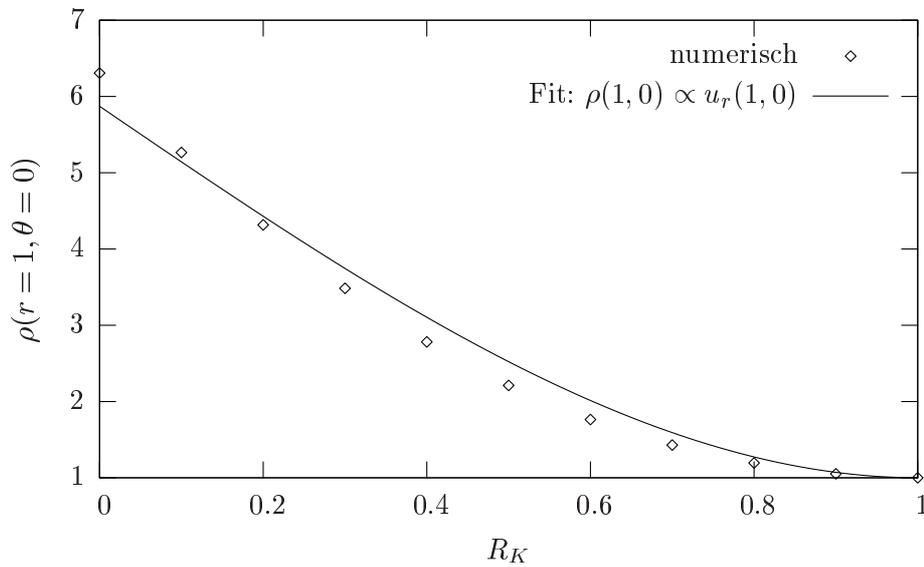


Abbildung 4.16: $\rho(1,0)$ für $u = 10$ in Abhängigkeit von R_K . Die Punkte liegen nicht mehr so gut auf dem Fit von $u_r(1,0)$.

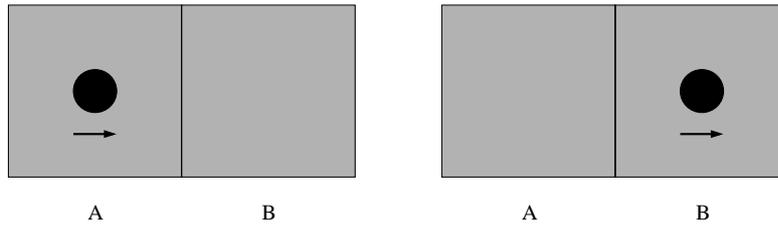


Abbildung 4.17: Gedankenexperiment: Die Regionen A und B seien viel größer als der Kolloidradius, so dass an den Rändern die Dichte gleich der Ruhedichte ist. Das Kolloid bewegt sich von Region A nach Region B. Im linken Fall ist das Integral $\int dV(\rho - 1)$ identisch Null, da $\rho = 1$ in B gilt. Im rechten Fall ist das Integral \int_B gleich der Anzahl Φ der Polymere, die das Kolloid von A nach B transportiert hat.

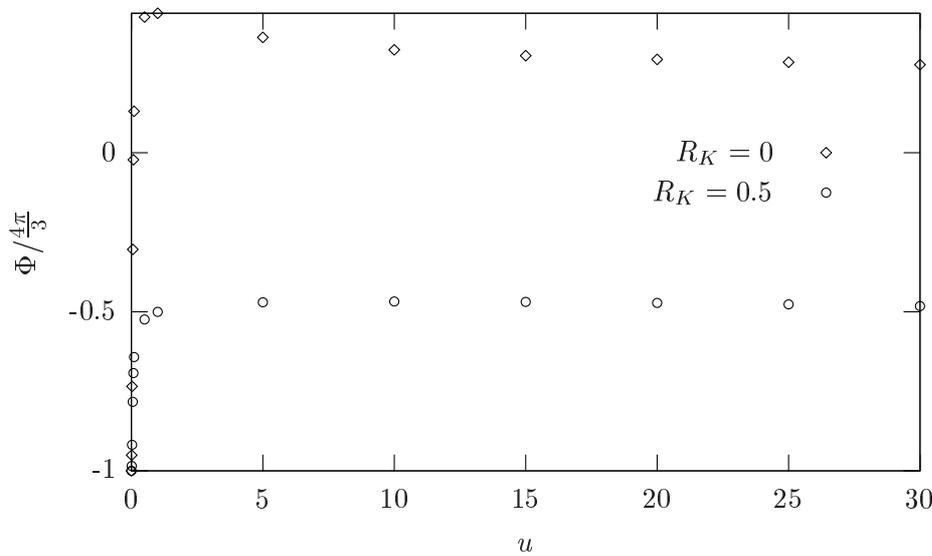


Abbildung 4.18: Anzahl der vom Kolloid mitgezogenen Polymere. Für $u \rightarrow 0$ fällt $A_0 - 1$ langsam ab, das Integral in (4.77) hängt deshalb von der Systemgröße ab. Je größer das System, desto schärfer die Kante.

4.3 Reibungskraft

Ein Kolloid, das mit Geschwindigkeit u durch eine Flüssigkeit der Viskosität η bewegt wird, erfährt die Stokes-Reibung

$$F_S = 6 \pi R_K \eta u. \quad (4.80)$$

Sind in der Flüssigkeit Polymere gelöst, so erhöht sich die Reibungskraft. Den Anteil der Reibungskraft, der durch den inhomogenen Partialdruck der Polymere hinzukommt, möchte ich in diesem Abschnitt berechnen. Ob die erhöhte makroskopische Viskosität der Polymerlösung in unserem Modell berücksichtigt werden sollte, ist in Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

4.3.1 Kraftanteil durch Polymere

In unserem Modell (Abschnitt 2) wechselwirken die Polymere durch eine Hartkugel-Wechselwirkung mit dem Kolloid. Die einzige Kraft, die die Polymere auf das Kolloid ausüben können, kommt also aus dem inhomogenen Partialdruck der Polymere auf der Oberfläche der verbotenen Zone ($r = 1$). Grund für den inhomogenen Partialdruck ist der Anstau von Polymeren vor dem Kolloid. In unserem Modell werden die Polymere als ideales Gas betrachtet und ich kann den Partialdruck mithilfe der Zustandsgleichung bestimmen,

$$P V = N k_B T. \quad (4.81)$$

Mit

$$\frac{N}{V} = \rho(\mathbf{r}) \quad (4.82)$$

folgt

$$P(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) k_B T. \quad (4.83)$$

Dabei sind N und V auf ein infinitesimal kleines Volumen am Ort \mathbf{r} bezogen. Die Kraft auf ein Flächenelement $d\mathbf{A}$ auf der Kugeloberfläche $r = 1$ ist damit

$$d\mathbf{F}(1, \theta) = -P(1, \theta) d\mathbf{A}(1, \theta). \quad (4.84)$$

Das Minuszeichen kommt daher, dass $d\mathbf{A}$ nach außen gerichtet ist. Der dimensionslose Druck wird in Einheiten von $\rho_\infty k_B T$ und die dimensionslose Kraft in Einheiten von $R^2 \rho_\infty k_B T$ gemessen. Aufgrund der ϕ -Symmetrie der Dichteverteilung ρ gibt es nur eine Nettokraft in z -Richtung. Diese ist das Integral über die Kugeloberfläche von $d\mathbf{F} \cdot \hat{e}_z$,

$$F_z = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \rho(1, \theta) \underbrace{\cos \theta}_{\hat{e}_r \cdot \hat{e}_z}. \quad (4.85)$$

Da ich $\rho(\mathbf{r})$ als Reihe in Legendre-Polynomen geschrieben habe,

$$\rho(r, \theta) = \sum_{l=0}^N A_l(r) P_l(\cos \theta), \quad (4.86)$$

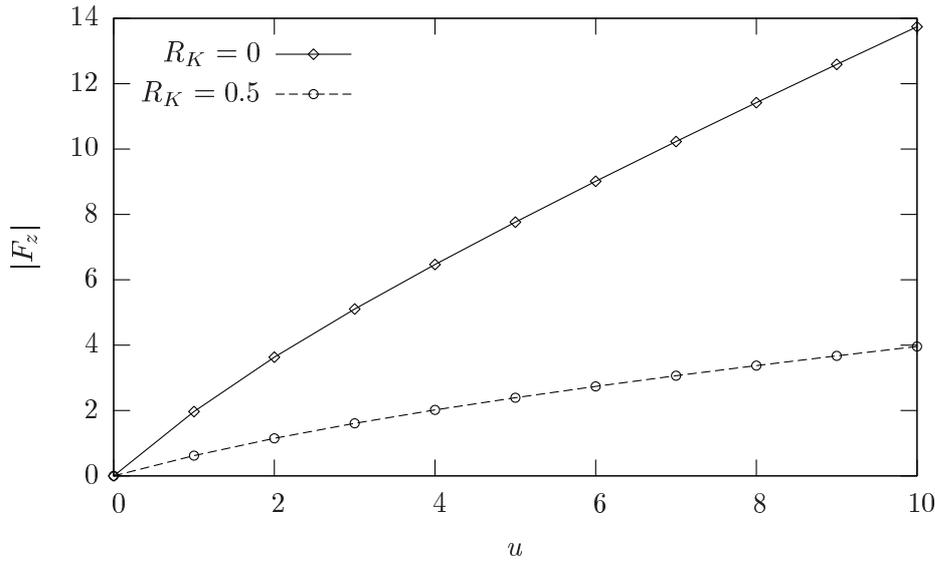


Abbildung 4.19: Reibungskraft auf das Kolloid durch inhomogenen Partialdruck der Polymere.

und für die Legendre-Polynome die Orthogonalitätsrelation (4.78) gilt, sticht das Integral (4.85) nur den Koeffizient von P_1 aus der Summe heraus, alle anderen Beiträge sind Null. Die Kraft auf das Kolloid ist also gegeben durch

$$F_z = -\frac{4\pi}{3} A_1(1). \quad (4.87)$$

Sie ist negativ. Ein Kolloid, das in \hat{e}_z -Richtung bewegt wird, erfährt erwartungsgemäß eine Kraft in $-\hat{e}_z$ -Richtung. Die Kraft F_z ist in Abbildung 4.19 für zwei Werte von R_K in Abhängigkeit von u aufgetragen. Wie die Stokes-Kraft ist sie nahezu linear in der Geschwindigkeit.

4.3.2 Abhängigkeit der Reibungskraft von R_K

Die Reibungskraft des Kolloids nimmt ebenfalls mit wachsendem R_K ab. Die funktionale Abhängigkeit ist dabei ähnlich derjenigen des Anstaus. Mit Gleichung 4.70 ist $A_1(1)$ in erster Ordnung in u

$$A_1(1) = \frac{1}{2} u \left(1 - \frac{3}{2} R_K + \frac{1}{2} R_K^3 \right) + \mathcal{O}(u^2). \quad (4.88)$$

In erster Ordnung in u ist $A_1(1)$ und damit F_z also proportional zu $u_r(1, 0)$, der Strömungsgeschwindigkeit am Staupunkt. In Abbildung 4.20 ist zu sehen, dass diese Abhängigkeit von R_K auch für $u = 10$ noch gut gilt, wobei dort $\alpha A_1(1)$ aus (4.88) angefügt wurde ($\alpha = 0.64$), da der Betrag der Kraft aus (4.88) für diese Geschwindigkeit nicht mehr stimmt. Das Resultat (4.88) werde ich in Abschnitt 5 zur Berechnung der Diffusionskonstanten eines Kolloids in einer Polymerlösung benutzen.

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

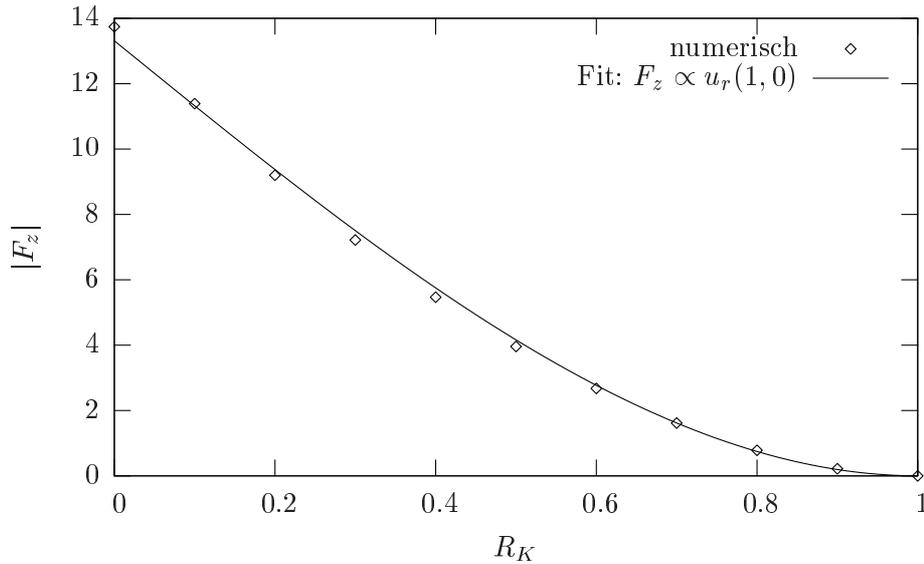


Abbildung 4.20: Reibungskraft in Abhängigkeit von R_K für $u = 10$. Sie ist in guter Näherung proportional zur Strömungsgeschwindigkeit am Staupunkt, $u_r(1,0) = -u \left(1 - \frac{3}{2}R_K + \frac{1}{2}R_K^3\right)$.

4.3.3 Gesamtkraft

Die Kraft auf ein Kolloid, das durch eine Polymerlösung bewegt wird, setzt sich in unserem Modell zusammen aus der Stokes-Kraft des Lösungsmittels und der oben berechneten Kraft F_P durch inhomogenen Partialdruck der Polymere,

$$F = F_S + F_P. \quad (4.89)$$

Die makroskopische Viskosität der Polymerlösung ist größer als diejenige des reinen Lösungsmittels. Die Frage ist, ob in (4.89) die Stokes-Kraft F_S mit der Viskosität des reinen Lösungsmittels oder mit der erhöhten Viskosität (F_S^P) der Polymerlösung benutzt werden soll. Ein mikroskopisches Modell, das Wechselwirkungen der Polymere und die Rückkopplung der Polymere auf das Strömungsfeld des Lösungsmittels berücksichtigt, sollte meiner Meinung nach die erhöhte Viskosität der Polymerlösung schon enthalten. In unserem Modell werden diese jedoch vernachlässigt. Für stark verdünnte Lösungen sind die Wechselwirkungen der Polymere untereinander wahrscheinlich wenig relevant, die Rückkopplung der Polymere auf das Strömungsfeld könnte in diesem Fall über die Benutzung der makroskopischen Viskosität in F_S^P effektiv berücksichtigt werden. Ob dies sinnvoll ist oder nicht, kann meiner Meinung nach nur durch den Vergleich mit Experimenten und einer systematischen Entwicklung eines besseren mikroskopischen Modells beantwortet werden. Ich werde immer zuerst von einer Gesamtkraft mit F_S des reinen Lösungsmittels ausgehen. In den Kapiteln 5 und 6 ist die Gesamtkraft mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

4.4 Zeitentwicklung in erster Ordnung in u

In diesem Abschnitt werde ich die Zeitentwicklung der Dichte in erster Ordnung in u berechnen. Es geht um die Frage, wie die Polymerdichte sich entwickelt, wenn das Kolloid zum Zeitpunkt $t = 0$ aus der Ruhe auf die Geschwindigkeit u beschleunigt wird. Aus der Zeitentwicklung der Dichte lässt sich dann die Zeitentwicklung der Reibungskraft auf das Kolloid bestimmen.

4.4.1 Zeitentwicklung der Dichte

In erster Ordnung in u hat die stationäre Lösung folgende Form, siehe Abschnitt 4.1.1:

$$\rho(r, \theta) = 1 + \frac{u}{2r^2} \cos \theta. \quad (4.90)$$

Daher mache ich folgenden Ansatz für $\rho(\mathbf{r}, t)$:

$$\rho(\mathbf{r}, t) = 1 + u a(r, t) \cos \theta. \quad (4.91)$$

Ich setze diesen Ansatz in die bekannte Diffusionsgleichung (3.12) ein und nehme nur Terme erster Ordnung in u mit. Dann ergibt sich

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial^2 a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial a}{\partial r} - \frac{2}{r^2} a. \quad (4.92)$$

Nun führe ich eine Laplacetransformation in t durch,

$$\mathcal{L}\{a(r, t)\} = A(r, s) = \int_0^\infty dt e^{-st} a(r, t). \quad (4.93)$$

Dieses Integral konvergiert für $\text{Re}(s) > 0$ und (4.92) wird zu

$$s A = \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial A}{\partial r} - \frac{2}{r^2} A. \quad (4.94)$$

Diese Gleichung hat die Lösung

$$A(r, s) = C_1 e^{\sqrt{s}r} \frac{-\sqrt{s} + sr}{r^2} + C_2 e^{-\sqrt{s}r} \frac{\sqrt{s} + sr}{r^2}. \quad (4.95)$$

Die Wurzel von s hat stets zwei Lösungen, da s komplex ist. Diese beiden Lösungen sind das negative voneinander. Da die beiden Lösungen in (4.95) sich nur durch das Vorzeichen von \sqrt{s} unterscheiden, sind sie für komplexes s äquivalent. Ich werde also $C_1 = 0$ setzen.

Die Randbedingung bei $r = 1$ ist in erster Ordnung in u gegeben durch

$$\left. \frac{\partial A}{\partial r} \right|_{r=1} = -\mathcal{L}\{u(t)\}/u. \quad (4.96)$$

Ich muss also die Geschwindigkeit des Kolloids Laplace-transformieren. Die Frage ist, was für eine Form $u(t)$ haben soll. Um die von der Form der Beschleunigung des Kolloids

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

unabhängige Zeitentwicklung zu bekommen benutze ich die Stufenfunktion $u(t)/u = \Theta(t)$. Da muss man allerdings aufpassen, da zum Zeitpunkt $t = 0$ die Randbedingung bei $r = 1$ nicht erfüllt ist. Dann ist die Dichte noch gleich 1 und $\frac{\partial \rho}{\partial r} = 0$. Es zeigt sich jedoch, dass daraus keine Probleme entstehen. Ich habe geprüft, dass die Lösung von $a(r, t)$ mit einer sanfteren Funktion $u(t)/u = 1 - e^{-bt}$ für $b \rightarrow \infty$ gegen die Lösung mit der Stufenfunktion geht. Ich werde die folgende Rechnung also mit der Stufenfunktion durchführen,

$$\mathcal{L}\{\Theta(t)\} = \frac{1}{s}. \quad (4.97)$$

Dies und (4.95) eingesetzt in (4.96) ergibt

$$\begin{aligned} C_2 &= \frac{e^{\sqrt{s}}}{s^{3/2} (2 + 2\sqrt{s} + s)}, \\ A(r, s) &= \frac{e^{-\sqrt{s}(r-1)}(1 + \sqrt{s}r)}{s(2 + 2\sqrt{s} + s)r^2}. \end{aligned} \quad (4.98)$$

Die Rücktransformation ist aufgrund der Wurzel von s nicht trivial. Deshalb verwende ich folgende Formel aus [3]:

$$\mathcal{L}^{-1}\{F(\sqrt{s})\} = \int_0^\infty d\tau \psi(\tau, t) f(\tau). \quad (4.99)$$

Dabei ist $F(s)$ die Laplace-Transformierte von $f(t)$. Die Funktion ψ ist

$$\psi(\tau, t) = \frac{\tau}{2\sqrt{\pi}t^{3/2}} e^{-\tau^2/4t}. \quad (4.100)$$

Ich muss also die Rücktransformierte von $A(r, \tilde{s}^2)$ in (4.98) bezüglich \tilde{s} berechnen. Dies kann mithilfe der Computeralgebra-Software Mathematica geschehen,

$$\begin{aligned} \mathcal{L} \left\{ \frac{e^{-\tilde{s}(r-1)}(1 + \tilde{s}r)}{\tilde{s}^2(2 + 2\tilde{s} + \tilde{s}^2)r^2} \right\} &= \frac{1}{2r^2} \left\{ e^{-1-t} [e^{1+t} t \right. \\ &\left. - e^r (-1 + r) \cos(1 + t - r) - e^r r \sin(1 + t - r)] \Theta(1 + t - r) \right\}. \end{aligned} \quad (4.101)$$

Dieser Ausdruck wird in das Integral (4.99) eingesetzt und dieses numerisch mit Mathematica berechnet. In Abbildung 4.21 ist $a(r, t)$ für verschiedene Zeiten t aufgetragen.

4.4.2 Zeitentwicklung der Reibungskraft

Für die Diskussion der Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung in Kapitel 5 ist die zeitliche Entwicklung der Kraft auf das Kolloid von Bedeutung. Für diese Kraft benötige ich nur die Kontaktdichte, also $a(1, t)$. Dies ist in Abbildung 4.22 aufgetragen. Man sieht, dass die Kontaktdichte bei $t = 0$ steil ansteigt. Im folgenden werde ich die asymptotische Form von $a(1, t)$ für $t \rightarrow \infty$ berechnen. Dazu setze ich in

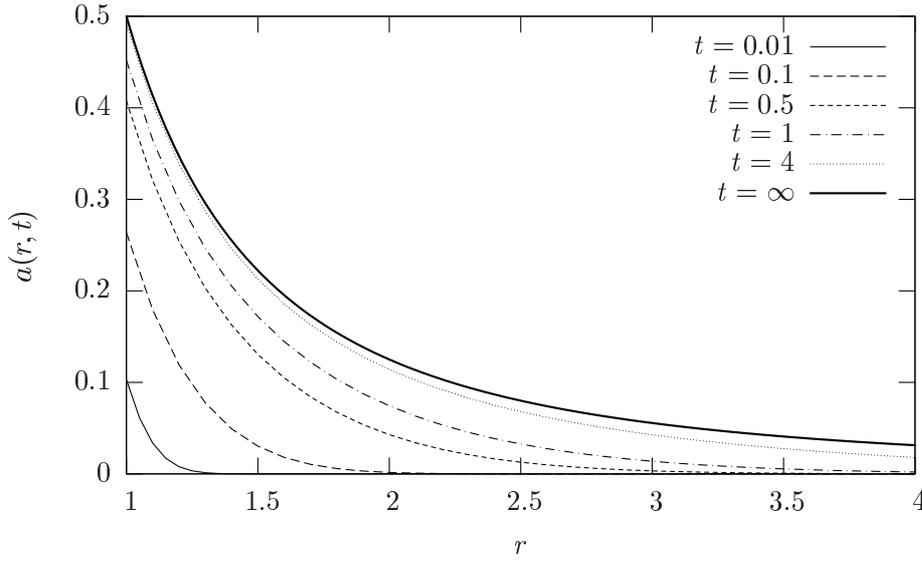


Abbildung 4.21: a als Funktion von r für verschiedene Zeiten t . Die Lösung für $t = \infty$ ist diejenige des stationären Zustandes.

Gleichung (4.98) die Koordinate $r = 1$ und bekomme so die Laplacetransformierte der Kontaktdichte,

$$A(r = 1, s) = \frac{(1 + \sqrt{s})}{s(2 + 2\sqrt{s} + s)}. \quad (4.102)$$

Dieser Ausdruck in einer Reihe in s entwickelt ist

$$A(r = 1, s) = \frac{1}{2s} - \frac{1}{4} + \frac{\sqrt{s}}{4} - \frac{s}{8} + \frac{s^2}{16} - \frac{s^{5/2}}{16} + \frac{s^3}{32} - \frac{s^4}{64} + \mathcal{O}(s^{9/2}). \quad (4.103)$$

Nun führe ich die Rücktransformation dieser Terme einzeln durch,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{2s} \right\} &= \frac{1}{2}, \\ \mathcal{L}^{-1} \{s^n\} &= \delta^{(n)}(t), \\ \mathcal{L}^{-1} \{s^{n/2}\} &\propto \frac{1}{t^{n/2+1}}. \end{aligned} \quad (4.104)$$

Der oberste Term ist der einzig zeitlich konstante und entspricht der stationären Lösung. Für große t ist der nächste Term derjenige $\propto \sqrt{s}$,

$$\mathcal{L}^{-1} \{\sqrt{s}\} = -\frac{1}{2\sqrt{\pi} t^{3/2}}. \quad (4.105)$$

Die asymptotische Form von $a(r, t)$ ist also:

$$a(r, t) \approx \frac{1}{2} - \frac{1}{8\sqrt{\pi} t^{3/2}} \quad \text{für } t \rightarrow \infty. \quad (4.106)$$

4 Gleichförmige Bewegung eines Kolloids

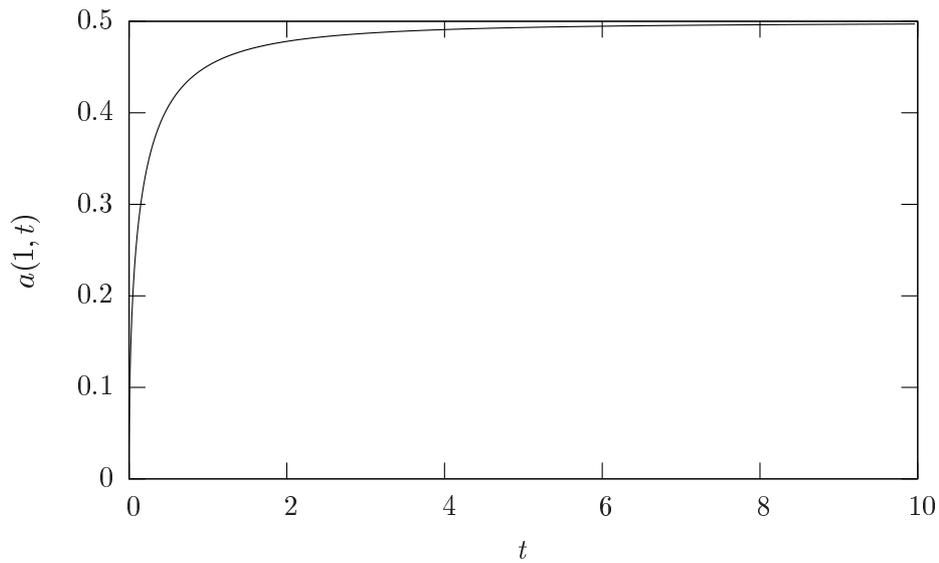


Abbildung 4.22: a bei $r = 1$ als Funktion der Zeit.

In Abbildung 4.23 ist die Funktion $a(1, \infty) - a(1, t)$ doppelt logarithmisch aufgetragen, um die Übereinstimmung für $t \rightarrow \infty$ zu verdeutlichen.

Da für große Zeiten die Asymptotik (4.106) gilt und diese nicht exponentiell abfällt, kann man keine charakteristische Zeitskala für das Anwachsen der Kraft angeben. Man kann jedoch sagen, dass die Zeit, in der zum Beispiel 90 % des Maximalwertes erreicht sind, in der Größenordnung von 1 liegt. Da t in der reskalierten Gleichung in Einheiten von $\frac{R^2}{D}$ gemessen wird, ist nach einer Zeit von $\frac{R^2}{D}$ die Kraft bei 90 % des Maximalwertes. Für kleine u ist diese Zeit unabhängig von der Endgeschwindigkeit des Kolloids.

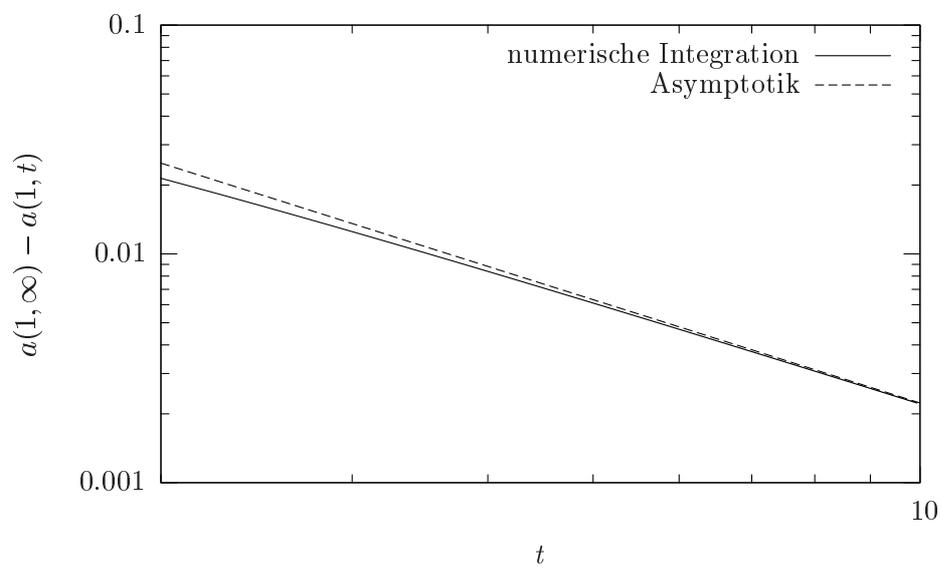


Abbildung 4.23: Vergleich der Differenz $a(1, \infty) - a(1, t)$ aus der numerischen Integration mit derjenigen aus der Asymptotik.

5 Diffusion eines Kolloids in einer Polymerlösung

In diesem Kapitel werde ich die Diffusionskonstante D_K eines Kolloids in einer Polymerlösung mithilfe verschiedener Ansätze berechnen und die Ergebnisse mit Experimenten vergleichen. Die Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung ist kleiner als diejenige im reinen Lösungsmittel. Die Polymere schränken das Kolloid in seiner Bewegung ein, die Mobilität des Kolloids ist reduziert. In diesem Kapitel werden dimensionsbehaftete Größen verwendet.

5.1 Dynamisches Modell

Die Einstein-Gleichung für die Diffusionskonstante einer Kugel mit Radius R_K in einer Flüssigkeit der Viskosität η lautet [10]

$$D_K = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R_K}. \quad (5.1)$$

Wobei der Nenner der Reibungskoeffizient γ ist. Die Viskosität η_P einer Polymerlösung ist größer als diejenige des reinen Lösungsmittels, weshalb man erwartet, dass die Diffusionskonstante in der Polymerlösung kleiner ist als diejenige im reinen Lösungsmittel. Setzt man η_P in Gleichung 5.1 ein,

$$D_K = \frac{k_B T}{6 \pi \eta_P R_K}, \quad (5.2)$$

so erhält man laut [15] eine im Vergleich zu Experimenten zu kleine Diffusionskonstante. In Gleichung (5.2) wird die Polymerlösung als homogenes Kontinuum mit Viskosität η_P behandelt. Die Viskosität η_P wird mit Rheometern gemessen, die Abmessungen des Rheometers sind viel größer als die Polymere. Das Kolloid ist jedoch von der Größenordnung der Polymere, auf dieser Größenskala sind die verschiedenen Eigenschaften von Polymeren und Lösungsmittel von Bedeutung. An der Oberfläche der verbotenen Zone verhalten sich diese beiden Bestandteile völlig unterschiedlich. Deshalb gilt die Einstein-Gleichung für eine Polymerlösung nicht in dieser Form.

Mit der in Abschnitt 4.3 berechneten Reibungskraft F_P eines Kolloids in einer Polymerlösung und dem daraus folgenden Reibungskoeffizienten γ_P kann ich die Einstein-Gleichung folgendermaßen aufschreiben:

$$D_K = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R + \gamma_P}. \quad (5.3)$$

Dieser Ansatz ist konsistent mit den in Kapitel 2 gemachten Näherungen. In Gleichung (5.3) tritt nur die Viskosität des reinen Lösungsmittels auf, da in unserem mikroskopischen Modell das makroskopisch gemessene η_P nicht definiert ist. Dies ist in Abschnitt 4.3.3 diskutiert.

Für den Reibungskoeffizienten γ_P benutze ich die erste Ordnung der Entwicklung um $u = 0$. In [4] wird die Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Kolloidlösung ebenfalls mithilfe der deformierten Dichteverteilung der restlichen Kolloide berechnet. Die verwendete deformierte Dichtefunktion stammt dort aus der ersten Ordnung in der Geschwindigkeit des Kolloids,

$$\rho(r, \theta) = 1 + \frac{u}{2r^2} \rho_\infty \left[1 - \frac{3R_K}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_K}{R} \right)^3 \right] \cos \theta + \mathcal{O}(u^2), \quad (5.4)$$

$$F_P = \frac{2\pi}{3} R^2 u \rho_\infty k_B T \left[1 - \frac{3R_K}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_K}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.5)$$

Mit

$$u = \frac{vR}{D}, \quad F_P = \gamma_P v,$$

ergibt sich

$$\gamma_P = \frac{2\pi}{3} \frac{R^3}{D} \rho_\infty k_B T \left[1 - \frac{3R_K}{2R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_K}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.6)$$

Im folgenden werde ich diesen Ansatz als Dynamisches Modell bezeichnen. Im nächsten Abschnitt werde ich die aus diesem Ansatz folgenden Abhängigkeiten von D_K von der Größe des Kolloids, der Masse und der Konzentration der Polymere mit experimentellen Ergebnissen vergleichen.

5.2 Skalierung

Laut [13] kann die Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung an folgende funktionale Form angepasst werden:

$$\frac{D_K}{D_0} = e^{-a c^\nu M^\gamma R_K^\delta}. \quad (5.7)$$

Dabei ist c die Massenkonzentration der Polymere, M ihre molare Masse und R_K der Radius des Kolloids. a ist eine Konstante.

Ich werde diese Exponenten für $\frac{D_K}{D_0} \approx 1$ aus Gleichung (5.3) berechnen, in diesem Bereich gilt

$$\frac{D_K}{D_0} \approx 1 - a c^\nu M^\gamma R_K^\delta. \quad (5.8)$$

Da wir Wechselwirkungen der Polymere vernachlässigen, also nur verdünnte Polymerlösungen betrachten, beschränkt sich der Gültigkeitsbereich des Ansatzes (5.3) auf diesen Bereich.

5 Diffusion eines Kolloids in einer Polymerlösung

Der Ansatz (5.3) ist in diesem Grenzfall, wenn ich für D_0 den Ausdruck (5.1) einsetze,

$$\frac{D_K}{D_0} \approx 1 - \frac{\gamma_P}{6 \pi \eta R_K}. \quad (5.9)$$

Durch Vergleich der beiden Gleichungen bekomme ich für γ_P

$$\begin{aligned} \gamma_P &= a c^\nu M^\gamma R_K^\delta (6 \pi \eta R_K) \\ &= 6 \pi \eta a c^\nu M^\gamma R_K^{\delta+1}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Nun kann ich die Exponenten bestimmen.

5.2.1 Exponent der Dichte, ν

Bei konstanter molarer Masse und konstantem Kolloidradius ist γ_P linear in der Polymerdichte. Daraus folgt

$$\nu = 1. \quad (5.11)$$

In [13] werden für ν Werte zwischen 0.5 und 1 angegeben.

5.2.2 Exponent der Polymermasse, γ

Zunächst benötige ich ein Verhältnis zwischen der molaren Masse und dem Gyrationradius der in [13] verwendeten PEO Polymere. Im allgemeinen ist

$$R_P \propto M^\alpha. \quad (5.12)$$

Dabei ist α in der Nähe von $\frac{1}{2}$. Im einfachsten Polymermodell ist M proportional zur Anzahl der Schritte eines Zufallspfades und R_P der Betrag der zurückgelegten Strecke.

In [8] ist

$$R_P = 0.215 M^{0.583} \text{Å} \quad (5.13)$$

angegeben. Außerdem benötige ich ein Verhältnis zwischen der molaren Masse und der Diffusionskonstante D der Polymere, hier gilt allgemein

$$D \propto M^\beta. \quad (5.14)$$

Des weiteren ist zu beachten, dass γ als Exponent von M bei konstanter Massendichte c definiert ist. In meiner Rechnung ist die Dichte ρ aber eine Teilchendichte. Bei konstanter Massendichte hängt die Teilchendichte also von der Masse der Teilchen ab,

$$\begin{aligned} c &\propto M \rho, \\ \rho &\propto \frac{c}{M}. \end{aligned} \quad (5.15)$$

Es tritt also noch ein Faktor M^{-1} bei der Berechnung von γ auf. Insgesamt tragen also folgende Faktoren zu γ bei, siehe (5.6),

$$M^{-1}, M^{-\beta}, (R_K + R_P)^3, \left[1 - \frac{3 R_K}{2 R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_K}{R} \right)^3 \right]. \quad (5.16)$$

Die rechten beiden Faktoren sind zusammengenommen

$$(R_K + R_P)^3 - \frac{3}{2}R_K (R_K + R_P)^2 + \frac{1}{2}R_K^3 = \frac{3}{2}R_K R_P^2 + R_P^3. \quad (5.17)$$

Da in [13] der Kolloidradius stets viel größer als der Polymerradius ist, werde ich den Summanden R_P^3 für die Skalierung vernachlässigen. Der Ausdruck (5.17) gibt also einen Faktor R_P^2 .

Insgesamt ergibt sich der Exponent von M mit $R_P \propto M^\alpha$ zu

$$M^{-1-\beta+2\alpha}, \quad (5.18)$$

$$\gamma = -1 - \beta + 2\alpha. \quad (5.19)$$

Mit $\alpha = 0.583$ und $\beta = -0.55$ [7] ist

$$\gamma = 0.72. \quad (5.20)$$

In [13] ist γ mit 0.8 ± 0.1 angegeben. Er stimmt also gut mit meinem berechneten Wert überein. Der berechnete Wert γ ist jedoch von empirischen Werten von α und β abhängig. Wenn ich den Summanden R_P^3 in (5.17) mitnehme, ist die Abhängigkeit von M gegeben durch

$$\frac{3}{2}M^{-1-\beta+2\alpha} + \frac{R_P}{R_K}M^{-1-\beta+2\alpha} = \frac{3}{2}M^{0.72} + \frac{0.215\text{\AA}}{R_K}M^{1.30}. \quad (5.21)$$

Im letzten Schritt habe ich wieder die empirischen Werte für die Abhängigkeiten eingesetzt.

5.2.3 Exponent von R_K , δ

Im vorigen Abschnitt habe ich alle radienabhängigen Faktoren aufgezählt. Für $R_P \ll R_K$ ist die Reibungskraft durch die Polymere linear in R_K , siehe (5.17),

$$\begin{aligned} R_K^{\delta+1} &= R_K^1, \\ \delta &= 0. \end{aligned} \quad (5.22)$$

In [13] wird δ mit 0 angegeben. Dieses Ergebnis wird dort als erstaunlich diskutiert. Als theoretische Voraussage für δ wird 1 angegeben.

Dieses theoretische Ergebnis für $\delta = 0$ ist besonders schön, da es unabhängig von empirischen Größen ist. Es zeigt, dass Hydrodynamik relevant ist für die Reibungskraft eines Kolloids in einer Polymerlösung. Im Falle der Abhängigkeit von R_K kann man sich alle Faktoren gut veranschaulichen:

- Die Fläche (Wirkungsquerschnitt) des Kolloids steigt mit R_K^2 .
- Je größer das Kolloid, desto größer der Anstau, da die Polymere mehr Zeit benötigen, um außen um das Kolloid herum zu kommen. Dies gibt einen weiteren Faktor R_K .
- Je größer das Kolloid im Vergleich zum Polymer, desto kleiner ist das Strömungsfeld in der Nähe des Kolloids, das ergibt einen Faktor R_K^{-2} .

Insgesamt ist die Reibungskraft also proportional zu R_K^1 , also genauso wie die Stokes-Kraft im reinen Lösungsmittel. Der letzte Punkt der Aufzählung kommt aus der Hydrodynamik.

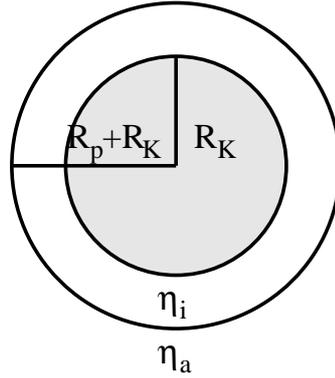


Abbildung 5.1: Zweischalenmodell: grau ist das Kolloid, außen herum die verbotene Zone mit Viskosität des Lösungsmittels η_i . Außerhalb der verbotenen Zone ist die Viskosität die der Polymerlösung η_a .

5.3 Diskussion des Dynamischen Modells

Der Ansatz für die Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung ist in diesem Modell durch (5.3) gegeben,

$$D_K = \frac{k_B T}{6 \pi \eta R + \gamma_P}.$$

Der Reibungskoeffizient γ_P ist jedoch zeitabhängig, siehe Abschnitt 4.4. Dort habe ich die Zeitentwicklung der Kraft berechnet, wenn das Kolloid instantan aus der Ruhe auf eine konstante Geschwindigkeit beschleunigt wird.

Die Reibungskraft hinkt den Bewegungen des Kolloids also hinterher. In Abschnitt 4.4 ergab sich, dass nach einer Zeit von $\frac{R^2}{D}$ die Kraft bei etwa 90 % des Maximalwertes ist. Für die in [13] und [15] verwendeten Kolloide und Polymere ist diese Zeitskala im Bereich von 10^{-3} bis 10^{-5} Sekunden. Eine wichtige Frage wäre jetzt diejenige nach den Zeitskalen, auf denen sich die Richtung und Geschwindigkeit des Kolloids ändert. Diese Zeitskalen müsste man dann mit den oben genannten vergleichen.

Im Anschluss an den nächsten Abschnitt werde ich den Betrag von D_K mit experimentellen Ergebnissen vergleichen.

5.4 Zweischalenmodell

Eine weitere Idee für die Berechnung der Diffusionskonstanten eines Kolloids in einer Polymerlösung ist das Zweischalenmodell. Es beruht auf der Tatsache, dass die Viskosität einer Polymerlösung mit der Polymerdichte zunimmt. Diese Zunahme kommt aus den Wechselwirkungen der Polymere, die bisher vernachlässigt wurden. Das Modell ist in Abbildung 5.1 abgebildet. Innerhalb der verbotenen Zone sei die Viskosität die des Lösungsmittels η_i , außerhalb der verbotenen Zone sei die Viskosität die der Polymerlösung. Für dieses einfache Modell kann ich die Stokes-Gleichung lösen. Ich werde dazu analog zu [2] vorgehen. Dort wird auf Seite 70 das Problem der geradlinigen

gleichförmigen Bewegung einer Kugel in einer zähen Flüssigkeit behandelt. Es wird eine skalare Funktion f eingeführt mit

$$\mathbf{v} = \nabla \times \nabla \times (f \mathbf{w}) + \mathbf{w}, \quad (5.23)$$

$$\Delta^2 f = 0. \quad (5.24)$$

Dabei ist \mathbf{v} das Strömungsfeld im Ruhesystem der Kugel und \mathbf{w} das Strömungsfeld für $r \rightarrow \infty$. Aus Gleichung (5.24) folgt mit der Kugelsymmetrie der Randbedingungen

$$\Delta f = \frac{2a}{r} + A. \quad (5.25)$$

In [2] wird argumentiert, dass A verschwinden muss, damit die Geschwindigkeit im unendlichen gegen \mathbf{w} geht. Im Zweischaalenmodell rechne ich mit zwei Funktionen f_i und f_a , die für die Berechnung der Geschwindigkeitsfelder innen beziehungsweise außen benutzt werden,

$$\begin{aligned} \Delta f_i &= \frac{2a_i}{r} + A_i, \\ \Delta f_a &= \frac{2a_a}{r}. \end{aligned} \quad (5.26)$$

Mit dem obigen Argument muss nur A_a verschwinden, nicht aber A_i . Für die Geschwindigkeitsfelder ergibt sich damit nach nochmaliger Integration,

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i &= \mathbf{w} - a_i \frac{\mathbf{w} + \hat{e}_r (\mathbf{w} \cdot \hat{e}_r)}{r} + b_i \frac{-\mathbf{w} + 3 \hat{e}_r (\mathbf{w} \cdot \hat{e}_r)}{r^3} - A_i 4 \mathbf{w}, \\ \mathbf{v}_a &= \mathbf{w} - a_a \frac{\mathbf{w} + \hat{e}_r (\mathbf{w} \cdot \hat{e}_r)}{r} + b_a \frac{-\mathbf{w} + 3 \hat{e}_r (\mathbf{w} \cdot \hat{e}_r)}{r^3}. \end{aligned} \quad (5.27)$$

Für die fünf unbekannt Parameter brauche ich also fünf Randbedingungen. Zunächst soll die Geschwindigkeit auf der Kolloidoberfläche verschwinden,

$$\mathbf{v}_i(R_K) = 0. \quad (5.28)$$

Aus dieser Forderung ergeben sich zwei Gleichungen. Außerdem muss das Feld kontinuierlich bei $r = R_K + R_P$ sein,

$$\mathbf{v}_i(R_K + R_P) = \mathbf{v}_a(R_K + R_P). \quad (5.29)$$

Aus dieser Forderung ergeben sich ebenfalls zwei Gleichungen. Auf der Oberfläche der Kugel mit $r = R_K + R_P$ sollen die Scherkräfte in tangentialer Richtung kontinuierlich sein, die relevanten Einträge des Spannungstensors sind

$$(\sigma_{\theta r})_i(R_K + R_P) = (\sigma_{\theta r})_a(R_K + R_P). \quad (5.30)$$

Mit [2]

$$\sigma_{\theta r} = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} + \frac{\partial v_\theta}{\partial r} - \frac{v_\theta}{r} \right) \quad (5.31)$$

ergibt sich die letzte Bestimmungsgleichung für die Parameter.

5.4.1 Reibungskraft

In [2] ist die Reibungskraft (Stokes-Kraft) angegeben mit

$$F_S = 8 \pi a \eta w . \quad (5.32)$$

Im homogenen Stokes-Problem ist $a = \frac{3}{4} R_K$ und F_S wird zum bekannten Ausdruck für die Stokes-Reibung. Die Formel (5.32) stimmt im Zweischalenmodell immer noch mit $a = a_i$ und $\eta = \eta_i$, da sich bei der Berechnung von F_S alle Terme mit A_i herauskürzen. Ich muss also nur den Parameter a_i berechnen, um die Reibungskraft zu bestimmen. Dieser ist mit $x \equiv \frac{R_P}{R_K}$ gegeben durch

$$a_i = \frac{3 \eta_a R_K (1+x)^3}{4 (\eta_i + 3 \eta_a x + 3 \eta_a x^2 + \eta_a x^3)} . \quad (5.33)$$

Die Diffusionskonstante aus diesem Modell ist

$$D_K = \frac{k_B T}{8 \pi a_i \eta_i} . \quad (5.34)$$

5.4.2 Diskussion der Reibungskraft

Zuerst überprüfe ich die bekannten Grenzwerte. Wenn die Viskosität der Polymerlösung gegen die der reinen Lösung geht, sollte das Problem zu dem mit homogener Viskosität η_i werden, was der Fall ist,

$$\lim_{\eta_a \rightarrow \eta_i} a_i = \frac{3}{4} R_K . \quad (5.35)$$

Wenn der Polymerradius bei konstanter Viskosität der Polymerlösung gegen Null geht, sollte das System zu einem System mit homogener Viskosität η_a werden. Dies entspricht dem Modell, worauf sich [13] und [15] als Einstein-Modell beziehen. Auch diese Bedingung ist erfüllt,

$$\lim_{R_P \rightarrow 0} a_i = \frac{3}{4} \frac{\eta_a}{\eta_i} R_K . \quad (5.36)$$

Ein weiterer interessanter Grenzwert, der aber nicht bekannt ist, ist der für $\eta_a \rightarrow \infty$,

$$\lim_{\eta_a \rightarrow \infty} a_i = \frac{3 R_K (1+x)^3}{4 (3x + 3x^2 + x^3)} . \quad (5.37)$$

Die Reibung geht also nicht gegen unendlich wenn die Viskosität der Polymerlösung gegen unendlich geht. Eine mit dieser Reibung bestimmte Diffusionskonstante geht also nicht gegen Null für $\eta_a \rightarrow \infty$, was gleichbedeutend mit $c \rightarrow \infty$ ist. Das sollte sie jedoch laut [15]. Allerdings divergiert der Ausdruck (5.37) wie zu erwarten für $x = R_P/R_K \rightarrow 0$. Der Grenzwert von (5.37) für $x \rightarrow \infty$ ist gleich $\frac{3}{4} R_K$, also ebenfalls sinnvoll. Ich werde das Zweischalenmodell für $D_K/D_0 \approx 1$ mit experimentellen Ergebnissen vergleichen.

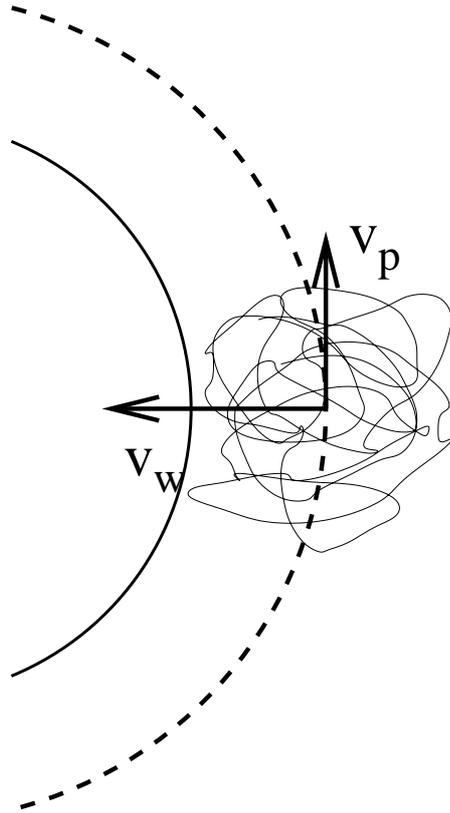


Abbildung 5.2: Das Polymerknäuel befindet sich direkt vor dem Kolloid. Die Wasserteilchen strömen in die verbotene Zone hinein (v_W). Das Polymer bewegt sich entlang der verbotenen Zone (v_P), die Geschwindigkeit der einzelnen Segmente des Polymers unterscheidet sich also von der Geschwindigkeit des sie umströmenden Wassers. Damit ist das Geschwindigkeitsfeld diskontinuierlich.

5.4.3 Schwächen des Zweischaalenmodells

Das Zweischaalenmodell hat meiner Meinung nach folgende Schwächen, die zu der Abweichung bei $\eta \rightarrow \infty$ führen können:

- Die Viskosität $\eta(r)$ hat natürlich einen viel komplizierteren Verlauf als die Stufenfunktion im Zweischaalenmodell.
- Der Anstau der Polymere vor dem Kolloid wird vernachlässigt.
- Im Zweischaalenmodell wird die Polymerlösung als Kontinuum mit Viskosität η_a angenommen. Das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} ist kontinuierlich. Mikroskopisch ist das jedoch problematisch, da die Polymere in der Nähe des Kolloids nicht dieselbe Geschwindigkeit haben wie das Wasser, siehe Abbildung 5.2.

5.5 Vergleich der Modelle mit dem Experiment

Hier werde ich die experimentellen Ergebnisse aus [15] im Bereich $D_K/D_0 \approx 1$ mit den besprochenen Modellen vergleichen. Die Diffusionskonstante der Polymere entnehme ich [7]. Dort ist die Selbstdiffusionskonstante für Polyethylen Oxid Polymere als Funktion der molaren Masse aufgetragen. Sie liegt für die verwendeten Massen im Bereich von $10^{-11} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Ich benötige die kollektive Diffusionskonstante, da in das Modell eingeht, wie schnell sich der Polymerstau vor dem Kolloid relaxiert. Im Grenzfall kleiner Dichten sind Selbstdiffusionskonstante und kollektive Diffusionskonstante aber identisch. Deshalb kann ich die Angaben aus [7] verwenden. Abbildung 5.3 zeigt den Vergleich der Modelle mit experimentellen Daten. Das Dynamische Modell passt in allen drei Fällen gut. Für große Polymermassen, also große Polymerradien, ist die Diffusionskonstante aus dem Zweischalenmodell größer als diejenige aus dem Dynamischen Modell. Für kleine Polymermassen ist die Diffusionskonstante aus dem Zweischalenmodell kleiner, sie unterscheidet sich kaum von derjenigen aus dem Einstein-Modell. Im obersten Graph beträgt der Polymerradius 7 nm, also in etwa 2 % des Kolloidradiuses. Der Einfluss der verbotenen Zone ist deshalb gering. In diesem Grenzfall ist das Zweischalenmodell also nicht gut. Der Faktor $\left[1 - \frac{3}{2} \frac{R_K}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{R_K}{R}\right)^3\right]$ von γ_P in Gleichung (5.6) stammt aus dem Einfluss der Hydrodynamik auf das Dynamische Modell. Dieser Faktor beträgt für die Radienverhältnisse im obersten Graphen $6 \cdot 10^{-4}$. Der Einfluss der Hydrodynamik reduziert den Reibungskoeffizienten in diesem Modell also erheblich. Der Achsenabschnitt der theoretischen Kurven ist der in [15] angegebene Wert für D_0 . Im obersten Graphen ist dieser Wert jedoch zu klein. Dies kann an kleinen Schwankungen der Größe der im Experiment verwendeten Kolloide liegen.

5.5 Vergleich der Modelle mit dem Experiment

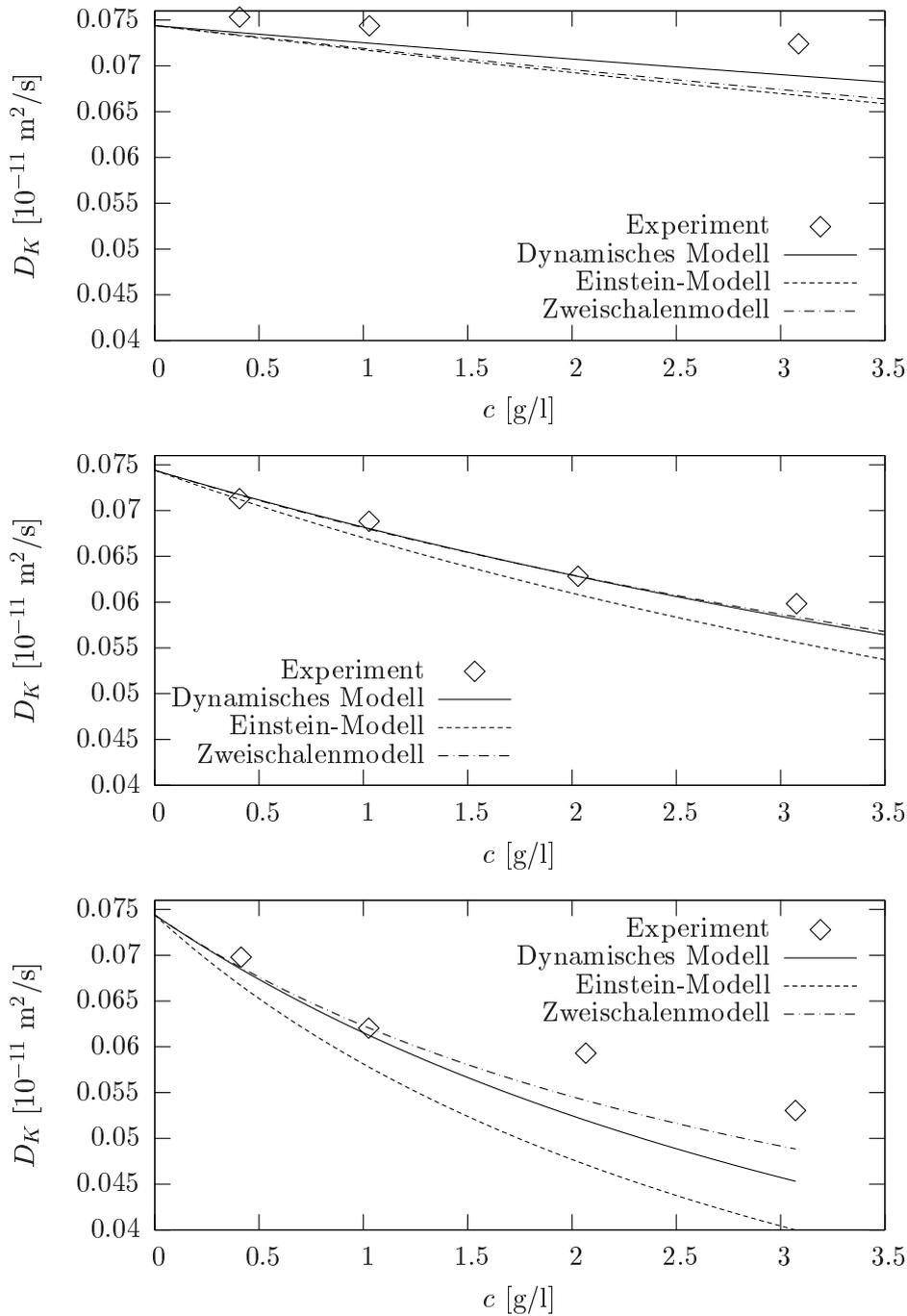


Abbildung 5.3: Diffusionskonstante einer Kugel mit Radius 320 nm in einer Lösung von Polyethylen Oxid Polymeren der Massen 18500 amu (oben), 10^5 amu (Mitte) und $3 \cdot 10^5$ amu (unten). In allen drei Fällen ist das Dynamische Modell besser als das Einstein-Modell. Der Achsenabschnitt der theoretischen Kurven ist das der experimentellen Arbeit entnommene D_0 .

6 Aktuelle experimentelle Messung der Reibungskraft

Die Reibungskraft eines Kolloids in einer Polymerlösung wird derzeit an der Universität Leipzig in der Gruppe von F. Kremer experimentell bestimmt. Die Ergebnisse werde ich in diesem Kapitel mit den theoretischen Vorhersagen unseres Modells vergleichen. Dabei werde ich wieder dimensionsbehaftete Größen verwenden.

6.1 Experimentelle Anordnung

Im Experiment wird das Kolloid mithilfe einer optischen Pinzette durch die Polymerlösung bewegt, der Kurs ist in Abbildung 6.1 zu sehen. Die verwendeten Kolloide haben einen Radius zwischen 0.66 und $1.5 \mu\text{m}$. Das Polymer ist λ -DNA der Länge $16 \mu\text{m}$. Es hat einen Gyrationradius von $0.5 \mu\text{m}$. Die im Experiment verwendeten Geschwindigkeiten sind im Bereich von 50 bis $500 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Dies ist sehr hoch und entspricht ungefähr $u = 100$ bis $u = 1000$. Diese hohen Geschwindigkeiten sind bei der Kraftmessung notwendig, um ein gutes Signal-Rausch Verhältnis zu bekommen.

6.2 Benötigte Größen

Nach Kapitel 4.3 ist die Reibungskraft durch Polymere gegeben durch

$$F_P = \frac{4\pi}{3} A_1(R) R^2 k_B T. \quad (6.1)$$

Ich benötige also den Dipolkoeffizienten $A_1(R)$. Dieser hängt von $u = \frac{vR}{D}$ ab. Ich benötige also noch die Diffusionskonstante der Polymere. Des weiteren ist $A_1(R)$ proportional zur Ruhedichte ρ_∞ , diese wird also auch noch benötigt.

6.2.1 Extrapolation von $A_1(R)$ für große Geschwindigkeiten

Für die im Experiment verwendeten großen Geschwindigkeiten habe ich Berechnungen mit Ordnung $N = 100$ durchgeführt, die also bis $u = 100$ verlässlich sind. Es zeigt sich, dass der Dipolkoeffizient $A_1(R)$ sich für große u der Form

$$A_1(R)/\rho_\infty = a + b u \quad (6.2)$$

annähert. Für die drei Kolloide treten folgende Radienverhältnisse auf:

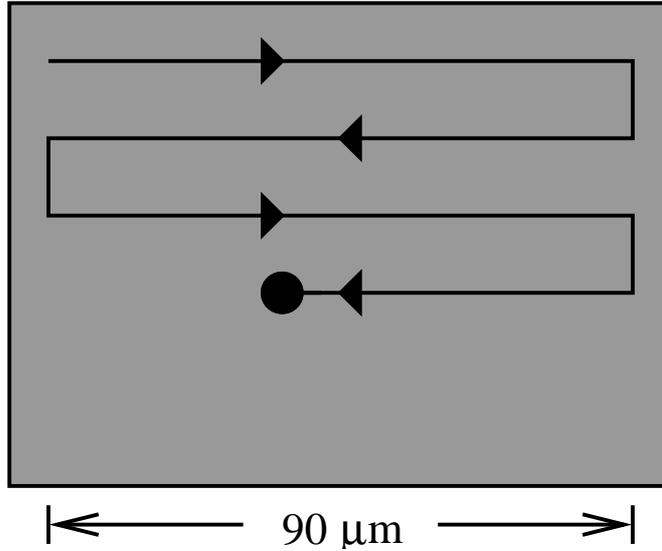


Abbildung 6.1: Der Weg des Kolloids durch die Polymerlösung. Dieser Weg wird gewählt, da die verwendete Vorrichtung nur $90 \mu\text{m}$ Strecke zurücklegen kann.

R_K [μm]	R_P [μm]	R_K/R
0.66	0.5	0.57
1.12	0.5	0.69
1.5	0.5	0.75

Die Konstanten a und b kann ich durch fits bestimmen, siehe Abbildung 6.2. Aus den Fits ergeben sich folgende extrapolierten Abhängigkeiten von u :

$$R_K/R = 0.57 \quad : \quad A_1(R)/\rho_\infty = 0.79 + 0.030 u, \quad (6.3)$$

$$R_K/R = 0.69 \quad : \quad A_1(R)/\rho_\infty = 0.58 + 0.015 u, \quad (6.4)$$

$$R_K/R = 0.75 \quad : \quad A_1(R)/\rho_\infty = 0.42 + 0.0086 u. \quad (6.5)$$

6.2.2 Diffusionskonstante der λ -DNA

Die Diffusionskonstante der λ -DNA kann mithilfe des hydrodynamischen Radius R_H abgeschätzt werden. Dieser ist in [11] für DNA mit

$$R_H = 0.662 R_P \approx 0.33 \mu\text{m} \quad (6.6)$$

angegeben. Die Diffusionskonstante bei 25° Celsius ist also in etwa

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi R_H \eta} \approx 7.35 \cdot 10^{-13} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (6.7)$$

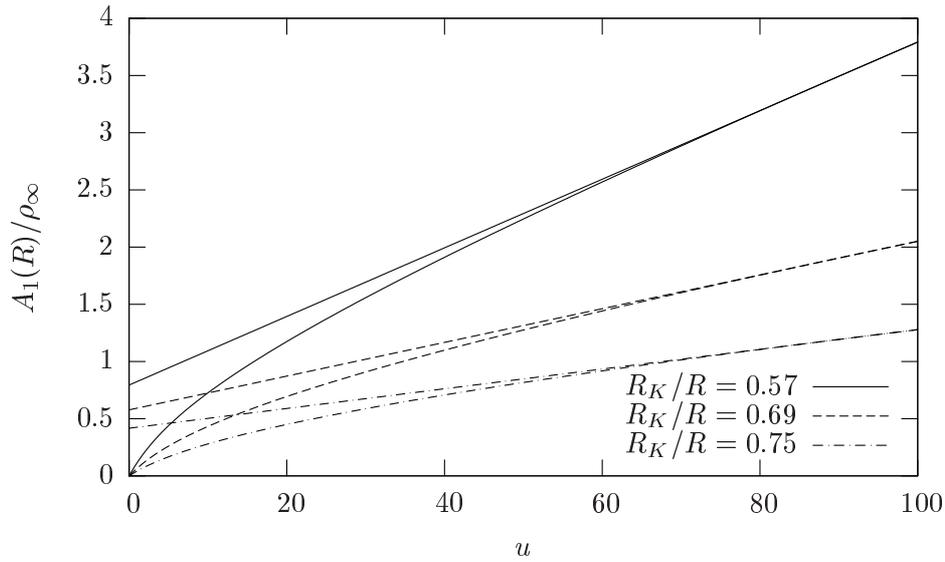


Abbildung 6.2: Die Dipolkoeffizienten und die zur Extrapolation für große u genutzten linearen Fits.

6.2.3 Ruhedichte

Die Masse eines der verwendeten Polymere ist

$$M = 31.5 \cdot 10^6 \text{ amu} = 31.5 \cdot 10^6 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}. \quad (6.8)$$

Die Dichte der Polymere wird von den Experimentatoren stets als Massendichte c angegeben. Ich muss sie deshalb in die Teilchendichte ρ_∞ umrechnen. Mit der oben genannten Masse ergibt sich

$$\rho_\infty \approx 1.91 \cdot 10^{16} \frac{1}{\text{m}^3} \cdot c[\mu\text{g/ml}]. \quad (6.9)$$

6.3 Kraftmessung mit $R_K = 1.12 \mu\text{m}$

Für diesen Kolloidradius wurden die meisten Messungen durchgeführt.

6.3.1 Betrag der Kraft

In Abbildung 6.3 ist die Reibungskraft für $c = 40 \mu\text{g/ml}$ zusammen mit theoretischen Ergebnissen aufgetragen. Man sieht folgendes:

- Die experimentell bestimmte Kraft ist linear in der Geschwindigkeit und größer als die theoretisch berechnete.
- Die experimentell bestimmte Kraft ist auch größer als die Kraft F_S^P mit

$$F_S^P = 6 \pi \eta_P R_K. \quad (6.10)$$

Dies ist anders als bei der Diffusionskonstanten eines Kolloids in einer Polymerlösung in Kapitel 5. Dort war die gemessene effektive Reibung kleiner als F_S^P .

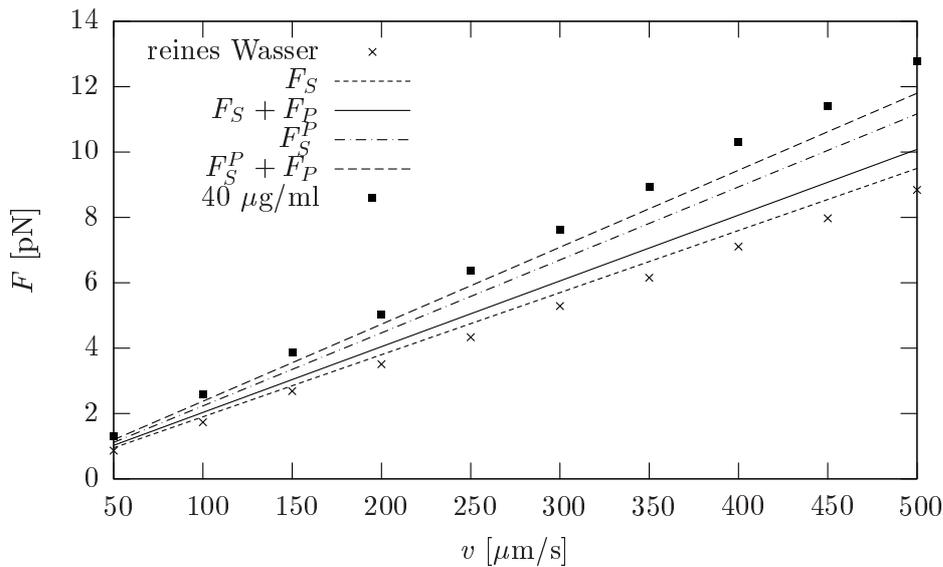


Abbildung 6.3: Reibungskraft eines Kolloids in einer Polymerlösung. F_S ist die theoretische Stokes-Kraft für reines Wasser. F_P ist die von mir berechnete Reibungskraft aufgrund inhomogenen osmotischen Drucks. Die zweite Linie von unten ist also die Voraussage der Reibungskraft unseres Modells. F_S^P ist die Stokes-Kraft mit Viskosität der Polymerlösung.

Die Viskosität wurde ebenfalls von der Experimentatoren bestimmt, sie beträgt bei dieser Dichte 1.18 ± 0.01 mPas.

6.3.2 Abhängigkeit der Reibungskraft von der Ruhedichte

Abbildung 6.4 zeigt die Abhängigkeit der Kraft von der Dichte. Sie ist linear, liegt allerdings nicht auf einer Ursprungsgeraden. Für kleine Dichten nähert sich der experimentelle Wert dem theoretischen an. Das gibt Hoffnung, bei kleineren Dichten gute Übereinstimmung zu finden. In diesem Bereich ist die Messgenauigkeit allerdings noch nicht hoch genug.

6.4 Kraft in Abhängigkeit von R_K

In Abbildung 6.5 ist die Kraft in Abhängigkeit von R_K aufgetragen. Man sieht, dass die experimentellen Werte stark nichtlinear sind. Die theoretischen Punkte sind nahezu linear im Kolloidradius.

Es sieht so aus, als würde sich das System für die beiden kleineren Radien eventuell noch durch unser Modell beschreiben lassen. Für den großen Sprung zu $R_K = 1.5 \mu\text{m}$ ist dies allerdings in keinem Fall möglich.

6 Aktuelle experimentelle Messung der Reibungskraft

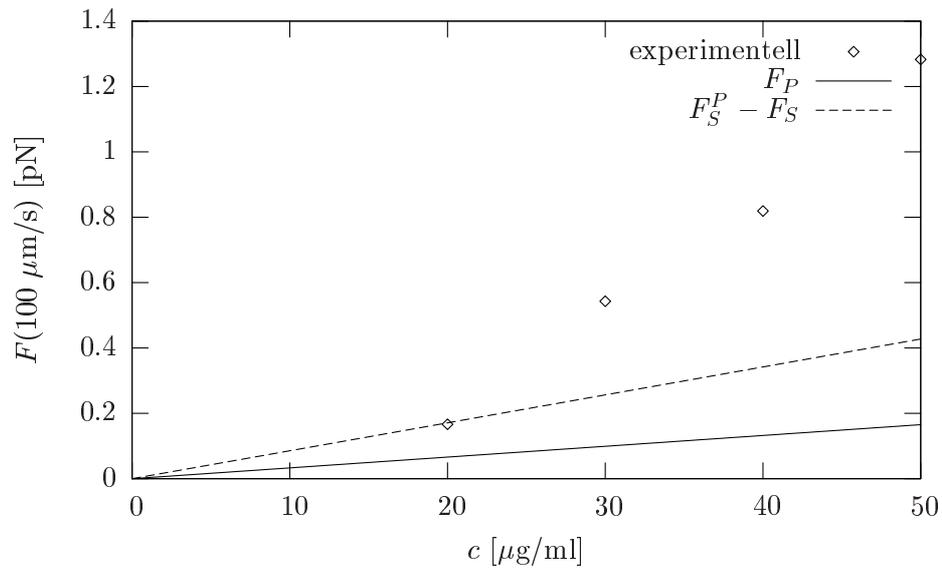


Abbildung 6.4: Reibungskraft in Abhängigkeit der Polymerdichte bei $v = 100 \mu\text{m/s}$. Gezeigt ist die reine Polymerkraft, die Kraft in reinem Wasser ist abgezogen. Die experimentellen Punkte wurden aus einem linearen Fit durch die Messwerte als Funktion von v ermittelt. F_P und F_S^P sind definiert wie oben.

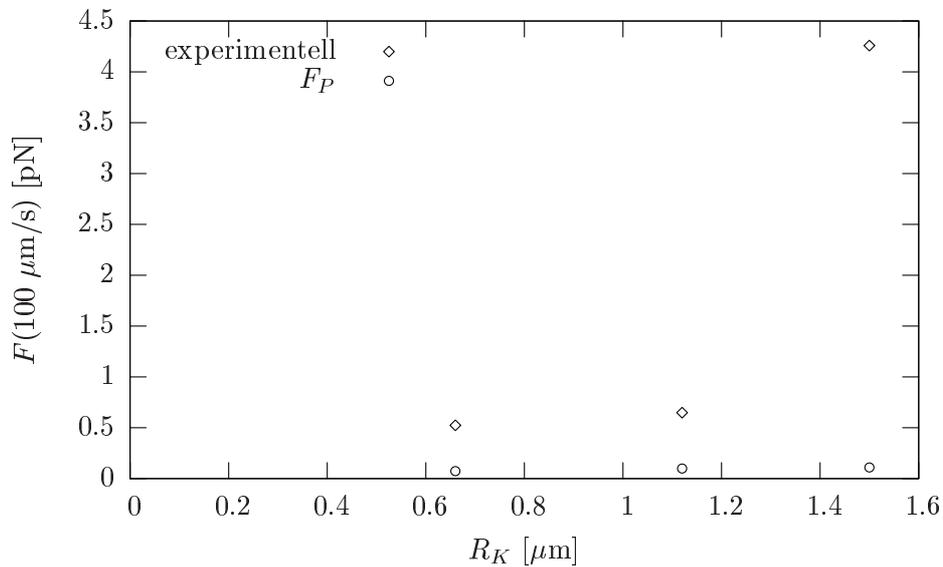


Abbildung 6.5: Kraft bei $v = 100 \mu\text{m/s}$ für verschiedene Radien R_K und Polymerdichte $30 \mu\text{g/ml}$. Gezeigt ist wieder die reine Polymerkraft. Die experimentellen Punkte wurden wieder aus einem linearen Fit durch die Messwerte als Funktion von v ermittelt.

7 Kolloid im Scherfluss

Ein weiteres interessantes Strömungsfeld ist der Scherfluss. Ich werde wieder die stationäre Dichteverteilung berechnen. Dabei werde ich wie im Fall des gleichförmig bewegten Kolloids vorgehen und zunächst den Einfluss des Kolloids auf das Strömungsfeld vernachlässigen. Ich werde wieder zwei Lösungsmethoden verwenden, die Entwicklung um $u = 0$ sowie die numerische Lösungsmethode mit AUTO 2000. In Abbildung 7.1 ist das Kolloid im Scherfluss gezeigt mit dem verwendeten Koordinatensystem. Es werden dimensionslose Größen gemäß Abschnitt 3.2 verwendet.

7.1 Grenzfall $R_K \rightarrow 0$

Im Grenzfall $R_K \rightarrow 0$ wird das Strömungsfeld gar nicht vom Kolloid beeinflusst, der Scherfluss sieht folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned} u_x &= 0 \\ u_y &= 0 \\ u_z &= -u x. \end{aligned} \tag{7.1}$$

$u = \frac{\dot{\gamma} R^2}{D}$ ist die dimensionslose Scherrate, $\dot{\gamma}$ ist die dimensionsbehaftete Scherrate. In Kugelkoordinaten ist das Strömungsfeld (7.1) gegeben durch

$$\begin{aligned} u_r(r, \theta, \phi) &= -u r \sin \theta \cos \theta \cos \phi, \\ u_\theta(r, \theta, \phi) &= u r \sin^2 \theta \cos \phi. \end{aligned} \tag{7.2}$$

7.1.1 Entwicklung um $u = 0$

Genau wie in Abschnitt 4.1.1 werde ich die Dichte $\rho(r, \theta, \phi)$ in eine Taylorreihe in u entwickeln,

$$\rho(r, \theta, \phi; u) = \rho_0 + u \rho_1 + u^2 \rho_2 + \dots \tag{7.3}$$

ρ_0 muss dabei wieder die Ruhedichte sein. Die erste Ordnung ergibt sich aus

$$\underbrace{-\mathbf{u} \cdot \nabla \rho_0}_{=0} + u \Delta \rho_1 = 0, \tag{7.4}$$

$$\left(u_r \rho_0 + u \frac{\partial}{\partial r} \rho_1 \right) \Big|_{r=1} = 0. \tag{7.5}$$

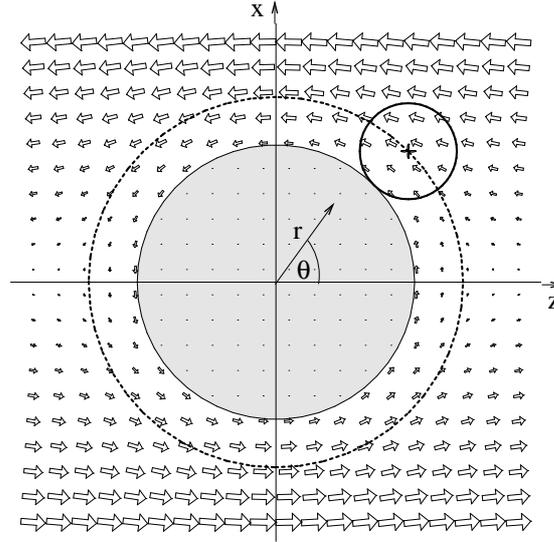


Abbildung 7.1: Kolloid im Scherfluss. Der Winkel ϕ ist wie in Kugelkoordinaten üblich von der xz -Ebene aus gemessen.

Der Term über der geschweiften Klammer ist Null, da ρ_0 nicht von \mathbf{r} abhängt. Die allgemeine Lösung von (7.4) ist

$$\rho_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(C_l^m r^l + D_l^m r^{-l-1} \right) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (7.6)$$

Die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ ist nur erfüllt, wenn alle C_l^m gleich Null sind. Die Randbedingung bei $r = 1$ in Gleichung (7.5) sagt, dass der Winkelanteil von ρ_1 proportional zum Winkelanteil von $u_r = -u r \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \frac{1}{3} u r P_2^1(\cos \theta) \cos \phi$ ist. Damit ist nur D_2^1 von Null verschieden, welches ich mit Hilfe von (7.5) bestimmen kann. ρ_1 ergibt sich zu

$$\rho_1(r, \theta, \phi) = -\frac{1}{9 r^3} P_2^1(\cos \theta) \cos \phi. \quad (7.7)$$

Wenn ich die Entwicklung weiter führe, treten ab der 3. Ordnung wie in Abschnitt 4.1.1 Terme auf, die die Randbedingung bei $r \rightarrow \infty$ nicht erfüllen. Deshalb breche ich die Entwicklung hier ab. In Abschnitt 7.1.7 ist zu sehen, dass die Funktion $e^{-u r/2}/r^3$ gut an die numerische Lösung der Dichte bei $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$ angefitet werden kann. Das erklärt das Auftreten derselben Probleme bei der Entwicklung um $u = 0$ wie in Abschnitt 4.1.1. In Abschnitt 7.1.6 werde ich durch Vergleich mit numerischen Ergebnissen zeigen, dass diese Entwicklung für $u \ll 1$ in der Nähe des Kolloids eine gute Näherung ist.

7.1.2 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

Da das Strömungsfeld keine Azimutalsymmetrie mehr aufweist, wird auch $\rho(r, \theta, \phi)$ vom Azimutalwinkel ϕ abhängen. Daher entwickle ich die Dichte nicht mehr wie in Kapitel

4 in Legendre-Polynomen, sondern in den vollen Kugelflächenfunktionen,

$$\rho(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (7.8)$$

Die in Lehrbüchern angegebenen Kugelflächenfunktionen enthalten noch den Normierungsfaktor $\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}}$. Diesen werde ich weglassen, da ich nur die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen benutze. Gleichung (3.12) mit $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ für die stationäre Dichte ist in Kugelkoordinaten mit dem Strömungsfeld (7.2)

$$-u_r \frac{\partial \rho}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} = 0. \quad (7.9)$$

Nun setze ich für ρ die Entwicklung (7.8) ein. Die Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Laplace-Operators,

$$\Delta \left[A_l^m(r) P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \right] = \left[A_l^{m''}(r) + \frac{2A_l^{m'}(r)}{r} - l(l+1) \frac{A_l^m(r)}{r^2} \right] \cdot P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}. \quad (7.10)$$

Da in Gleichung (7.8) die Terme $u_r \frac{\partial \rho}{\partial r}$ und $u_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta}$ vorkommen, habe ich folgende

Rekursionsformeln mithilfe von [5] hergeleitet, mit $x = \cos \theta$:

$$\begin{aligned}
\sin \theta \cos \theta \cos \phi P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} &= \sqrt{1-x^2} x P_l^m(x) \cos \phi e^{im\phi} = \\
&\frac{1}{2} \frac{l+m}{(2l+1)(2l-1)} P_{l-2}^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{-2m-1}{4l(l+1)-3} P_l^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&- \frac{1}{2} \frac{l-m+1}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&- \frac{1}{2} \frac{(m+l)(l+m-2)(l+m-1)}{(2l+1)(2l-1)} P_{l-2}^{m-1} e^{i(m-1)\phi} \\
&- \frac{1}{2} \frac{(l-m+1)(l+m)(2m-1)}{4l(l+1)-3} P_l^{m-1} e^{i(m-1)\phi} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{(l-m+1)(l-m+2)(l-m+3)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^{m-1} e^{i(m-1)\phi}, \tag{7.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sin^2 \theta \cos \phi \frac{dP_l^m(\cos \theta)}{d\theta} e^{im\phi} &= -(1-x^2)^{3/2} \frac{dP_l^m(x)}{dx} \cos \phi e^{im\phi} = \\
&- \frac{1}{2} \frac{(l+1)(l+m)}{4l^2-1} P_{l-2}^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{2l(l+1)+3m}{4l(l+1)-3} P_l^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&- \frac{1}{2} \frac{l(l-m+1)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^{m+1} e^{i(m+1)\phi} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{(l+1)(l+m-2)(l+m-1)(l+m)}{4l^2-1} P_{l-2}^{m-1} e^{i(m-1)\phi} \\
&- \frac{1}{2} \frac{[2l(l+1)-3m](l-m+1)(l+m)}{4l(l+1)-3} P_l^{m-1} e^{i(m-1)\phi} \\
&+ \frac{1}{2} \frac{l(l-m+1)(l-m+2)(l-m+3)}{(2l+1)(2l+3)} P_{l+2}^{m-1} e^{i(m-1)\phi}. \tag{7.12}
\end{aligned}$$

Diese beiden Darstellungen sind eindeutig, das heißt, es gibt nur diese eine Möglichkeit, die beiden Terme in anderen Kugelflächenfunktionen auszudrücken, da die Kugelflächenfunktionen orthogonal sind.

Wenn diese Rekursionsformeln in Gleichung (7.9) eingesetzt werden, kann wieder die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt werden. Die Gleichung kann wie in Abschnitt 4.1.2 zu $(N+1)^2$ gewöhnlichen Differentialgleichungen für die $A_l^m(r)$ umgeschrieben werden, wenn die Entwicklung bei $l = N$ abgeschnitten wird. Die Gleichung

mit Label l^m lautet

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} u r \left[\frac{m+l+1}{(2l+5)(2l+3)} A_{l+2}^{m-1'} + \frac{-2m+1}{4l(l+1)-3} A_l^{m-1'} - \frac{l-m}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m-1'} \right. \\
& - \frac{(m+l+3)(m+l+1)(m+l+2)}{(2l+5)(2l+3)} A_{l+2}^{m+1'} - \frac{(l-m)(l+m+1)(2m+1)}{4l(l+1)-3} A_l^{m+1'} \\
& \left. + \frac{(l-m-2)(l-m-1)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m+1'} \right] \\
& - \frac{1}{2} u \left[-\frac{(l+3)(l+m+1)}{4(l+2)^2-1} A_{l+2}^{m-1} + \frac{2l(l+1)+3(m-1)}{4l(l+1)-3} A_l^{m-1} \right. \\
& - \frac{(l-2)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m-1} + \frac{(l+3)(l+m+1)(l+m+2)(l+m+3)}{4(l+2)^2-1} A_{l+2}^{m+1} \\
& - \frac{[2l(l+1)-3(m+1)](l-m)(l+m+1)}{4l(l+1)-3} A_l^{m+1} \\
& \left. + \frac{(l-2)(l-m-2)(l-m-1)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m+1} \right] \\
& + A_l^{m''} + \frac{2}{r} A_l^{m'} - \frac{l(l+1)}{r^2} A_l^m = 0. \tag{7.13}
\end{aligned}$$

Genauso habe ich die Randbedingung bei $r = 1$ umgeschrieben, die Randbedingung mit Label l^m lautet

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{1}{2} u \left[\frac{m+l+1}{(2l+5)(2l+3)} A_{l+2}^{m-1} + \frac{-2m+1}{4l(l+1)-3} A_l^{m-1} - \frac{l-m}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m-1} \right. \right. \\
& - \frac{(m+l+3)(m+l+1)(m+l+2)}{(2l+5)(2l+3)} A_{l+2}^{m+1} - \frac{(l-m)(l+m+1)(2m+1)}{4l(l+1)-3} A_l^{m+1} \\
& \left. \left. + \frac{(l-m-2)(l-m-1)(l-m)}{(2l-3)(2l-1)} A_{l-2}^{m+1} \right] + A_l^{m'} \right\} \Big|_{r=1} = 0. \tag{7.14}
\end{aligned}$$

Für $r \rightarrow \infty$ müssen wieder alle $A_l^m(r)$ außer $A_0(r)$ gegen Null gehen.

7.1.3 Symmetrien

Die Dichteverteilung $\rho(\mathbf{r})$ genügt beim Scherfluss folgenden Symmetrien:

- $\rho(\mathbf{r})$ hat Parität $\Pi = 1$, obwohl das Strömungsfeld keine solche Symmetrie besitzt. Da für die Kugelflächenfunktionen

$$Y_l^m(\mathbf{r}) = (-1)^l Y_l^m(-\mathbf{r})$$

gilt, kommen in der Entwicklung nur gerade l vor. Das sieht man auch an den Gleichungen (7.13) und (7.14). Dort koppelt A_l nur mit A_{l+2} und A_{l-2} . Wenn ich die Rekursion mit $l = 0$ beginne, gibt es also nur gerade l .

7 Kolloid im Scherfluss

- Das Strömungsfeld $u_z = -u x$ ist symmetrisch bezüglich der xz -Ebene. Die Dichteverteilung weist daher ebenfalls diese Symmetrie auf. Daher kommen für $\rho(r, \theta, \phi)$ nur symmetrische Funktionen in ϕ in Frage, der Term $e^{im\phi}$ der Kugelflächenfunktionen wird also zu $\cos m\phi$. Aus diesem Grund muss auch nur über positive m summiert werden, was die Anzahl der Gleichungen fast halbiert.

Aufgrund der Symmetrien sieht die Entwicklung der Dichte wie folgt aus:

$$\rho(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^N \sum_{m=0}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \quad l = 0, 2, 4, \dots \quad (7.15)$$

Die Anzahl der Gleichungen wird von $(N + 1)^2$ auf $N^2/4 + N + 1$ gesenkt.

7.1.4 Erstellung des Gleichungssystems

Beim Aufschreiben der Gleichungen muss folgendes beachtet werden:

- Wird $A_l^0 P_l^0$ in Gleichung (7.9) eingesetzt, so entstehen Terme der Art $A_l^0 P_{l+2}^1$, $A_l^0 P_{l+2}^{-1}, \dots, A_l^0$ wird also in Gleichungen mit Label $\frac{1}{l+2}, \frac{-1}{l+2}, \dots$ eingeordnet. Da es aber nach der neuen Entwicklung (7.15) keine Gleichung mit Label $\frac{-1}{l+2}$ gibt, wird dieser Term ebenfalls in die Gleichung mit Label $\frac{1}{l+2}$ eingeordnet. Er tritt in dieser Gleichung also doppelt auf. Alle A_l^0 , die außerhalb des Laplace-Teils der Gleichung stehen, werden daher mit einem Faktor 2 versehen.
- In den Gleichungen mit $l = N$ müssen die Terme mit $l + 2$ weggelassen werden.

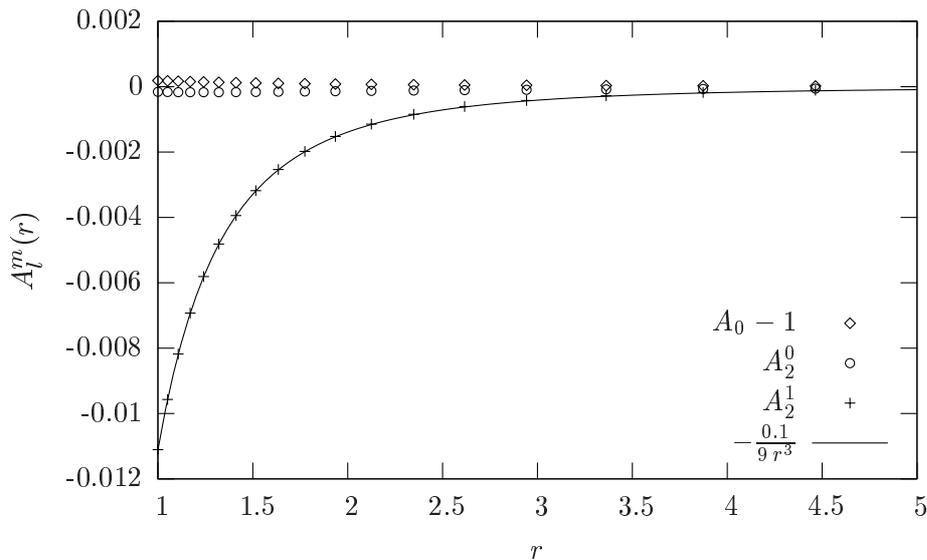
Zum Beispiel lautet Gleichung $\frac{1}{2}$:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} u r \left(2 \frac{4}{63} A_4^{0'}(r) - 2 \frac{1}{21} A_2^{0'}(r) - 2 \frac{1}{3} A_0^{0'}(r) - \frac{120}{63} A_4^{2'}(r) - \frac{12}{21} A_2^{2'}(r) \right) \\ & - \frac{1}{2} u \left(-2 \frac{20}{63} A_4^0(r) + 2 \frac{12}{21} A_2^0(r) + \frac{600}{63} A_4^2(r) - \frac{24}{21} A_2^2(r) \right) \\ & + A_2^{1''}(r) + \frac{2}{r} A_2^{1'}(r) - 6 A_2^1(r) = 0 \end{aligned} \quad (7.16)$$

Beim Aufschreiben der Randbedingungen müssen dieselben Punkte wie oben beachtet werden, insbesondere der Faktor 2.

7.1.5 Numerische Lösung des Gleichungssystems

Das Gleichungssystem (7.13), (7.14) habe ich wieder mit AUTO 2000 gelöst. Dabei steigt die erforderliche Ordnung N wieder in etwa proportional zu u . Die numerischen Ergebnisse sind mit $N = 14$ erstellt. Alle folgenden Abbildungen sind daher für Geschwindigkeiten $u \leq 10$.



Abbildungung 7.2: Numerische Ergebnisse für die Entwicklungskoeffizienten von ρ verglichen mit (7.17) für $u = 0.1$.

7.1.6 Test der Entwicklung um $u = 0$

In erster Ordnung in u war A_2^1 als einziger Entwicklungskoeffizient von Null verschieden, siehe (7.7),

$$A_l^m(r) = \delta_{l,0} - \frac{u}{9r^3} \delta_{l,2} \delta_{m,1} + \mathcal{O}(u^2). \quad (7.17)$$

In Abbildung 7.2 sind die numerischen Ergebnisse für die $A_l^m(r)$ zusammen mit $A_2^1(r)$ aus (7.17) für $u = 0.1$ aufgetragen. Man sieht, dass für $u \ll 1$ A_2^1 der dominierende Koeffizient ist. Seine funktionale Abhängigkeit ist gut durch (7.17) gegeben.

7.1.7 Diskussion der Ergebnisse

Konturplot

Abbildungung 7.3 zeigt einen Konturplot der Dichteverteilung in der xz -Ebene für $u = 5$. In dieser Ebene sind die deutlichsten Effekte zu sehen. Der Punkt maximaler Dichte ist für $u \ll 1$ bei $r = 1$, $\theta = \pi/4$ und $\phi = 0$, siehe die erste Ordnung der Entwicklung um $u = 0$ in (7.7). Für größere u steigt der Winkel θ maximaler Dichte an. Vergleiche dazu Abbildung 7.4.

Kontaktdichte bei $\phi = 0$

In erster Ordnung in u ist die Dichte gegeben durch, siehe (7.7),

$$\rho(r, \theta, \phi) = 1 + \frac{u}{3r^3} \cos \theta \sin \theta \cos \phi + \mathcal{O}(u^2). \quad (7.18)$$

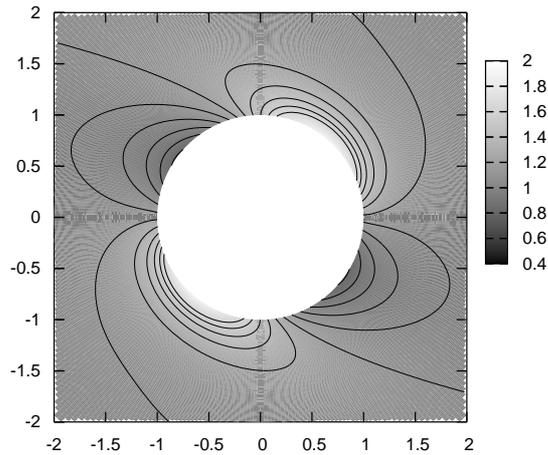


Abbildung 7.3: Konturplot der Dichteverteilung für $u = 5$ in der xz -Ebene. Die Konturlinien gehen von 0.4 bis 1.5 mit Schrittweite 0.1.

In Abbildung 7.4 ist die Dichte bei $r = 1$, $\phi = 0$ als Funktion von θ aufgetragen. Man sieht, dass die Funktion für wachsende u immer mehr von (7.18) abweicht. Sie verliert die Symmetrie um $\rho = 1$. Die Dichte kann in positiver Richtung beliebig ansteigen, in negativer Richtung ist sie aber durch $\rho = 0$ beschränkt.

Dichte bei $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$

Aus Abbildung 7.4 ist ersichtlich, dass zumindest für $u \ll 1$ die Kontaktdichte bei $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$ am größten ist. Deshalb habe ich ρ als Funktion von r für diese Winkel aufgetragen, siehe Abbildung 7.5. Man sieht, dass die Funktion $e^{-ur/2}/r^3$ gut angefitet werden kann. Die Potenz r^{-3} habe ich gewählt, weil dies die Potenz in erster Ordnung in u in Gleichung (7.7) ist. Der Abfall mit $e^{-ur/2}$ erklärt wie im Fall des gleichförmig bewegten Kolloids, warum die Entwicklung um $u = 0$ in höherer Ordnung nicht funktioniert. Eine lokale analytische Lösung wie in Abschnitt 4.1.6 ist in dieser Geometrie nicht möglich.

Dichte bei $\theta = 3\pi/4$, $\phi = 0$

Bei $\theta = 3\pi/4$, $\phi = 0$ ist die Kontaktdichte für $u \ll 1$ minimal. Die Dichte bei diesen Winkeln in Abhängigkeit von r ist in Abbildung 7.6 aufgetragen. Während der Abfall der Dichte bei den Winkeln $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$ sehr ähnlich demjenigen vor einem gleichförmig bewegten Kolloides ist, zeigt er hier qualitative Unterschiede zu demjenigen hinter dem gleichförmig bewegten Kolloid, vergleiche Abbildung 4.6. Die Dichte wird für große u nochmal größer als Eins.

Trägheitsmoment

Wenn ich das Ausmaß der Störung der Dichtefunktion in der Nähe des Kolloids beim Scherfluss quantitativ darstellen möchte, finde ich folgendes Problem: Im Fall des Kolloids, das gleichförmig durch die Polymerlösung bewegt wird, ist die Dichte direkt vor

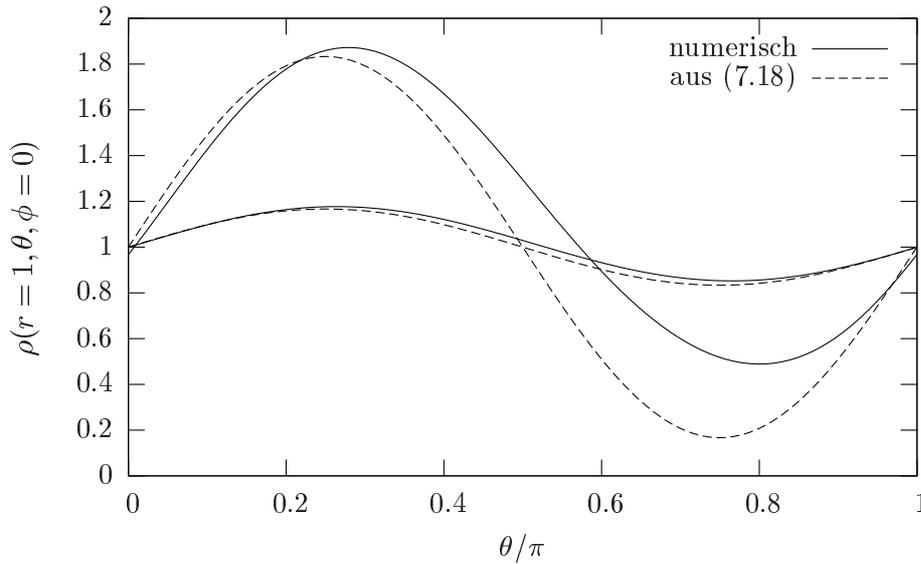


Abbildung 7.4: Dichte bei $r = 1$ in der xz -Ebene ($\phi = 0$) für $u = 1$ (kleine Amplitude) und $u = 5$ (große Amplitude). In dieser Ebene ist der Effekt am größten.

dem Kolloid immer am größten. Dadurch war das Maß der Störung gegeben durch die Dichte an diesem Punkt. Im jetzigen Problem ist der Ort der größten Dichte nicht mehr konstant, er hängt von u ab, vergleiche Abbildung 7.4. Deshalb berechne ich den Trägheitstensor der Dichteverteilung $\rho - 1$,

$$\Theta_{ij} = \int_V [\rho(\mathbf{r}) - 1] (r^2 \delta_{ij} - x_i x_j) dV. \quad (7.19)$$

Das dimensionslose Trägheitsmoment wird in Einheiten von $R^4 \rho_\infty$ gemessen. Bedingung für die Endlichkeit des Ausdruckes (7.19) ist das ausreichend schnelle Abfallen der Koeffizienten der Kugelflächenfunktionen. Das Volumenelement dV enthält zwei Potenzen in r , der Integrand noch einmal zwei. Also müssen die $A_l^m(r)$ multipliziert mit r^4 schnell genug abfallen. Das ist jedoch numerisch nicht der Fall. Deshalb habe ich das Trägheitsmoment auf der Kugeloberfläche mit $r = 1$ ausgerechnet. So bekomme ich also eine Aussage über die Winkelverteilung der Kontaktdichte,

$$\Theta'_{ij} = \int_S [\rho(1, \theta, \phi) - 1] (\delta_{ij} - x_i x_j) dS. \quad (7.20)$$

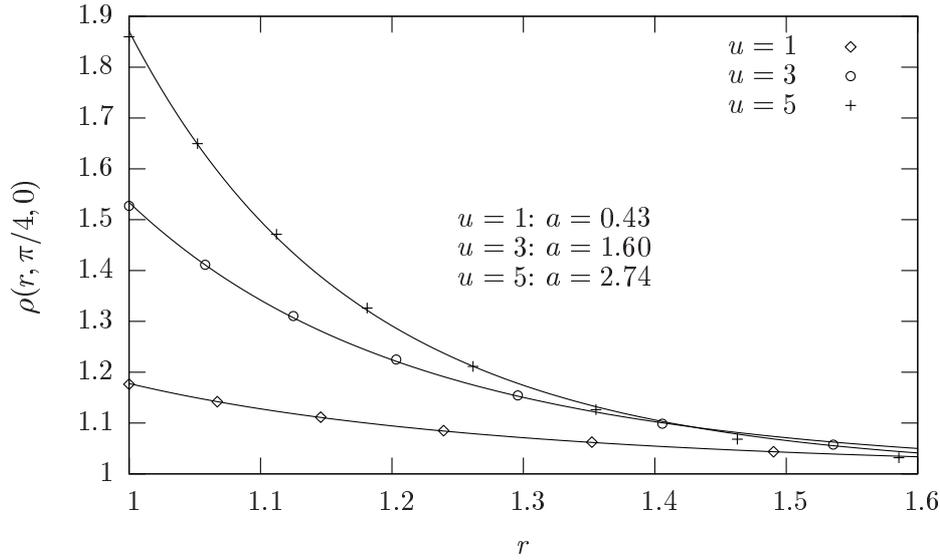


Abbildung 7.5: Dichte bei $\theta = \pi/4$, $\phi = 0$. Die Punkte sind die numerischen Ergebnisse, die Linien sind Fits der Form $e^{-a r}/r^3$. a ist etwa $\frac{u}{2}$.

Die einzelnen Einträge des symmetrischen Tensors Θ'_{ij} werden nun durch die $A_l^m(1)$ dargestellt,

$$\begin{aligned}
 \Theta'_{xx} &= \int_S [\rho(1, \theta, \phi) - 1] (1 - x^2) dS \\
 &= \int_S [\rho(1, \theta, \phi) - 1] \underbrace{(1 - \sin^2 \theta \cos^2 \phi)}_{(*)} dS \\
 &\quad (*) = \frac{2}{3} P_0(\cos \theta) + \frac{1}{3} P_2^0(\cos \theta) - \frac{1}{6} P_2^2(\cos \theta) \cos(2\phi) \\
 &= 4\pi \left\{ \frac{2}{3} [A_0(1) - 1] + \frac{1}{15} A_2^0(1) - \frac{2}{5} A_2^2(1) \right\}. \tag{7.21}
 \end{aligned}$$

Bei der Integration im letzten Schritt wurde wieder die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen ausgenutzt. Analog habe ich alle Einträge des Tensors ausgerechnet, wobei alle Integrale, die y zur ersten Potenz enthalten, Null sind, da die Dichte symmetrisch in y ist,

$$\begin{aligned}
 \Theta'_{xy} &= \Theta'_{yx} = 0, \\
 \Theta'_{xz} &= \Theta'_{zx} = 4\pi \frac{1}{5} A_2^1(1), \\
 \Theta'_{yy} &= 4\pi \left\{ \frac{2}{3} [A_0(1) - 1] + \frac{1}{15} A_2^0(1) + \frac{2}{5} A_2^2(1) \right\}, \\
 \Theta'_{yz} &= \Theta'_{zy} = 0, \\
 \Theta'_{zz} &= 4\pi \left\{ \frac{2}{3} [A_0(1) - 1] - \frac{2}{15} A_2^0(1) \right\}. \tag{7.22}
 \end{aligned}$$

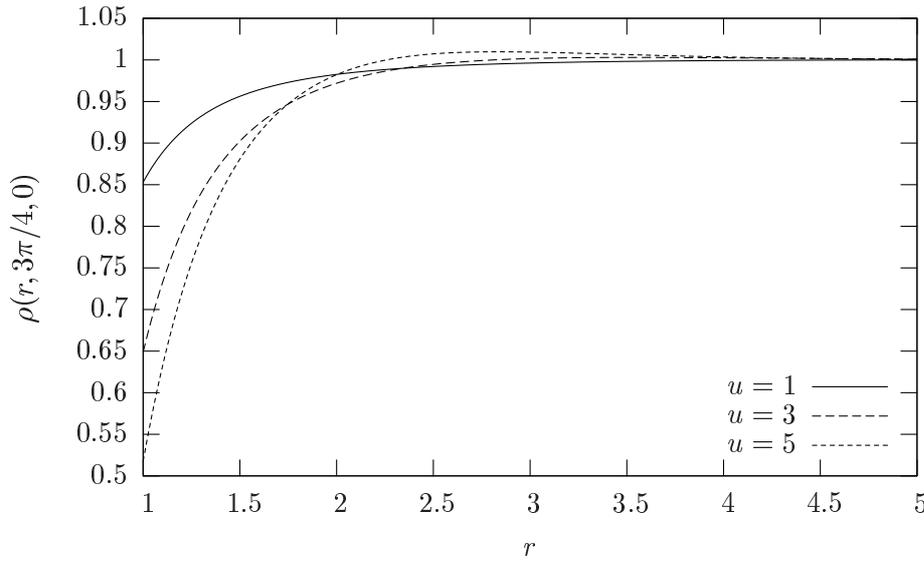


Abbildung 7.6: Dichte bei $\theta = 3\pi/4$, $\phi = 0$. Für große u wird ρ nochmal größer als Eins. An dieser Stelle wird der Flügel mit höherer Dichte überquert, der vom Anstau bei $\theta = \pi/4$ herrührt. Für kleine u ist dieser Flügel noch nicht ausgeprägt genug.

Der Trägheitstensor sieht also folgendermaßen aus:

$$\Theta'_{ij} = \begin{pmatrix} \Theta'_{xx} & 0 & \Theta'_{xz} \\ 0 & \Theta'_{yy} & 0 \\ \Theta'_{xz} & 0 & \Theta'_{zz} \end{pmatrix}. \quad (7.23)$$

Die Eigenwerte dieses Tensors geben Auskunft über das Ausmaß der Störung der Dichteverteilung auf der Oberfläche der verbotenen Zone. Die Eigenvektoren sind die Hauptträgheitsachsen. Sie geben Auskunft über die Winkelverteilung der Dichte.

Die Eigenwerte sind

$$\lambda_1 = \Theta'_{yy}, \quad (7.24)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} \left[\Theta'_{xx} + \Theta'_{zz} + \sqrt{(\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz})^2 + 4 \Theta'_{xz}{}^2} \right], \quad (7.25)$$

$$\lambda_3 = \frac{1}{2} \left[\Theta'_{xx} + \Theta'_{zz} - \sqrt{(\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz})^2 + 4 \Theta'_{xz}{}^2} \right]. \quad (7.26)$$

Die Eigenvektoren sind

$$\mathbf{v}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (7.27)$$

$$\mathbf{v}_2 = \begin{pmatrix} -\frac{\Theta'_{xz}}{\frac{1}{2}[\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz} - \sqrt{(\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz})^2 + 4\Theta'^2_{xz}}]} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (7.28)$$

$$\mathbf{v}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{\Theta'_{xz}}{\frac{1}{2}[\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz} + \sqrt{(\Theta'_{xx} - \Theta'_{zz})^2 + 4\Theta'^2_{xz}}]} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (7.29)$$

Der Eigenvektor \mathbf{v}_1 zeigt, dass die Dichte symmetrisch in y ist. Die beiden anderen Vektoren liegen in der xz -Ebene. Sie zeigen in die Richtung des Zentrums hoher Dichte (\mathbf{v}_3) beziehungsweise der Verarmung (\mathbf{v}_2). Der Winkel θ_0 der Hauptachse \mathbf{v}_3 ist durch

$$\theta_0 = \arctan \left[\frac{(v_3)_x}{(v_3)_z} \right] \quad (7.30)$$

gegeben. Dies ist in Abbildung 7.7 aufgetragen. θ_0 nimmt wie besprochen mit steigendem u zu. In Abbildung 7.8 sind die Eigenwerte λ aufgetragen und diskutiert.

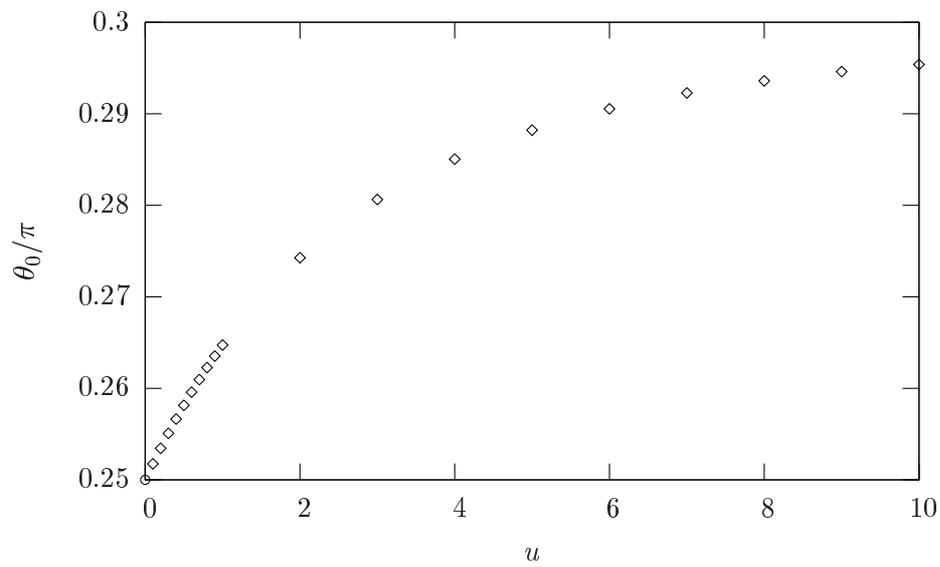


Abbildung 7.7: Winkel θ_0 der Hauptträgheitsachse, die zum Zentrum der größten Dichte zeigt. Der Punkt bei $u = 0$ kommt aus der Entwicklung um $u = 0$. Für $u = 0$ ist zwar kein Trägheitsmoment vorhanden aber es ist der korrekte Grenzwert für $u \rightarrow 0$.

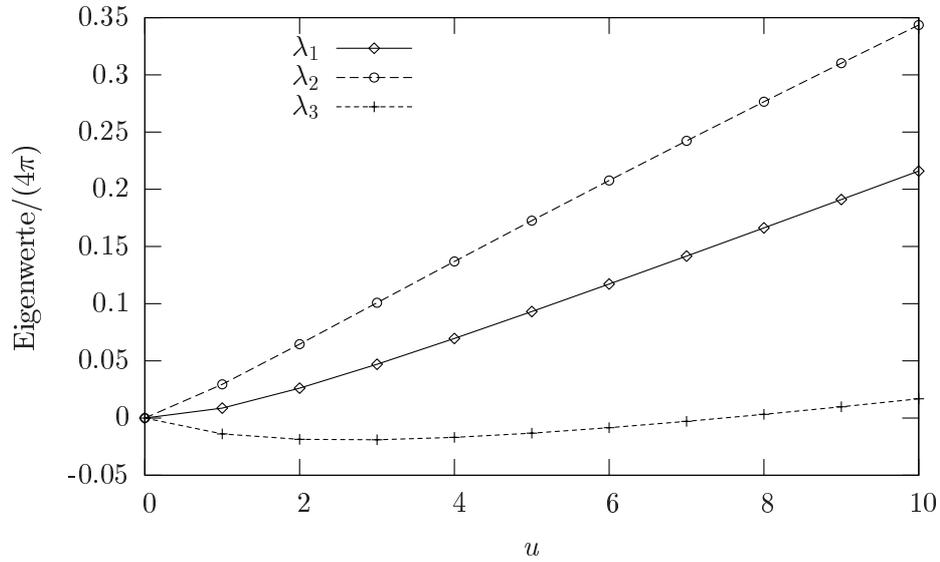


Abbildung 7.8: Eigenwerte λ des Tensors Θ' . λ_1 beginnt mit Steigung Null, da in erster Ordnung in u die Funktion $\rho - 1$ einen symmetrischen Quadrupol bildet. In Abbildung 7.9 sieht man, dass bei Rotation um v_1 im Falle eines perfekten Quadrupols das Trägheitsmoment verschwindet, da gleich viel positive wie negative „Masse“ vorhanden ist. Für steigende u überwiegt allerdings die positive Masse und das Trägheitsmoment steigt an. λ_2 steigt nahezu linear mit u an. Diesen Eigenwert benutze ich als Maß für die Störung der Dichtefunktion. Wie ebenfalls aus Abbildung 7.9 ersichtlich, ist λ_3 für das Quadrupol zunächst negativ. Mit steigenden u überwiegt allerdings schließlich die positive Masse am +Pol, das Trägheitsmoment wird positiv.

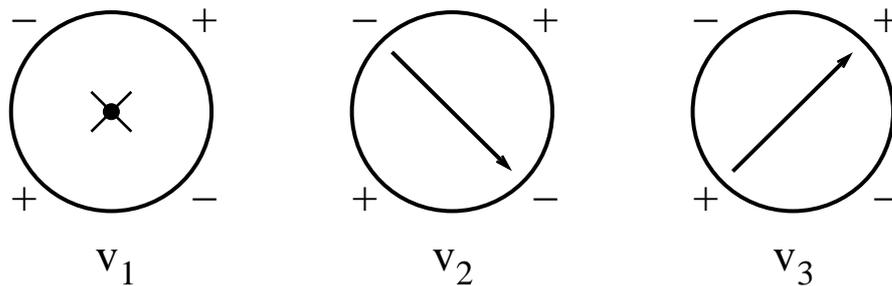


Abbildung 7.9: Hauptträgheitsachsen der Funktion $\rho - 1$ für $r = 1$.

7.2 Endlicher Kolloidradius R_K

In diesem Abschnitt werde ich den Einfluss des Kolloids auf das Strömungsfeld \mathbf{u} berücksichtigen. Befindet sich das Kolloid im Scherfluss (7.1), so spürt es aufgrund der Reibung des Lösungsmittels ein Drehmoment, es beginnt, um die y -Achse zu rotieren. Im stationären Zustand rotiert das Kolloid mit konstanter Winkelgeschwindigkeit, auf seiner Oberfläche ist die Geschwindigkeit des Lösungsmittels gleich derjenigen der Oberfläche. Das folgende Strömungsfeld ist so aufgebaut, dass es für große Abstände gegen das ungestörte Feld (7.1) geht und die Randbedingung auf dem Kolloid erfüllt ist [14]. Die Geschwindigkeit u_θ der Oberfläche des Kolloids ist dabei gleich dem Mittelwert von u_θ des ungestörten Flusses bei $r = R_K$,

$$\begin{aligned} u_r &= -u \cos \theta \sin \theta \cos \phi \left(r - \frac{5}{2} \frac{R_K^3}{r^2} + \frac{3}{2} \frac{R_K^5}{r^4} \right), \\ u_\theta &= -u \left[\left(-r + \frac{R_K^5}{r^4} \right) \sin^2 \theta \cos \phi - \frac{1}{2} \frac{R_K^5}{r^4} \cos \phi \right], \\ u_\phi &= -\frac{u}{2} \frac{R_K^5}{r^4} \cos \theta \sin \phi. \end{aligned} \quad (7.31)$$

Da Längen wieder in Einheiten von $R = R_K + R_P$ gemessen werden, bewegt sich das dimensionslose R_K zwischen Null und Eins.

7.2.1 Entwicklung um $u = 0$

Den Trend des Einflusses von R_K kann man an der Entwicklung um $u = 0$ sehen. Ich werde wie immer folgende Entwicklung durchführen:

$$\rho(r, \theta, \phi; u) = \rho_0 + u \rho_1 + u^2 \rho_2 + \dots \quad (7.32)$$

Dabei geht die Rechnung analog zu Abschnitt 7.1.1, für die erste Ordnung ändert sich nur $u_r(1, \theta, \phi)$ in

$$\underbrace{-\mathbf{u} \cdot \nabla \rho_0}_{=0} + u \Delta \rho_1 = 0, \quad (7.33)$$

$$\left(-u_r \rho_0 + u \frac{\partial}{\partial r} \rho_1 \right) \Big|_{r=1} = 0. \quad (7.34)$$

$u_r(1, \theta, \phi)$ hat den neuen Vorfaktor $(1 - \frac{5}{2} R_K^3 + \frac{3}{2} R_K^5)$. Diesen Faktor bekommt also auch ρ_1 ,

$$\rho_1(r, \theta, \phi) = -\frac{1}{9 r^3} P_2^1(\cos \theta) \cos \phi \left(1 - \frac{5}{2} R_K^3 + \frac{3}{2} R_K^5 \right). \quad (7.35)$$

Für $u \ll 1$ ist die Dichte also proportional zu $(1 - \frac{5}{2} R_K^3 + \frac{3}{2} R_K^5)$, der Eigenwert λ_2 ist damit ebenfalls proportional zu diesem Faktor.

7.2.2 Entwicklung in Kugelflächenfunktionen

Die Differentialgleichung (7.9) muss um den u_ϕ -Term erweitert werden, da u_ϕ jetzt nicht mehr Null ist,

$$\begin{aligned} & -u_r \frac{\partial \rho}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} - \frac{u_\phi}{r \sin \theta} \frac{\partial \rho}{\partial \phi} + \\ & + \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial^2 \rho}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right] + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \rho}{\partial \phi^2} = 0. \end{aligned} \quad (7.36)$$

Der Winkelanteil von u_r in (7.31) ist identisch mit demjenigen des ungestörten Scherflusses in Gleichung (7.2). Deshalb sind die Rekursionsformeln einfach zu modifizieren, indem man in (7.13) den Faktor $u r$ durch $u \left(r - \frac{5}{2} \frac{R_K^3}{r^2} + \frac{3}{2} \frac{R_K^5}{r^4} \right)$ ersetzt. Hierfür werden also keine neuen Rekursionsformeln benötigt.

Bei u_θ kann ich den ersten Teil analog behandeln. Der zweite Teil taucht in den Gleichungen auf als

$$-u_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial \rho}{\partial \theta} = \text{1. Teil} - u \frac{1}{2} \frac{R_K^5}{r^5} \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\sum_{l=0}^N \sum_{m=0}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \right]. \quad (7.37)$$

Wegen

$$\cos \phi \cos m\phi = \frac{1}{2} \{ \cos [(m+1)\phi] + \cos [(m-1)\phi] \} \quad (7.38)$$

benötige ich zwei Rekursionsformeln, die

$$\frac{\partial}{\partial \theta} P_l^m(\cos \theta) \quad (7.39)$$

durch $P_x^{m+1}(\cos \theta)$ beziehungsweise $P_x^{m-1}(\cos \theta)$ ausdrücken. Diese zu finden war mir nicht möglich, da es dafür keine geschlossenen Rekursionen gibt. (7.39) besteht aus unendlich vielen $P_x^{m+1}(\cos \theta)$ beziehungsweise $P_x^{m-1}(\cos \theta)$. Man kann (7.39) also nur als Reihe angeben. Ich habe diese Reihe allerdings nicht gefunden.

Es gibt aber zum Glück einen Ausweg. Die unendlich vielen Terme kürzen sich mit denen aus dem u_ϕ -Term heraus. Der u_ϕ -Term in (7.36) ist mit dem Feld (7.31) gegeben durch

$$-u_\phi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \rho}{\partial \phi} = u \frac{1}{2} \frac{R_K^5}{r^5} \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \left[\sum_{l=0}^N \sum_{m=0}^l A_l^m(r) P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \right]. \quad (7.40)$$

Wegen

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \cos m\phi = -m \sin m\phi \quad (7.41)$$

und

$$\sin \phi \sin m\phi = \frac{1}{2} \{ \cos [(m-1)\phi] - \cos [(m+1)\phi] \} \quad (7.42)$$

benötige ich die Darstellung von

$$\cot \theta P_l^m(\cos \theta) \quad (7.43)$$

in $P_x^{m+1}(\cos \theta)$ beziehungsweise $P_x^{m-1}(\cos \theta)$. Dies ist wiederum nur durch eine unendliche Reihe möglich, die mir ebenfalls nicht bekannt ist. Man kann jedoch die Koeffizienten dieser Reihe mithilfe der Projektionsintegrale bestimmen. Es ergibt sich, dass sich die unendlich vielen Terme aus (7.43) und (7.39) gerade herauskürzen und nur die die Koeffizienten mit $x = l$ stehen bleiben.

Folgende Formeln habe ich durch Ausprobieren gefunden:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l^{m+1}(\cos \theta) - \frac{m+1}{2} \cot \theta P_l^{m+1}(\cos \theta) = \frac{1}{2} (l-m) [(l-m+1) + 2m] \cdot P_l^m(\cos \theta), \quad (7.44)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \theta} P_l^{m-1}(\cos \theta) + \frac{m-1}{2} \cot \theta P_l^{m-1}(\cos \theta) = -\frac{1}{2} P_l^m(\cos \theta). \quad (7.45)$$

Damit kann ich Gleichung (7.36) wieder in einen Satz von gewöhnlichen Differentialgleichungen für die $A_l^m(r)$ umschreiben.

Bei der Randbedingung bei $r = 1$ kann dies ohne neue Rekursionsformeln geschehen, da nur u_r eingeht. Das entstehende Gleichungssystem habe ich wieder mit AUTO 2000 mit $N = 10$ gelöst.

7.2.3 Einfluss von R_K auf λ_2

Im Abschnitt 7.1.7 habe ich den zweiten Eigenwert des Trägheitstensors (7.23) als Maß für die Störung der Dichtefunktion definiert. Die Abhängigkeit dieser Größe von R_K kann quantitativ studiert werden. In Abbildung 7.10 sieht man, dass λ_2 bei $R_K = 0$ die Steigung Null hat. Dies ist deutlich verschieden zum Fall des gleichförmig bewegten Kolloids, wo die Kurve bei $R_K = 0$ die größte Steigung hat. Dies ist in Kapitel 8 diskutiert.

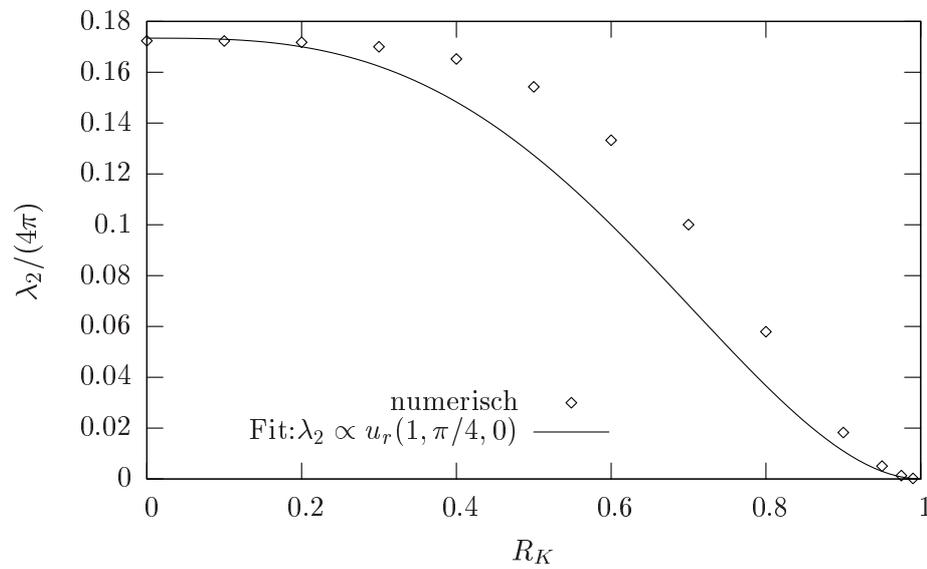


Abbildung 7.10: λ_2 des Trägheitstensors als Funktion von R_K für $u = 5$. Für den Fit habe ich nur die ersten drei Punkte verwendet. Der Fit gibt den Trend an, passt aber nicht sehr gut. In erster Ordnung in u ist λ_2 proportional zu $u_r(1, \pi/4, 0)$, siehe Abschnitt 7.2.1.

8 Vergleich der Ergebnisse aus den Abschnitten 4.2 und 7.2

Die Abhängigkeit der Störung der Dichtefunktion im Fall der geradlinigen Bewegung des Kolloids (Abschnitt 4.2) und beim Scherfluss (Abschnitt 7.2) von R_K unterscheiden sich deutlich voneinander. Dies möchte ich anhand der Flussfelder erläutern. Beim Scherfluss nehme ich als Maß für diese Störung den Eigenwert λ_2 . Für den Fall des gleichförmig bewegten Kolloids ist das Maß der Dichteüberschuss am Staupunkt.

In Abbildung 8.1 ist nochmal die Abhängigkeit der Störung von R_K in erster Ordnung in u aufgetragen. Für größere Geschwindigkeiten stimmen diese Kurven nicht mehr genau, geben aber immer noch den Trend gut an.

Beim Scherfluss hat die Störung für $R_K = 0$ die Ableitung Null. λ_2 ist in diesem Bereich proportional zu $1 - \frac{5}{2} R_K^3$, ändert sich für $R_K \rightarrow 0$ also nur schwach mit R_K . Das kann durch Vergleich der beiden Strömungsfelder für $R_K = 0$ beziehungsweise $R_K = 0.37$ in Abbildung 8.3 verstanden werden. Die Vektoren auf der Oberfläche der verbotenen Zone sind fast gleich groß.

Beim geradlinig bewegten Kolloid ist die Steigung bei $R_K = 0$ maximal. In Abbildung 8.2 sieht man, dass das Flussfeld für $R_K = 0.37$ auf der Oberfläche der verbotenen Zone schon stark abgeschwächt ist im Vergleich zu demjenigen für $R_K = 0$.

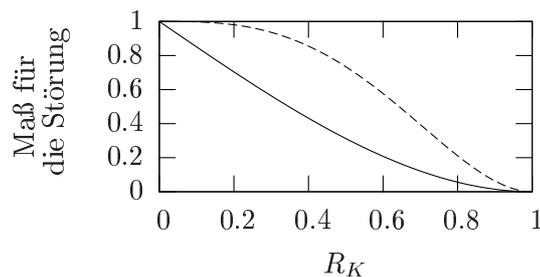


Abbildung 8.1: Abhängigkeit der Störung von R_K für den Fall des gleichförmig bewegten Kolloids (volle Linie) sowie den Scherfluss (gestrichelt). Das Maß ist im ersten Fall die Dichte am Staupunkt, im zweiten Fall der Eigenwert λ_2 des Trägheitstensors. Beide sind bei $R_K = 0$ auf 1 normiert.

8 Vergleich der Ergebnisse aus den Abschnitten 4.2 und 7.2

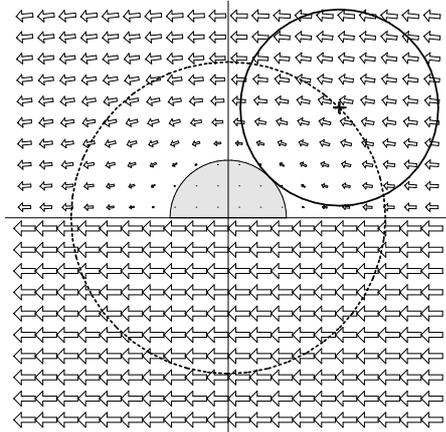


Abbildung 8.2: Das Flussfeld für den Fall der geradlinigen Bewegung.
 Unten: Das ungestörte Flussfeld.
 Oben: Das Flussfeld für $R_K = 0.37$.
 Das Feld auf der Oberfläche der verbotenen Zone ist schon stark abgeschwächt. Deshalb ist der Anstau auch schon stark verringert.

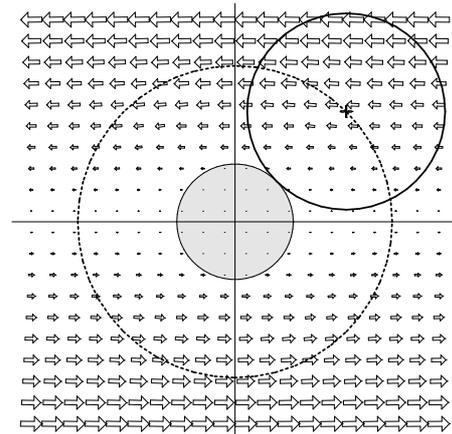
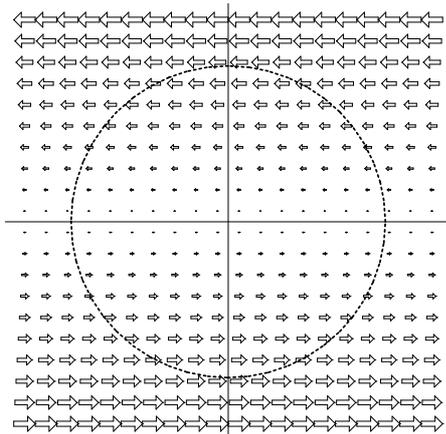


Abbildung 8.3: Links: Der ungestörte Scherfluss.

Rechts: Der Scherfluss für $R_K = 0.37$. Das Feld auf der Oberfläche der verbotenen Zone ist noch weitgehend unbeeinflusst, deshalb ist λ_2 dies auch.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

9.1 Einführung

Weitere Effekte kann man erwarten, wenn zwei Kolloide nahe beieinander durch eine Polymerlösung gezogen werden. Insbesondere erwartet man polymerinduzierte Kräfte zwischen den Kolloiden.

Ich werde mich dabei auf die Behandlung von zwei gleichen Kolloiden beschränken, prinzipiell sind die Lösungsmethoden auch für zwei Kolloide unterschiedlicher Größe anwendbar, dies ist in Abschnitt 9.5 kurz skizziert. Mit den unten vorgestellten bisphärischen Koordinaten kann man das Problem beschreiben, wenn der Abstand d der Mittelpunkte der Kolloide größer als $2R$ ist. Der Fall, in dem sich die verbotenen Zonen überlappen ($d < 2R$), ist mit diesem Koordinatensystem nicht berechenbar. Bis auf den Abschnitt über die Hydrodynamik werden in diesem Kapitel dimensionslose Größen verwendet.

9.1.1 Bisphärische Koordinaten

Da die Oberflächen der verbotenen Zonen der beiden Kolloide Kugeln sind, sind die geeigneten Koordinaten für dieses System die bisphärischen Koordinaten [1],

$$\begin{aligned}x &= \frac{a \sin \eta \cos \phi}{\cosh \mu - \cos \eta}, \\y &= \frac{a \sin \eta \sin \phi}{\cosh \mu - \cos \eta}, \\z &= \frac{a \sinh \mu}{\cosh \mu - \cos \eta}.\end{aligned}\tag{9.1}$$

In Abbildung 9.1 ist dieses Koordinatensystem veranschaulicht. Die Oberfläche $\mu = \mu_0$ ist eine Kugeloberfläche mit Radius $a |\operatorname{csch} \mu_0|$ und Mittelpunkt bei $z = a \coth \mu_0$, $x = y = 0$. Für $\mu_0 \rightarrow 0$ werden diese Kugeln unendlich groß und kommen der xy -Ebene immer näher. Die Fläche $\mu = 0$ ist die xy -Ebene.

Der dimensionslose Abstand d der Mittelpunkte zweier Kugeln bei $\pm\mu_0$ ist größer als 2 und wird durch μ_0 festgelegt,

$$d = 2 \cosh \mu_0.\tag{9.2}$$

Der Faktor a ist eine Skalierung für die Größe der Kugeln. Durch Wahl von a und μ_0 ist die Größe und der Abstand der verbotenen Zonen festgelegt. Da die Kugeln den Radius $R = 1$ haben sollen, ergibt sich für a :

$$\begin{aligned}R = 1 &= a |\operatorname{csch} \mu_0|, \\a &= |\sinh \mu_0|.\end{aligned}\tag{9.3}$$

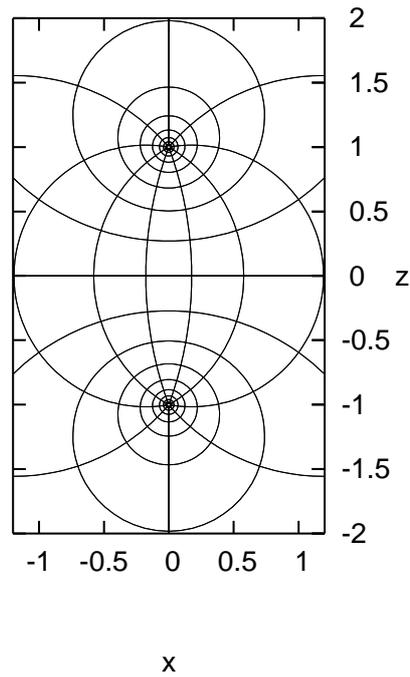


Abbildung 9.1: Das bisphärische Koordinatensystem in der xz -Ebene. Auf den Kreisen ist μ konstant, auf den Linien senkrecht dazu ist η konstant. Dieses Bild ist rotationssymmetrisch um die z -Achse.

Die Einheitsvektoren des Systems sind

$$\begin{aligned} \hat{e}_\mu &= \frac{1}{\cosh \mu - \cos \eta} \begin{pmatrix} -\sinh \mu \sin \eta \cos \phi \\ -\sinh \mu \sin \eta \sin \phi \\ 1 - \cosh \mu \cos \eta \end{pmatrix}, \\ \hat{e}_\eta &= \frac{1}{\cosh \mu - \cos \eta} \begin{pmatrix} (\cosh \mu \cos \eta - 1) \cos \phi \\ (\cosh \mu \cos \eta - 1) \sin \phi \\ -\sinh \mu \sin \eta \end{pmatrix}, \\ \hat{e}_\phi &= \begin{pmatrix} -\sin \phi \\ \cos \phi \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (9.4)$$

Die sogenannten Skalierungsfaktoren sind [1]

$$\begin{aligned} h_\mu = h_\eta &= \frac{a}{\cosh \mu - \cos \eta}, \\ h_\phi &= \frac{a \sin \eta}{\cosh \mu - \cos \eta}. \end{aligned} \quad (9.5)$$

Damit ist das Volumenelement gegeben durch

$$dV = h_\mu d\mu h_\eta d\eta h_\phi d\phi. \quad (9.6)$$

$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist gegeben durch

$$r = a \sqrt{\frac{\cosh \mu + \cos \eta}{\cosh \mu - \cos \eta}}. \quad (9.7)$$

r geht also gegen unendlich für $\mu \rightarrow 0$ und $\eta \rightarrow 0$.

Laplace-Gleichung

Die Laplace-Gleichung separiert mit folgender Ersetzung:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sqrt{\cosh \mu - \cos \eta} D(\mathbf{r}) + 1. \quad (9.8)$$

Für $r \rightarrow \infty$ geht der Term $\sqrt{\cosh \mu - \cos \eta}$ gegen Null wie $\frac{1}{r}$, die Randbedingung im unendlichen ist also erfüllt, so lange D nicht zu stark wächst. Die Laplace-Gleichung sieht mit dieser Ersetzung folgendermaßen aus (mit $k \equiv \cosh \mu - \cos \eta$):

$$\Delta \rho = \frac{k^{5/2}}{a^2} \left[\frac{\partial^2 D}{\partial \mu^2} + \frac{1}{\sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sin \eta \frac{\partial D}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \eta} \frac{\partial^2 D}{\partial \phi^2} - \frac{1}{4} D \right]. \quad (9.9)$$

Der Winkelanteil des Laplace-Operators ist in dieser Darstellung wieder identisch zu demjenigen in Kugelkoordinaten. Eigenfunktionen sind also wieder die Kugelflächenfunktionen. Deshalb werde ich die Funktion $D(\mathbf{r})$ in Kugelflächenfunktionen entwickeln,

$$D(\mu, \eta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_l^m(\mu) P_l^m(\cos \eta) e^{im\phi}. \quad (9.10)$$

Man kann sich fragen, ob die Kugelflächenfunktionen auch bezüglich des Maßes (9.6) orthogonal sind. Das Gleichungssystem, das am Ende herauskommt, ist ein System in drei Variablen, wobei die beiden Winkel die gleichen Bereiche wie in Kugelkoordinaten haben. Deshalb genügt die Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen bezüglich des üblichen Skalarproduktes um die Gleichungen für die Koeffizienten $A_l^m(\mu)$ durch Projektion auf die jeweilige Kugelflächenfunktion herzuleiten.

Berechnung der Kräfte

Die Kraft auf die Kolloide berechne ich analog zum Fall eines Kolloides. Die Kraft in Richtung \hat{n} ist also das Integral über die Oberfläche S der verbotenen Zone eines Kolloids von $\hat{e}_\mu \cdot \hat{n}$ multipliziert mit der Polymerdichte und $k_B T$. Die dimensionslose Kraft wird wieder in Einheiten von $R^2 \rho_\infty k_B T$ gemessen. \hat{e}_μ zeigt für positive μ in die Kugel hinein, dies ist für das Vorzeichen der Kraft wichtig,

$$F_n = \int_S dS (\hat{e}_\mu \cdot \hat{n}) \rho(\mu_0, \eta, \phi). \quad (9.11)$$

Das Oberflächenelement ist $dS = h_\eta d\eta h_\phi d\phi$.

Kraft in z -Richtung, der Richtung der Verbindungsachse der Kolloide: Mit $\hat{e}_\mu \cdot \hat{e}_z = \frac{1 - \cosh \mu \cos \eta}{\cosh \mu - \cos \eta}$ und (9.8) ergibt sich

$$F_z = a^2 \int_0^\pi \sin \eta d\eta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1 - \cosh \mu_0 \cos \eta}{(\cosh \mu_0 - \cos \eta)^{5/2}} D(\mu_0, \eta, \phi). \quad (9.12)$$

Die Kraft skaliert mit a^2 , denn die Oberfläche der Kugel wächst auch mit a^2 . Da D eine Reihe in Kugelflächenfunktionen ist und

$$\int_0^{2\pi} d\phi e^{im\phi} = 2\pi \delta_{m,0} \quad (9.13)$$

gilt, tragen zur Kraft nur die $A_l^0(\mu_0)$ bei. Von diesen aber alle, wobei der Betrag des Integrals (9.12) mit wachsendem l immer kleiner wird. Das Integral (9.12) kann mit Mathematica numerisch berechnet werden.

Kraft in x -Richtung, der Bewegungsrichtung für den Fall zweier nebeneinander bewegter Kolloide: Mit $\hat{e}_\mu \cdot \hat{e}_x = -\frac{\sinh \mu \sin \eta \cos \phi}{\cosh \mu - \cos \eta}$ ergibt sich hier

$$F_x = -a^2 \int_0^\pi \sin \eta d\eta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{\sinh \mu_0 \sin \eta \cos \phi}{(\cosh \mu_0 - \cos \eta)^{5/2}} D(\mu_0, \eta, \phi). \quad (9.14)$$

Wegen

$$\int_0^{2\pi} d\phi \cos \phi e^{im\phi} = \pi \delta_{m,1} \quad (9.15)$$

tragen hier nur die $A_l^1(\mu_0)$ zur Kraft bei. Die einzelnen Koeffizienten können wieder numerisch mit Mathematica berechnet werden.

9.1.2 Superpositionsnäherung

Die Superpositionsnäherung wird in [9] benutzt, um die Polymerdichte in der Nähe zweier Kolloide zu berechnen. Nach dieser ist die Polymerdichte in der Nähe von zwei Kolloiden das Produkt aus den Dichten in der Nähe einzelner Kolloide an den Orten $\mathbf{R}_{1,2}$,

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}) \approx \rho^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_2). \quad (9.16)$$

Die Funktion $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ erfüllt jedoch weder die bekannte Differentialgleichung für die stationäre Dichte,

$$-\mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \Delta \rho = 0$$

noch die Randbedingungen auf den verbotenen Zonen.

9.1.3 Hydrodynamische Kräfte zwischen den Kolloiden ohne Polymere

Zeitreversibilität

Die Stokes-Gleichung [2]

$$\eta \Delta \mathbf{v} = \nabla p \quad (9.17)$$

ist linear im Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} . Daraus ergibt sich die Zeitreversibilität: Ein Körper bewege sich in einer Flüssigkeit. Im Bezugssystem des Körpers sei das Geschwindigkeitsfeld der ihn umgebenden Flüssigkeit gegeben durch \mathbf{v} . Wenn man nun den Geschwindigkeitsvektor \mathbf{v} an jedem Punkt umdreht ($\mathbf{v}' = -\mathbf{v}$), so ist \mathbf{v}' ebenfalls eine Lösung der Stokes-Gleichung für denselben Körper, der sich allerdings in entgegengesetzter Richtung bewegt. Die Operation „alle Geschwindigkeiten umdrehen“ entspricht einer Zeitumkehr. Es ist, als ob man den Film des Prozesses rückwärts anschaut. Die Eigenschaft, dass wie oben beschrieben der zeitumgekehrte Prozess dem tatsächlichen für umgedrehte Randbedingungen (Körper wird entgegengesetzt bewegt) entspricht, nennt man Zeitreversibilität.

Die Zeitreversibilität der Stokes-Gleichung ist ein bekanntes Phänomen, das zum Beispiel das Schwimmen von Bakterien bei kleinen Reynoldszahlen erschwert. Bei turbulenten Strömungen, bei denen die Nichtlinearität der Navier-Stokes-Gleichung relevant wird, gilt dieses Argument nicht. Wenn zum Beispiel eine Kugel turbulent umströmt wird, so bildet sich hinter ihr ein Wirbel. Nach Umdrehen der Randbedingungen ist dieser Wirbel natürlich auf der anderen Seite, wenn man den Film rückwärts anschaut, ist er noch auf derselben Seite. Der rückwärts betrachtete Film zeigt einen unphysikalischen Vorgang.

Zwei gleiche Kugeln nahe beieinander

Wenn zwei gleiche Kugeln mit gleicher Kraft, zum Beispiel der Gewichtskraft bei Sedimentation, durch eine Flüssigkeit bewegt werden, so gibt es aufgrund der Zeitreversibilität keine Kräfte zwischen ihnen. Die einzige Bewegung, bei der der rückwärts betrachtete Film die Bewegung mit umgedrehten Randbedingungen zeigt, ist die Bewegung mit konstantem Abstand. Zwei gleiche Kugeln, die nebeneinander oder hintereinander mit gleicher Kraft angetrieben werden, bewegen sich parallel zur antreibenden Kraft. Wenn die beiden Kugeln nicht genau neben- oder hintereinander bewegt werden, so erlaubt die Symmetrie noch eine Translation zur Seite. Die Bewegungsrichtung ist in diesem Fall nicht parallel zur antreibenden Kraft. Über den Betrag der Reibungskraft des Duros im Vergleich zu einer einzelnen Kugel kann mithilfe des Symmetrieargumentes keine Aussage getroffen werden. Dafür muss man die Stokes-Gleichung lösen.

9.2 Zwei gleiche Kolloide nebeneinander

Hier werde ich den Fall untersuchen, in dem zwei Kolloide nebeneinander mit konstanter Geschwindigkeit durch eine Polymerlösung bewegt werden, siehe Abbildung 9.2. Die Kolloide sollen den Strömungsfluss nicht beeinflussen. Es ist prinzipiell kein Problem, den

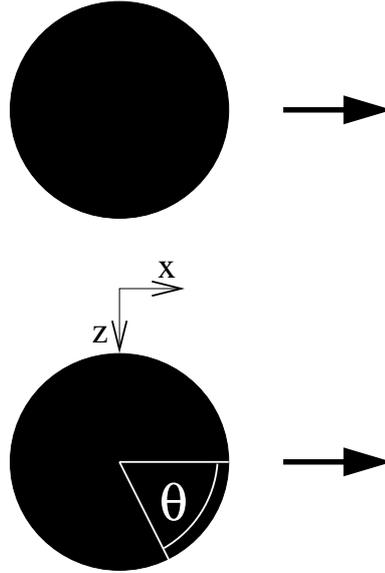


Abbildung 9.2: Zwei Kolloide derselben Größe werden nebeneinander durch eine Polymerlösung bewegt. Die Definition des Winkels θ wird in Abschnitt 9.2.3 für die Abbildung der Kontaktdichte benötigt.

Stokes-Fluss um die zwei Kolloide analog zu den Abschnitten 4.2 und 7.2 in die Gleichungen aufzunehmen. Es gibt für diesen aber keinen analytischen Ausdruck. Im Fall eines einzelnen Kolloids zeigte sich in Abschnitt 4.3.2, dass die Reibungskraft durch Polymere für $u \ll 1$ proportional zu $[1 - \frac{1}{2}R_K + \frac{3}{2}R_K^3]$ ist. Man könnte also näherungsweise dieselbe Abhängigkeit der Kräfte von R_K bei zwei Kolloiden annehmen, getestet ist dies jedoch nicht.

Das Strömungsfeld im mitbewegten System ist gegeben durch

$$\mathbf{u} = -u \hat{e}_x. \quad (9.18)$$

Ich habe die x -Richtung und nicht etwa die y -Richtung für den Fluss gewählt, da dadurch das System symmetrisch in ϕ ist. Ich benötige also wieder nur positive m .

9.2.1 Transformation der Gleichungen in bispärische Koordinaten

Die Gleichung für die stationäre Dichte ist

$$u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \Delta \rho = 0. \quad (9.19)$$

Der Laplaceteil ist durch (9.9) gegeben. Der erste Term auf der linken Seite von (9.19) muss noch in bispärische Koordinaten transformiert werden,

$$u \frac{\partial \rho}{\partial x} = u \hat{e}_x \cdot \left(\sum_{n=\mu,\eta,\phi} \hat{e}_n \frac{1}{h_n} \frac{\partial \rho}{\partial n} \right). \quad (9.20)$$

Der Ausdruck in den großen Klammern auf der rechten Seite ist der Gradient von ρ , siehe [1]. Mit (9.4), (9.5), (9.8) und $k \equiv \cosh \mu - \cos \eta$ erhalte ich

$$\begin{aligned} u \frac{\partial \rho}{\partial x} = & \frac{u k^{1/2}}{a} \left[-\sinh \mu \sin \eta \cos \phi \frac{\partial D}{\partial \mu} \right. \\ & + (\cosh \mu \cos \eta - 1) \cos \phi \frac{\partial D}{\partial \eta} \\ & \left. - \frac{1}{2} \cosh \mu \sin \eta \cos \phi D - \sin \phi \frac{k}{\sin \eta} \frac{\partial D}{\partial \phi} \right]. \end{aligned} \quad (9.21)$$

In (9.9) und (9.21) stehen Vorfaktoren k (zu unterschiedlichen Potenzen) und a . Wenn man die ganze Gleichung mit a^2 multipliziert, hat man nur noch den Faktor au vor (9.21).

Den Faktor k^α würde ich eigentlich gerne so wegkürzen, dass er vor dem Laplace-Teil $\Delta \rho$ in Gleichung (9.19) wegfällt. In diesem Fall tritt aber k^{-2} vor (9.21) auf. Dies führt zu einer Singularität bei $\mu = 0, \eta = 0$, die innerhalb des betrachteten Gebiets liegt. Deshalb kürze ich nur mit $k^{1/2}$, so habe ich überall ganzzahlige positive Potenzen von k . (9.19) wird also zu

$$\begin{aligned} au \left[-\sinh \mu \sin \eta \cos \phi \frac{\partial D}{\partial \mu} + (\cosh \mu \cos \eta - 1) \cos \phi \frac{\partial D}{\partial \eta} \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \cosh \mu \sin \eta \cos \phi D - \sin \phi \frac{k}{\sin \eta} \frac{\partial D}{\partial \phi} \right] \\ + k^2 \left[\frac{\partial^2 D}{\partial \mu^2} + \frac{1}{\sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sin \eta \frac{\partial D}{\partial \eta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \eta} \frac{\partial^2 D}{\partial \phi^2} - \frac{1}{4} D \right] = 0. \end{aligned} \quad (9.22)$$

Der Faktor k^2 führt dazu, dass die zweite Ableitung eines $A_l^m(\mu)$ in verschiedenen Gleichungen auftaucht. Ich habe kein Programm für gekoppelte Differentialgleichungen gefunden, das mit mehreren Ableitungen der höchsten Ordnung in einer Gleichung umgehen kann. Deshalb muss ich die Gleichungen nach den zweiten Ableitungen auflösen. Dies ist möglich, wenn die Entwicklung bei $l = N$ abgeschnitten wird. Es ist ein lineares Gleichungssystem, die Anzahl der Gleichungen ist gleich der Anzahl der zweiten Ableitungen. Die Ausdrücke werden nur sehr unhandlich.

Die Randbedingung auf den Oberflächen der verbotenen Zonen ist wieder gegeben durch die Bedingung, dass der Polymerstrom senkrecht zur Oberfläche verschwinden muss. Da die drei Einheitsvektoren der bisphärischen Koordinaten orthogonal sind, und μ konstant ist auf der Oberfläche der verbotenen Zonen, ist \hat{e}_μ orthogonal zu diesen

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

Oberflächen. Wieder mit $k \equiv \cosh \mu - \cos \eta$ und $\rho = \sqrt{k} D + 1$ finde ich

$$\begin{aligned}
 0 &= \left[\hat{e}_\mu \cdot \underbrace{(u \hat{e}_x \rho + \nabla \rho)}_{-j} \right] \Big|_{\mu=\pm\mu_0} \\
 &= \left\{ a u \left[(-\sinh \mu \sin \eta \cos \phi) \left(D + \frac{1}{\sqrt{k}} \right) \right] \right. \\
 &\quad \left. + \frac{1}{2} k \sinh \mu D + k^2 \frac{\partial D}{\partial \mu} \right\} \Big|_{\mu=\pm\mu_0}. \tag{9.23}
 \end{aligned}$$

Hier ist wieder zu sehen, dass die Faktoren u und a nur im Produkt au auftauchen, was schon in der Diffusionsgleichung (9.22) beobachtet wurde. Es macht also für die Dichteverteilung keinen Unterschied, ob man alle Längen des Systems verdoppelt oder die beiden Kolloide mit doppelter Geschwindigkeit bewegt werden. Gleichung (9.23) kann mit beliebigen Potenzen von k multipliziert werden. Am günstigsten ist die in (9.23) gezeigte Version. Sie enthält bis auf den Term $\frac{1}{\sqrt{k}}$ nur ganzzahlige positive Potenzen von k . Die Entwicklung von $\frac{1}{\sqrt{k}}$ in Kugelflächenfunktionen ist zudem in [1] angegeben, was ein weiterer Vorteil dieser Wahl ist, siehe Gleichung (9.31).

Für $r \rightarrow \infty$ gilt $\sqrt{k} \propto \frac{1}{r}$, siehe (9.7). Es zeigt sich, dass die Lösungen für D keine Divergenzen haben, weswegen die Randbedingung im unendlichen stets erfüllt ist.

Ich brauche aber zwei Randbedingungen für D , um eindeutige Lösungen zu bekommen, das sind die beiden auf den Oberflächen der verbotenen Zonen. Das Problem ist symmetrisch bezüglich $\mu = 0$. Ich kann also eine der beiden Randbedingungen ersetzen durch die Forderung, dass die Ableitung der Lösung nach μ bei $\mu = 0$ verschwinden muss. Dies ist äquivalent dazu, in (9.23) den linken Rand gleich Null zu setzen. Damit ist diese Rechnung identisch mit derjenigen für ein Kolloid in der Nähe einer Wand, siehe Kapitel 9.6.

9.2.2 Lösungsansätze

Ich habe das Problem wie die vorhergehenden auf zwei verschiedene Wege gelöst:

Entwicklung um $u = 0$: In erster Ordnung in u kann ich die Gleichungen zu sehr hoher Ordnung N lösen. Dies erlaubt eine hohe Genauigkeit auch bei kleinen Kolloidabständen, wo die Konvergenz der Entwicklung (9.10) schlecht ist. Die Kraft zwischen den Kolloiden verschwindet jedoch in erster Ordnung in u .

Numerische Lösung mit AUTO 2000: Hier habe ich wie in den vorigen Problemen die Differentialgleichung in einen Satz von gewöhnlichen Differentialgleichungen für die $A_l^m(\mu)$ umgeschrieben und diese dann mit AUTO 2000 gelöst. Dies war allerdings etwas komplexer als vorher, weshalb die höchste erreichte Ordnung $N = 10$ war, siehe Abschnitt 9.2.4. Die Konvergenz der Entwicklung in Kugelflächenfunktionen wird umso schlechter, je größer u (wie bei einem einzelnen Kolloid) und je kleiner der Abstand der Kolloide ist. Ich bekomme mit dieser Methode also keine genauen Ergebnisse für kleine Abstände, was eigentlich der interessante Bereich ist.

9.2.3 Entwicklung um $u = 0$

Ich führe wie in den vorhergehenden Problemen eine Entwicklung um $u = 0$ durch. Dabei entwickle ich die Funktion D ,

$$D(\mu, \eta, \phi; u) = D_0 + u D_1(\mu, \eta, \phi) + \dots \quad (9.24)$$

Da $\rho = \sqrt{k} D + 1$ ist, muss die Nullte Ordnung $D_0 = 0$ sein, sonst stimmt die Entwicklung für den Fall $u = 0$ nicht. Für die erste Ordnung muss ich D_0 in den u -Teil der Diffusionsgleichung (9.22) einsetzen und D_1 in den Laplaceteil. Da $D_0 = 0$ ist, bleibt nur der Laplaceteil übrig,

$$\Delta D_1 = 0, \quad (9.25)$$

Diese Gleichung kann mit einem Separationsansatz gelöst werden [1],

$$D_1 = M(\mu) W(\eta, \phi). \quad (9.26)$$

Der Winkelteil der Laplace-Gleichung wird von den Kugelflächenfunktionen gelöst. Werden diese eingesetzt, ergibt sich für $M(\mu)$

$$\frac{\partial^2 M}{\partial \mu^2} = \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 M. \quad (9.27)$$

Lösungen sind die Funktionen $e^{\pm(l+\frac{1}{2})\mu}$. Es ist hilfreich, sie in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil aufzuspalten,

$$M(\mu) = a \cosh \left[\left(l + \frac{1}{2}\right) \mu \right] + b \sinh \left[\left(l + \frac{1}{2}\right) \mu \right]. \quad (9.28)$$

Da das System symmetrisch bezüglich $\mu = 0$ ist, muss $b = 0$ sein. Zusammen mit den Kugelflächenfunktionen ist D_1 also gegeben durch

$$D_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l C_l^m \cosh \left[\left(l + \frac{1}{2}\right) \mu \right] P_l^m(\cos \eta) \cos m\phi. \quad (9.29)$$

Es tritt kein Term $\sin m\phi$ auf, da das System wie bereits erwähnt ebenfalls symmetrisch in ϕ ist. Die Randbedingung auf der Kugeloberfläche bei $\mu = \mu_0$ ist mit $D_0 = 0$ gegeben durch

$$\left(\frac{1}{2} k \sinh \mu D_1 + k^2 \frac{\partial D_1}{\partial \mu} \right) \Big|_{\mu=\mu_0} = \left(a \frac{-\sinh \mu \sin \eta \cos \phi}{\sqrt{k}} \right) \Big|_{\mu=\mu_0}. \quad (9.30)$$

Aus Gleichung (9.30) erhält man durch Projektion auf die Kugelflächenfunktionen ein lineares Gleichungssystem für die C_l^m mit folgenden Eigenschaften:

- Der rechte Term von (9.30) ist proportional zu $\cos \phi$. Er enthält also nur die Kugelflächenfunktionen mit $m = 1$. Der linke Term enthält keinen Faktor $\cos \phi$. Das bedeutet, dass auf der linken Seite innerhalb einer Gleichung nur C_l^m mit gleichem m stehen. Für alle Gleichungen mit $m \neq 1$ ist das Gleichungssystem also identisch zu einem mit $u = 0$. Es sind also in erster Ordnung in u alle C_l^m mit $m \neq 1$ gleich Null.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

- Der rechte Term ist eine Reihe in Kugelflächenfunktionen mit $m = 1$, die nicht abbricht. Daher ist das Gleichungssystem nur lösbar, wenn die Entwicklung (9.29) bei $l = N$ abgeschnitten wird.

Nach [1] gilt

$$\frac{1}{\sqrt{k}} \equiv \frac{1}{\sqrt{\cosh \mu - \cos \eta}} = \sqrt{2} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+\frac{1}{2})|\mu|} P_l(\cos \eta). \quad (9.31)$$

Mit [5]

$$\sin \eta P_l(\cos \eta) = \frac{1}{2l+1} [P_{l-1}^1(\cos \eta) - P_{l+1}^1(\cos \eta)] \quad (9.32)$$

kann ich diese Relation umformen zu

$$\frac{\sin \eta \cos \phi}{\sqrt{\cosh \mu - \cos \eta}} = \sqrt{2} \sum_{l=0}^{\infty} e^{-(l+\frac{1}{2})|\mu|} \frac{1}{2l+1} [P_{l-1}^1(\cos \eta) - P_{l+1}^1(\cos \eta)] \cos \phi. \quad (9.33)$$

Nun kann ich das Gleichungssystem für die C_l^1 aufstellen. Dieses kann mit Mathematica auch für große N schnell numerisch gelöst werden. Das führt zu einer größeren Genauigkeit für $u \ll 1$ als mit der AUTO 2000-Methode, weshalb sich diese Entwicklung lohnt.

Die Entwicklung (9.29) reduziert sich also zu

$$D_1 = \sum_{l=1}^N C_l^1 \cosh \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \mu \right] P_l^1(\cos \eta) \cos \phi. \quad (9.34)$$

Die Polymerdichte $\rho - 1$ ist in erster Ordnung in u proportional zu $\cos \phi$, ist also antisymmetrisch bezüglich $x = 0$. Die Kolloide bewegen sich in x -Richtung, das heißt, dass der Anstau vor den Kolloiden in erster Ordnung in u gleich groß ist wie die Verarmung hinter den Kolloiden. Diese Symmetrie ist auch bei einem einzelnen Kolloid in erster Ordnung in u aufgetreten. Dort war die Dichte in erster Ordnung allerdings nur durch $P_1(\cos \theta)$ gegeben, im Fall zweier Kolloide besteht die Lösung auch in dieser Ordnung schon aus einer Reihe in Kugelflächenfunktionen.

Test der Konvergenz der Entwicklung in Kugelflächenfunktionen für $d \rightarrow 0$

Ich werde die Abhängigkeit des ersten Koeffizienten C_1^1 von der Ordnung N untersuchen. Wichtig ist, ab welcher Ordnung N sich dieser Koeffizient nur noch schwach mit N ändert. In Abbildung 9.3 ist die Konvergenz von C_1^1 für verschiedene μ_0 illustriert. Sie wird für $\mu_0 \rightarrow 0$, das heißt $d \rightarrow 0$, sehr schlecht. Für $\mu_0 \geq 0.5$ weicht C_1^1 für $N = 10$ kaum mehr von dem Wert für ausreichendes N ab. Dies ist für die mit AUTO 2000 berechneten Lösungen von Bedeutung, da ich dort nur bis zur Ordnung $N = 10$ gehen kann. Dies ist also für $\mu_0 \geq 0.5$ zumindest für kleine u ausreichend.

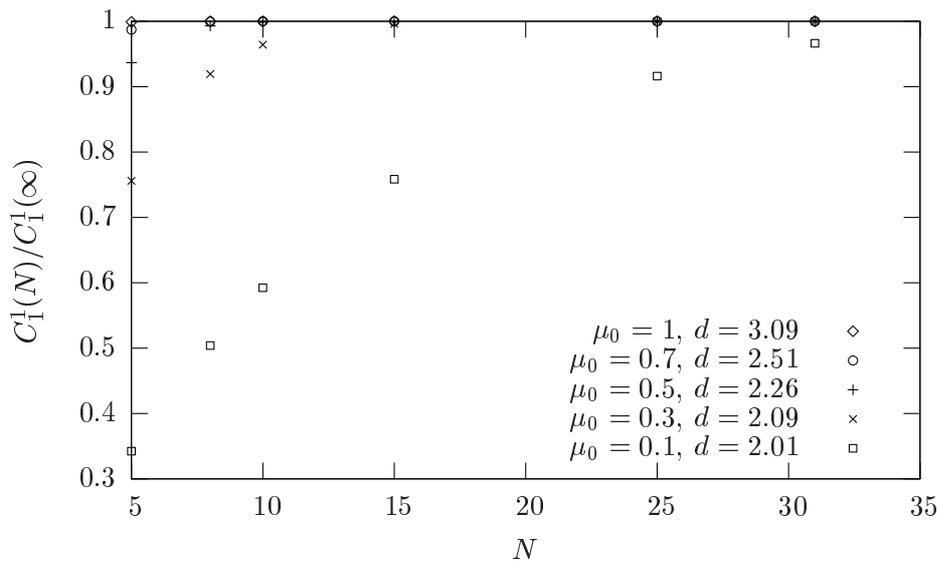


Abbildung 9.3: Der Koeffizient C_1^1 in Abhängigkeit der Ordnung N für verschiedene μ_0 . Der Abstand d wurde mit (??) berechnet.

Kontaktdichte bei $\phi = 0$

In Abbildung 9.4 ist die Kontaktdichte $(\rho - 1)/u$ in der xz -Ebene auf einem der beiden Kolloide als Funktion von θ für verschiedene Abstände aufgetragen. Der Winkel θ ist in Abbildung 9.2 definiert. Es ist nur der vordere Halbkreis aufgetragen, da die Funktion antisymmetrisch bezüglich $\theta = \pi/2$ ist. Die gezeigten Funktionen können als „exakt“ angesehen werden, da stets eine ausreichend hohe Ordnung N gewählt wurde. Für $d = 2.01$ ist dies $N = 200$. Die Dichte auf der dem anderen Kolloid zugewandten Seite steigt mit sinkendem Abstand an.

Kraft auf die Kolloide

In erster Ordnung in u gibt es keine Kraft zwischen den Kolloiden. In Abschnitt 9.1.1 ist gezeigt, dass nur die Koeffizienten mit $m = 0$ zur Kraft in z -Richtung beitragen. Diese sind aber in erster Ordnung in u alle Null. Die Lösung ist wie bereits erwähnt antisymmetrisch bezüglich $x = 0$. Für $x > 0$ ist die Dichte zwischen den Kolloiden erhöht, für $x < 0$ aber um denselben Betrag erniedrigt. Die Beiträge zur Kraft in z -Richtung heben sich also gegenseitig auf, siehe Abbildung 9.5. Die Kraft in x -Richtung, also die Reibungskraft auf eines der beiden Kolloide ist jedoch verschieden von derjenigen auf ein einzelnes Kolloid. Diese habe ich gemäß Abschnitt 9.1.1 berechnet. In Abbildung 9.6 ist diese zusammen mit der Superpositionsnäherung als Funktion des Abstands aufgetragen. Sie nimmt mit abnehmendem Abstand zu. Den Fall $d < 2$, bei dem sich die verbotenen Zonen überlappen, kann man mit bispärischen Koordinaten nicht berechnen. Die Kraft ist aber in diesem Bereich definiert, wird bei einem bestimmten Abstand $0 < d < 2$ ein Maximum haben und für $d \rightarrow 0$ gegen die Hälfte des Wertes eines einzelnen Kolloids gehen, weil die Kolloide für $d = 0$ aufeinander liegen. d kann in einem realen System

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

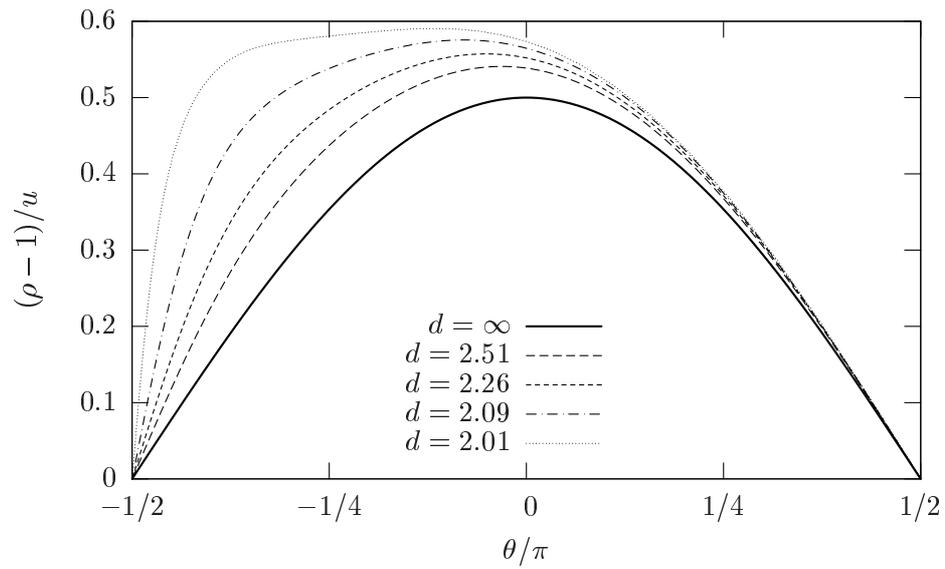


Abbildung 9.4: Kontaktdichte für verschiedene Abstände d . Der Graph für $d = \infty$ wurde der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen.

natürlich nicht kleiner als der doppelte Kolloidradius werden.

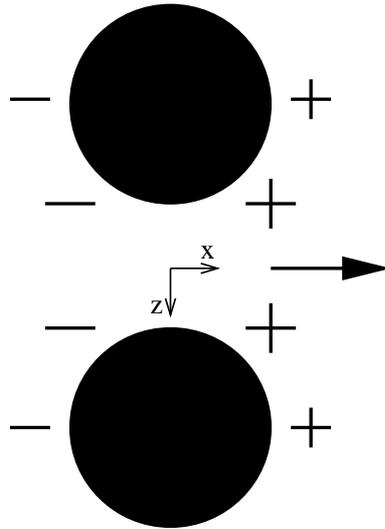


Abbildung 9.5: Dichteverteilung $\rho - 1$ in erster Ordnung in u . Sie ist antisymmetrisch in x . Deshalb gibt es keine Kraft zwischen den Kolloiden.

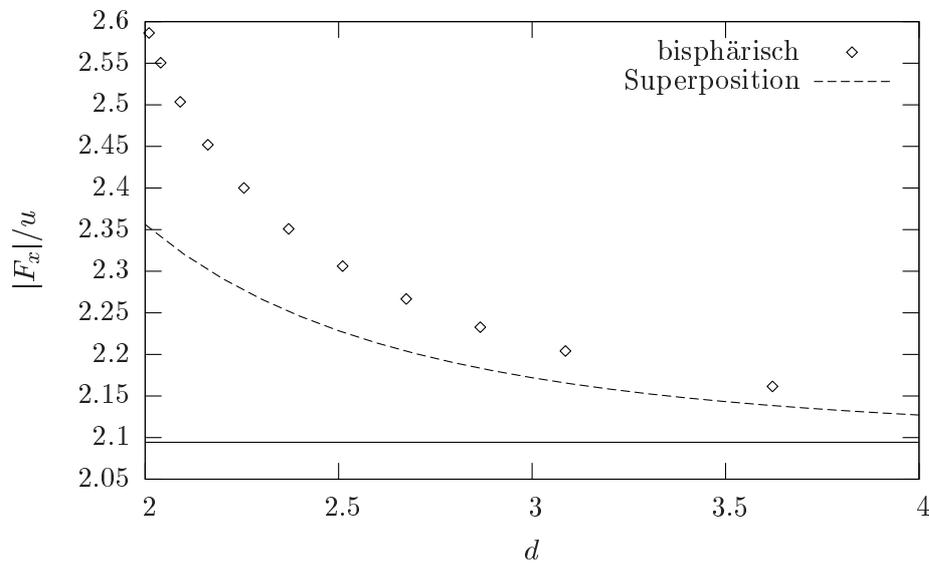


Abbildung 9.6: Reibungskraft auf eines der beiden Kolloide in erster Ordnung in u . Die durchgezogene Linie unterhalb von $|F_z|/u = 2.1$ ist der Grenzwert für $d \rightarrow \infty$, der der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen wurde.

9.2.4 Lösung mit AUTO 2000

Erstellung des Gleichungssystems

Die Funktion D wird wie in (9.10) in Kugelflächenfunktionen entwickelt,

$$D(\mu, \eta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^l A_l^m(\mu) P_l^m(\cos \eta) \cos m\phi. \quad (9.35)$$

Wie schon erwähnt tritt aufgrund der Symmetrie in ϕ kein Term $\sin m\phi$ auf und die Summation läuft nur über positive m . Wenn ich diese Entwicklung in (9.22) einsetze, kann ich wieder durch Projektion auf die Kugelflächenfunktionen ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen für die $A_l^m(\mu)$ herleiten. Dieses ist numerisch lösbar, wenn die Entwicklung bei $l = N$ abgeschnitten wird. Die Erstellung der Gleichungen habe ich hier mithilfe eines Mathematica-Programmes durchgeführt, das mir die Gleichungen fertig ausgibt. Das hat folgende Vorteile:

- Die Auflösung der Gleichungen nach den zweiten Ableitungen $(A_l^m)''(\mu)$ kostet von Hand unnötig Zeit und ist auch gar nicht möglich, da die Terme sehr unhandlich werden.
- Ich kann mit kleinen Modifikationen des Programms schnell die Gleichungen für andere Fälle, zum Beispiel für zwei Kolloide hintereinander bekommen.

Das Programm berechnet dabei die Gleichungen mithilfe der Projektionsintegrale. Im folgenden ist die Gleichung mit Label l^m aufgeschrieben. Dabei sind die Argumente von

$P_l^m(\cos \eta)$ und $A_l^m(\mu)$ aus Platzgründen weggelassen,

$$\begin{aligned}
 & \sum_{l'=0}^N \left\{ \frac{1}{2} a u \left[-(A_{l'}^{m+1})' \sinh \mu \int_0^\pi d\eta \sin^2 \eta P_l^m P_{l'}^{m+1} \right. \right. \\
 & - (1 + \delta_{m,1}) (A_{l'}^{m-1})' \sinh \mu \int_0^\pi d\eta \sin^2 \eta P_l^m P_{l'}^{m-1} \\
 & + A_{l'}^{m+1} \int_0^\pi d\eta \sin \eta (\cosh \mu \cos \eta - 1) P_l^m \frac{\partial P_{l'}^{m+1}}{\partial \eta} \\
 & + (1 + \delta_{m,1}) A_{l'}^{m-1} \int_0^\pi d\eta \sin \eta (\cosh \mu \cos \eta - 1) P_l^m \frac{\partial P_{l'}^{m-1}}{\partial \eta} \\
 & - \frac{1}{2} A_{l'}^{m+1} \cosh \mu \int_0^\pi d\eta \sin^2 \eta P_l^m P_{l'}^{m+1} \\
 & - \frac{1}{2} (1 + \delta_{m,1}) A_{l'}^{m-1} \cosh \mu \int_0^\pi d\eta \sin^2 \eta P_l^m P_{l'}^{m-1} \\
 & + (m+1) A_{l'}^{m+1} \int_0^\pi d\eta (\cosh \mu - \cos \eta) P_l^m P_{l'}^{m+1} \\
 & \left. - (m+1) (1 + \delta_{m,1}) A_{l'}^{m-1} \int_0^\pi d\eta (\cosh \mu - \cos \eta) P_l^m P_{l'}^{m-1} \right] \\
 & + \left[(A_{l'}^m)'' - \left(l(l+1) + \frac{1}{4} \right) A_{l'}^m \right] \int_0^\pi d\eta \sin \eta (\cosh \mu - \cos \eta)^2 P_l^m P_{l'}^m \left. \right\} = 0. \tag{9.36}
 \end{aligned}$$

Die Normierung der Projektionsintegrale, $\frac{2l+1}{2} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}$, ist für alle Terme identisch und deshalb weggelassen worden. Der Faktor $\frac{1}{2}$ vor au kommt von (7.38)

$$\cos \phi \cos m\phi = \frac{1}{2} \{ \cos[(m+1)\phi] + \cos[(m-1)\phi] \},$$

er fällt jedoch weg für die Terme mit $m-1$, falls $m-1=0$ ist. Dies ist in Abschnitt 7.1.4 erläutert. Deshalb steht $(1+\delta_{m,1})$ vor diesen Termen. Da in der Reihenentwicklung (9.35) nur über positive m summiert wird, werden in (9.36) für $m=0$ die Terme mit $m-1$ weggelassen.

Die Integrale in (9.36) können von Mathematica analytisch gelöst werden. Die so erstellten Gleichungen löst Mathematica dann nach den $(A_l^m)''$ auf. Die aufgelösten Gleichungen sind sehr komplex. Für $N > 10$ enthalten sie zu viele Terme für Mathematica, weshalb $N = 10$ die maximal erreichte Ordnung ist. Das entspricht 66 Gleichungen. Analog wird mit den Randbedingungen bei $\mu = \mu_0$ und $\mu = 0$ verfahren.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

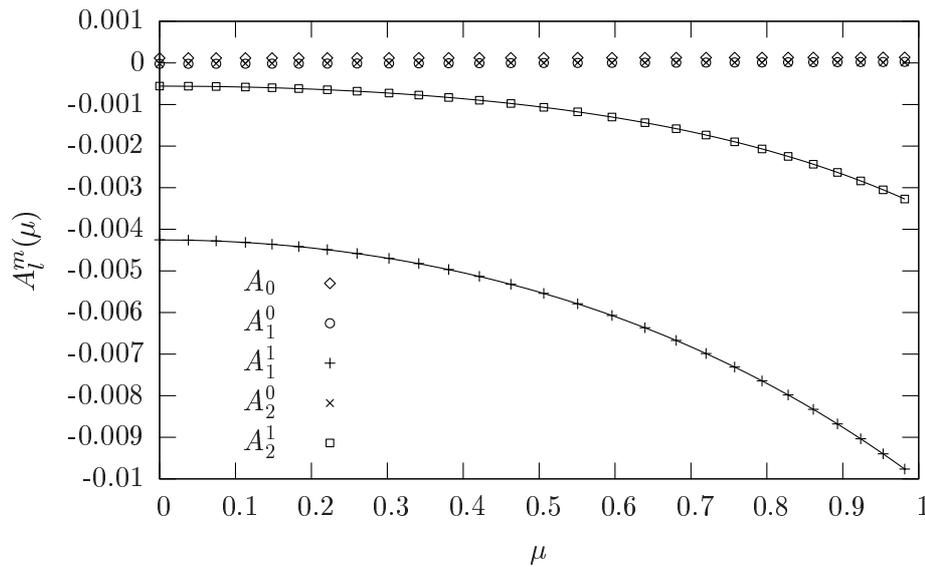


Abbildung 9.7: Die Entwicklungskoeffizienten $A_l^m(\mu)$ für $u = 0.025$ und $d = 3.09$. Die Symbole sind die numerischen Lösungen, die beiden durchgezogenen Linien sind die Lösungen in erster Ordnung in u für A_1^1 beziehungsweise A_2^1 .

Lösung der Gleichungen

Die mit Mathematica erstellten Gleichungen habe ich mit AUTO 2000 gelöst. Ich habe überprüft, dass für großen Abstand d die Lösungen in der Nähe der Kolloide gegen die in der Nähe eines einzelnen Kolloid konvergieren. In diesem Grenzfall beeinflussen sich die beiden Kolloide nicht mehr gegenseitig. Nach der Konvergenzanalyse aus Abschnitt 9.2.3 sind die Ansatzfunktionen mit $N = 10$ für $\mu_0 \geq 0.5$, $d \geq 2.26$ zumindest für kleine u ausreichend. Für kleinere Abstände werden die Ergebnisse ungenau und man müsste in höherer Ordnung N entwickeln. Dies ist bei der Betrachtung der im folgenden beschriebenen Abbildungen zu beachten.

Test der Entwicklung um $u = 0$

In Abbildung 9.7 sind die numerischen Ergebnisse mit denen aus der Entwicklung um $u = 0$ verglichen. Man sieht, dass für $u \ll 1$ die $A_l^1(\mu)$ dominieren. Ihr funktionaler Verlauf ist gut durch die Lösung in erster Ordnung in u gegeben.

Konturplot

Abbildung 9.8 zeigt einen Konturplot der Dichteverteilung zweier nebeneinander bewegter Kolloide für $u = 1$ und $d = 3.09$. Die Dichte zwischen den Kolloiden ist erhöht. Daraus ergibt sich eine abstoßende Kraft zwischen den Kolloiden.

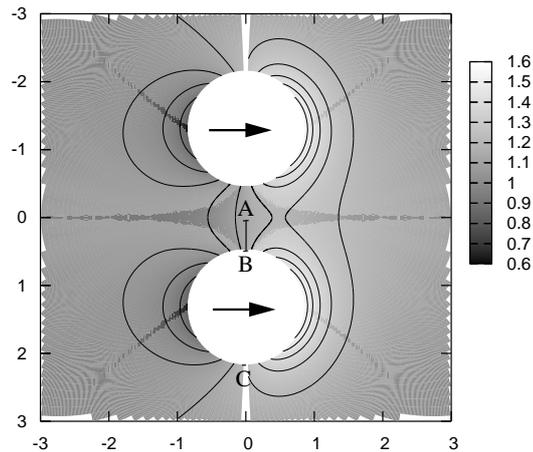


Abbildung 9.8: Dichteverteilung in der Nähe zweier Kolloide, die nebeneinander durch eine Polymerlösung bewegt werden für $u = 1$ und $d = 3.09$. Die Konturlinien gehen von 0.7 bis 1.5 mit Schrittweite 0.1.

Dichte zwischen den Kolloiden

Wird der Abstand der beiden Kolloide verkleinert, so erhöht sich die Dichte auf der Verbindungsachse der Kolloide. In erster Ordnung in u ist sie dort gleich der Ruhedichte. In Abbildung 9.9 ist diese Dichte für $d = 3.09$ zusammen mit der Superpositionsnäherung und der Lösung für ein einzelnes Kolloid aufgetragen.

Die Kontaktdichten bei $\theta = -\pi/2$, $\phi = 0$ (entspricht dem Punkt *B* in Abbildung 9.8) und bei $\theta = \pi/2$, $\phi = 0$ (entspricht dem Punkt *C*) sind im Vergleich in Abbildung 9.10 für $u = 1$ als Funktion von d gezeigt. Man sieht, dass die Dichte auf der zugewandten Seite stärker anwächst. Dieser Unterschied ist Ursprung der Kraft zwischen den beiden Kolloiden. Für kleine Abstände unterschätzt die Superpositionsnäherung die Dichte auf der Kolloid-Oberfläche systematisch.

Kraft zwischen den Kolloiden

In Abbildung 9.11 ist die Kraft zwischen den Kolloiden für $d = 3.09$ als Funktion von u aufgetragen. Sie ist abstoßend. Den Verlauf kann man erklären, wenn man sich das Dichteprofil eines einzelnen Kolloids in Erinnerung ruft. Die Dichte an der Seite des Kolloids steigt mit u an, aber die Breite des Bereichs erhöhter Dichte neben dem Kolloid nimmt mit u ab. Im Grenzwert $u \rightarrow \infty$ ist der Bereich unendlich dünn, die Reichweite der abstoßenden Kraft geht gegen Null. Die abstoßende Kraft liegt für $u = 1$ bei $|F_z| \approx 0.09$. Die Kraft senkrecht dazu, in Richtung des Flusses ist für $u = 1$ etwa $|F_x| \approx 2.2$, siehe Abbildung 9.6. Die abstoßende Kraft zwischen den beiden Kolloiden ist für diesen Abstand und diese Geschwindigkeit also im Bereich von 4 % der Reibungskraft.

Die Entwicklung um $u = 0$ hat gezeigt, dass in erster Ordnung in u die Kraft zwischen den Kolloiden verschwindet. Sie beginnt also mit Ableitung Null bei $u = 0$. Dies ist in Abbildung 9.12 zu sehen.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

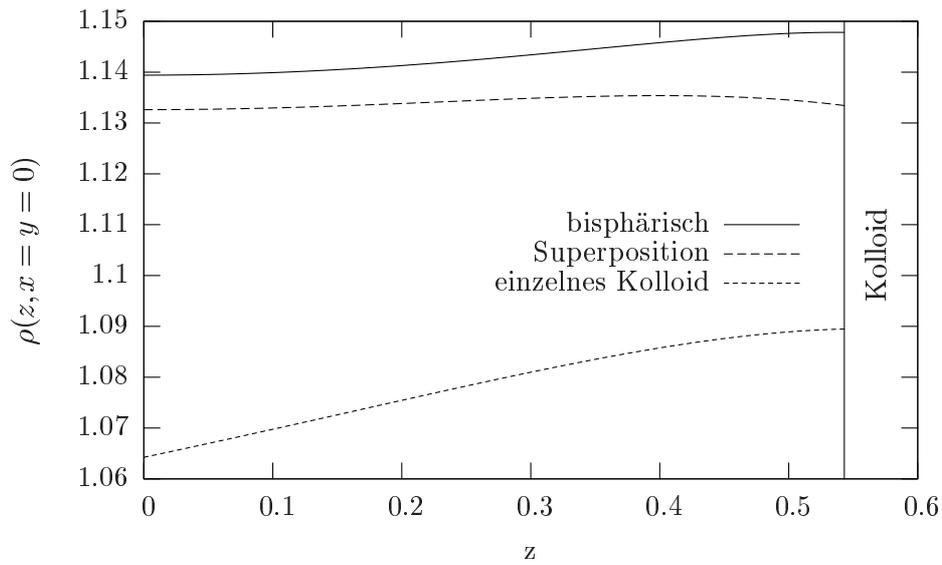


Abbildung 9.9: Dichte zwischen den Kolloiden entlang des Schnitts \overline{AB} in Abbildung 9.8 für $u = 1$ und $d = 3.09$. Aufgetragen ist nur die rechte Seite, die Dichte ist symmetrisch bezüglich $z = 0$. Der Abstand der Oberflächen der verbotenen Zonen beträgt 1.09.

In Abbildung 9.13 ist die Kraft zwischen den Kolloiden als Funktion des Abstands d aufgetragen. Sie nimmt mit abnehmendem Abstand zu. Die Superpositionsnaherung unterschätzt die Kraft insbesondere bei kleinen Abständen deutlich.

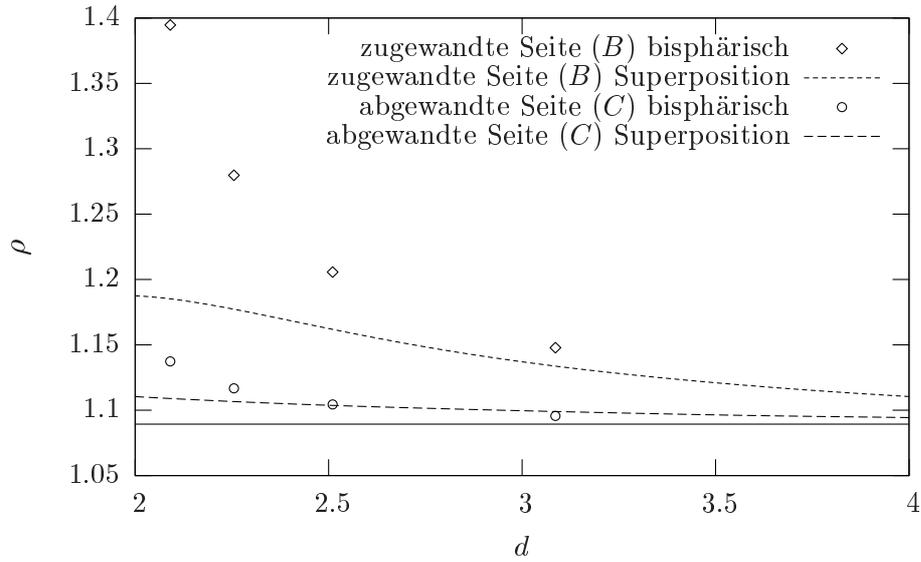


Abbildung 9.10: Die Kontaktdichten bei den Punkten entsprechend B und C in Abbildung 9.8 als Funktion von d für $u = 1$. Die durchgezogene Linie unterhalb von $\rho = 1.1$ ist der Wert für $d \rightarrow \infty$, der wieder der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen wurde.

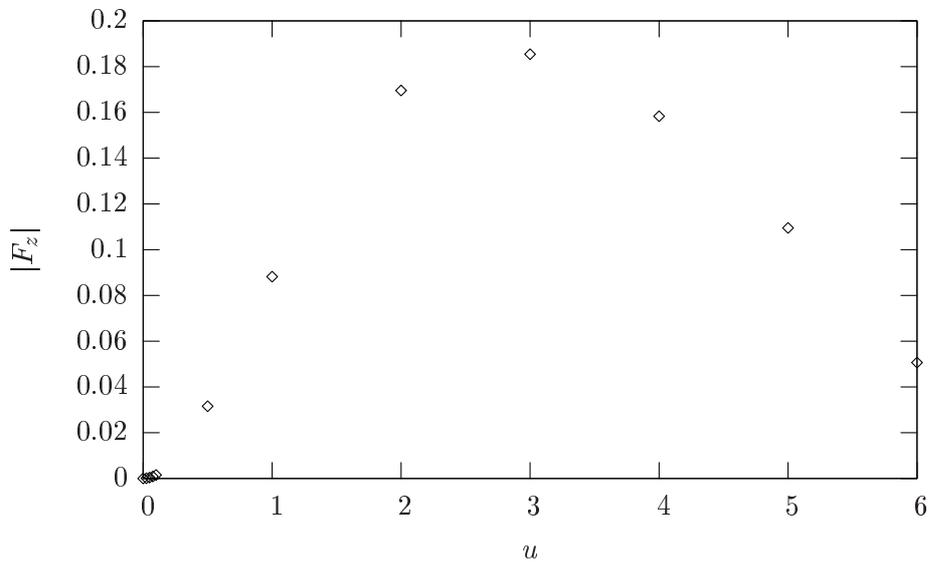


Abbildung 9.11: Kraft zwischen den Kolloiden für $d = 3.09$ als Funktion von u . Sie ist abstoßend. Sie hat ein Maximum bei $u \approx 3$ und geht gegen Null für $u \rightarrow \infty$.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

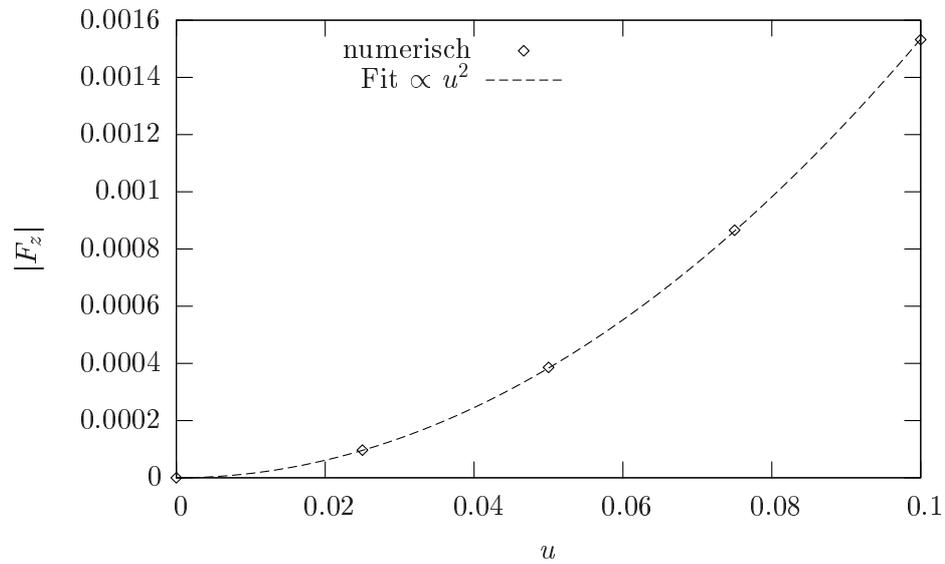


Abbildung 9.12: Ausschnitt der Kraft für kleine Geschwindigkeiten. Sie hat in diesem Bereich eine quadratische Abhängigkeit von u .

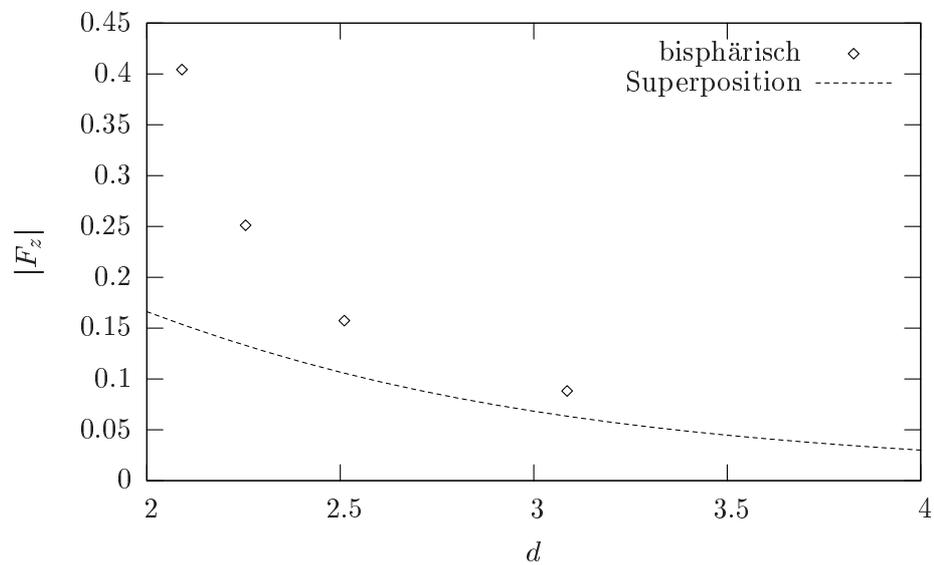


Abbildung 9.13: Kraft zwischen den Kolloiden für $u = 1$ als Funktion des Abstands.

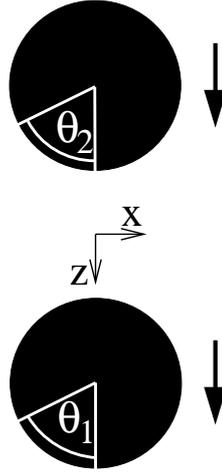


Abbildung 9.14: Zwei Kolloide bewegen sich hintereinander durch eine Polymerlösung. Die Definition der Winkel θ_1 und θ_2 wird für die Abbildungen der Kontaktdichte in Abschnitt 9.3.2 benötigt.

9.3 Zwei gleiche Kolloide hintereinander

Hier werde ich den Fall untersuchen, in dem zwei gleiche Kolloide mit konstanter Geschwindigkeit hintereinander durch eine Polymerlösung bewegt werden, siehe Abbildung 9.14. Ich werde wieder den Einfluss der Kolloide auf das Strömungsfeld vernachlässigen, dies ist am Anfang von Abschnitt 9.2 diskutiert. Die Vorgehensweise ist analog zu Abschnitt 9.2. Ich werde wieder eine Entwicklung um $u = 0$ durchführen und das Problem mit AUTO 2000 lösen. Die beiden Methoden haben dieselben Vor- und Nachteile wie in Abschnitt 9.2.

Das Strömungsfeld ist parallel zur Verbindungsachse der Kolloide, ist also gegeben durch

$$\mathbf{u} = -u \hat{e}_z. \quad (9.37)$$

9.3.1 Transformation der Gleichungen in bisphärische Koordinaten

Die Gleichung für die stationäre Dichte ist

$$u \frac{\partial \rho}{\partial z} + \Delta \rho = 0. \quad (9.38)$$

Dieses Problem ist rotationssymmetrisch in ϕ , deshalb ist die Dichte ρ unabhängig von ϕ . Mit (9.4), (9.5), (9.8), (9.9), (9.20 mit x ersetzt durch z) und $k \equiv \cosh \mu - \cos \eta$ wird (9.38) nach Multiplikation mit $a^2/k^{1/2}$ zu

$$\begin{aligned} & a u \left[(1 - \cosh \mu \cos \eta) \frac{\partial D}{\partial \mu} - \frac{1}{2} \sinh \mu \cos \eta D - \sinh \mu \sin \eta \frac{\partial D}{\partial \eta} \right] \\ & + k^2 \left[\frac{\partial^2 D}{\partial \mu^2} + \frac{1}{\sin \eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\sin \eta \frac{\partial D}{\partial \eta} \right) - \frac{1}{4} D \right] = 0. \end{aligned} \quad (9.39)$$

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

Die Randbedingung auf den beiden verbotenen Zonen ist

$$\left\{ a u \left[(1 - \cosh \mu \cos \eta) \left(D + \frac{1}{\sqrt{k}} \right) \right] + \frac{1}{2} k \sinh \mu D + k^2 \frac{\partial D}{\partial \mu} \right\} \Big|_{\mu=\pm\mu_0} = 0. \quad (9.40)$$

9.3.2 Entwicklung um $u = 0$

Wieder entwickle ich die Funktion D um $u = 0$,

$$D(\mu, \eta; u) = D_0 + u D_1(\mu, \eta) + \dots \quad (9.41)$$

Wie im Falle der nebeneinander bewegten Kolloide muss $D_0 = 0$ sein. Die erste Ordnung ist ebenfalls analog. Ich muss wieder

$$\Delta D_1 = 0 \quad (9.42)$$

lösen. Die allgemeine Lösung ist analog zu Abschnitt 9.2.3, wobei hier aufgrund der Zylindersymmetrie die Kugelflächenfunktionen zu den Legendre-Polynomen werden,

$$D_1 = \sum_{l=0}^{\infty} \left\{ C_l \cosh \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \mu \right] + S_l \sinh \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \mu \right] \right\} P_l(\cos \eta). \quad (9.43)$$

Die Randbedingung (9.40) lautet in dieser Ordnung

$$\left[(1 - \cosh \mu \cos \eta) \frac{a}{\sqrt{k}} + \frac{1}{2} k \sinh \mu D_1 + k^2 \frac{\partial D_1}{\partial \mu} \right] \Big|_{\mu=\pm\mu_0} = 0. \quad (9.44)$$

Für die Lösung dieser Gleichung sind Symmetrieüberlegungen hilfreich. $D_1 = f_s(\mu) + f_a(\mu)$ besteht aus einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Teil. Für symmetrische beziehungsweise antisymmetrische Funktionen $f_s(\mu)$ und $f_a(\mu)$ gilt

$$\begin{aligned} f_s(\mu) &= f_s(-\mu), \\ \frac{\partial f_s(\mu)}{\partial \mu} &= -\frac{\partial f_s(-\mu)}{\partial \mu}, \\ f_a(\mu) &= -f_a(-\mu), \\ \frac{\partial f_a(\mu)}{\partial \mu} &= \frac{\partial f_a(-\mu)}{\partial \mu}. \end{aligned} \quad (9.45)$$

Wenn ich diese Regeln benutze, bekommt (9.44) die folgende Form, da k symmetrisch ist:

$$\begin{aligned} \mu = +\mu_0 : \quad A + B [f_s(\mu_0) + f_a(\mu_0)] + C [f'_s(\mu_0) + f'_a(\mu_0)] &= 0, \\ \mu = -\mu_0 : \quad A + B [-f_s(\mu_0) + f_a(\mu_0)] + C [-f'_s(\mu_0) + f'_a(\mu_0)] &= 0. \end{aligned} \quad (9.46)$$

Mit $A = (1 - \cosh \mu_0 \cos \eta) \frac{1}{\sqrt{k(\mu_0)}}$, $B = \frac{1}{2} k(\mu_0) \sinh \mu_0$ und $C = k^2(\mu_0)$. Wenn ich die beiden Gleichungen substrahiere, bekomme ich

$$B f_s(\mu_0) + C f'_s(\mu_0) = 0. \quad (9.47)$$

Diese Bedingung können die Terme mit $\cosh \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \mu \right]$ nicht erfüllen, da B und C sowie auch $\cosh \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \mu_0 \right]$ und die Ableitung nach μ stets positiv sind für $\mu_0 > 0$. Es müssen also alle $C_l = 0$ sein und nur die S_l sind von Null verschieden. Für diese kann ich wieder ein lineares Gleichungssystem aufstellen, das numerisch schnell lösbar ist.

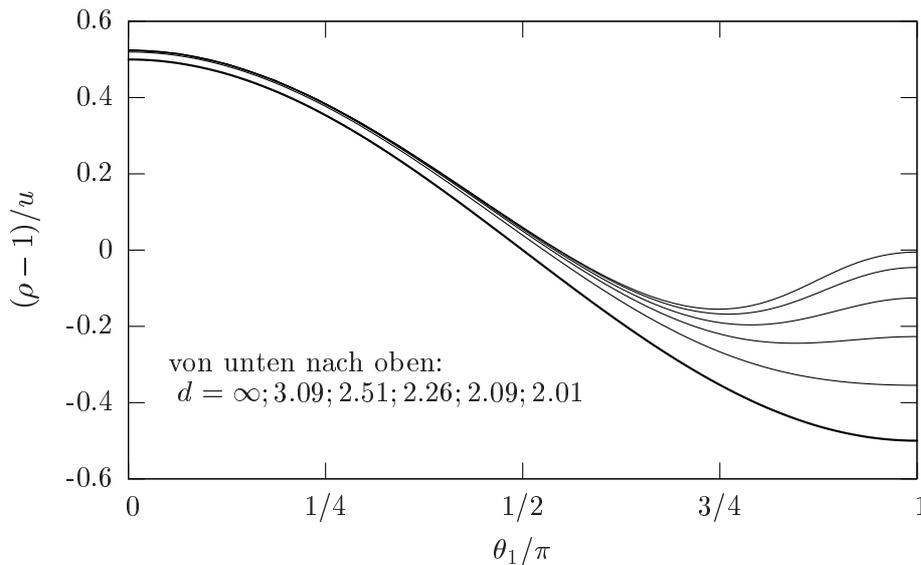


Abbildung 9.15: Kontaktdichte auf dem vorderen Kolloid. Der Winkel θ_1 ist in Abbildung 9.14 definiert. Die Lösung für $d = \infty$ ist der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen.

Kontaktdichte

In Abbildung 9.15 und 9.16 sind die Kontaktdichten auf den Kolloiden als Funktion von θ_1 beziehungsweise θ_2 aufgetragen. Die Funktionen gehen für große Abstände d gegen die Lösung für ein einzelnes Kolloid. Je kleiner d , desto größer der Einfluss der Kolloide aufeinander.

Kraft auf die Kolloide

In diesem Fall gibt es aufgrund der Zylindersymmetrie nur Kräfte in z -Richtung, also in Bewegungsrichtung der Kolloide. In erster Ordnung in u ist die Lösung antisymmetrisch in μ ,

$$\rho(\mu) - 1 = -[\rho(-\mu) - 1]. \quad (9.48)$$

Dies ist in Abbildung 9.17 illustriert. Unterdruck hinter dem Kolloid hat die gleiche Reibungskraft zur Folge wie Überdruck vor dem Kolloid. Deshalb ist die Reibungskraft beider Kolloide identisch. Sie ist jedoch kleiner als diejenige auf ein einzelnes Kolloid. Der Grund ist, dass das vordere Kolloid vom Anstau vor dem hinteren geschoben wird. Andererseits schirmt das vordere das hintere Kolloid ab. In Abbildung 9.18 ist die Reibungskraft der Kolloide als Funktion des Abstands d aufgetragen. Sie nimmt mit d zu und geht für $d \rightarrow \infty$ gegen den Wert für ein einzelnes Kolloid. Die Kraft ist nicht wie die vorangegangenen Graphen auf u normiert, da die Differenz der Kräfte auf die beiden Kolloide in der Superpositionsnäherung von u abhängt, obwohl als Lösung für die einzelnen Kolloide die erste Ordnung in u benutzt wurde.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

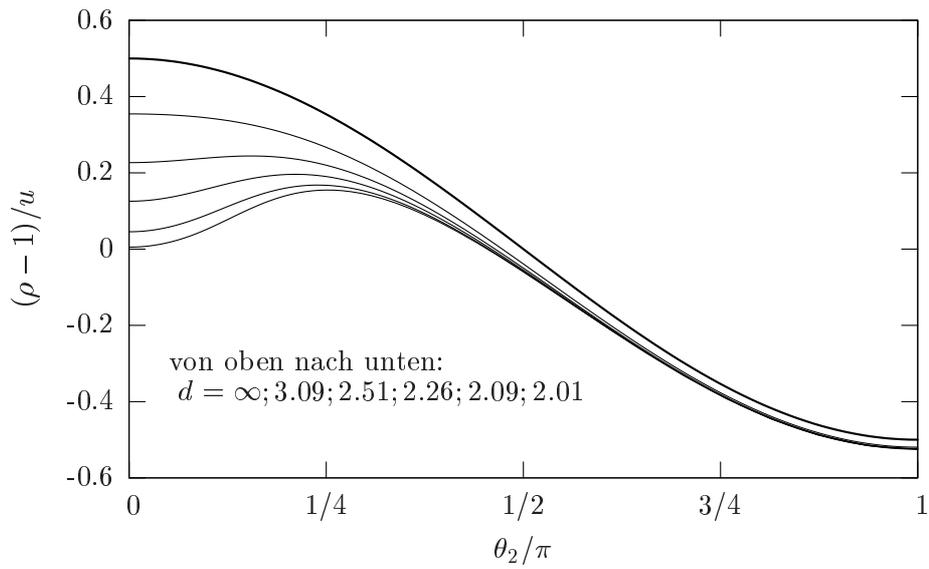


Abbildung 9.16: Kontaktdichte auf dem hinteren Kolloid. Der Winkel θ_2 ist in Abbildung 9.14 definiert. Die Lösung für $d = \infty$ ist der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen.

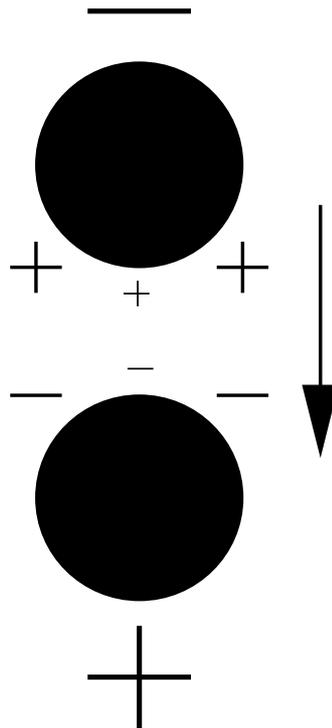


Abbildung 9.17: Dichteverteilung in erster Ordnung in u . Die Funktion $\rho - 1$ ist antisymmetrisch bezüglich der Ebene zwischen den Kolloiden.

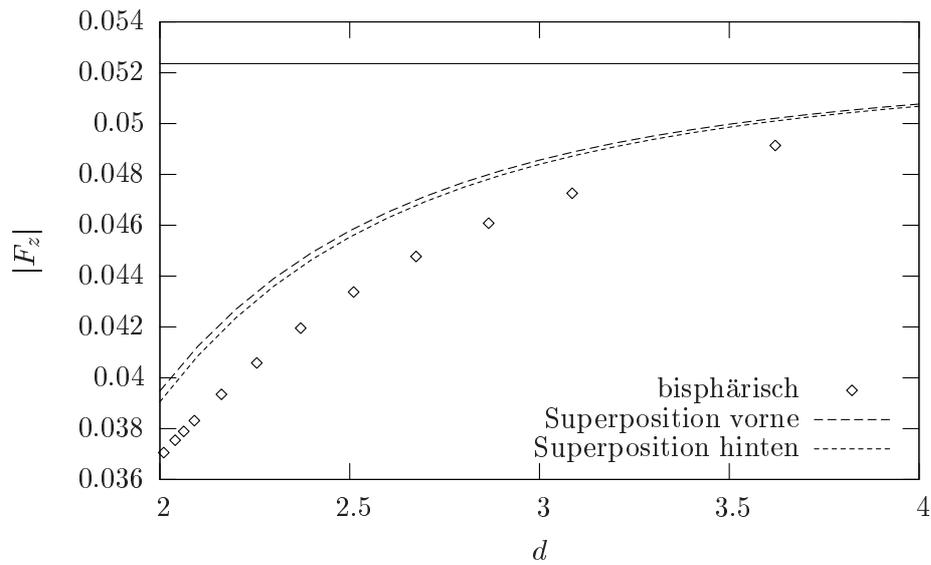


Abbildung 9.18: Kraft auf die beiden Kolloide für $u = 0.025$. Sie ist identisch für beide Kolloide. Für die Superpositionsnäherung habe ich die Entwicklung in erster Ordnung in u aus Abschnitt 4.1.1 benutzt. Obwohl die Lösung für ein einzelnes Kolloid antisymmetrisch bezüglich vorne und hinten ist, ist die Superposition zweier Kolloide dies nicht mehr. Deshalb gibt es auch in erster Ordnung in u verschiedene Kräfte auf die beiden Kolloide. Die Linie oberhalb von $|F_z| = 0.052$ ist der Grenzwert für $d \rightarrow \infty$, der der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen wurde.

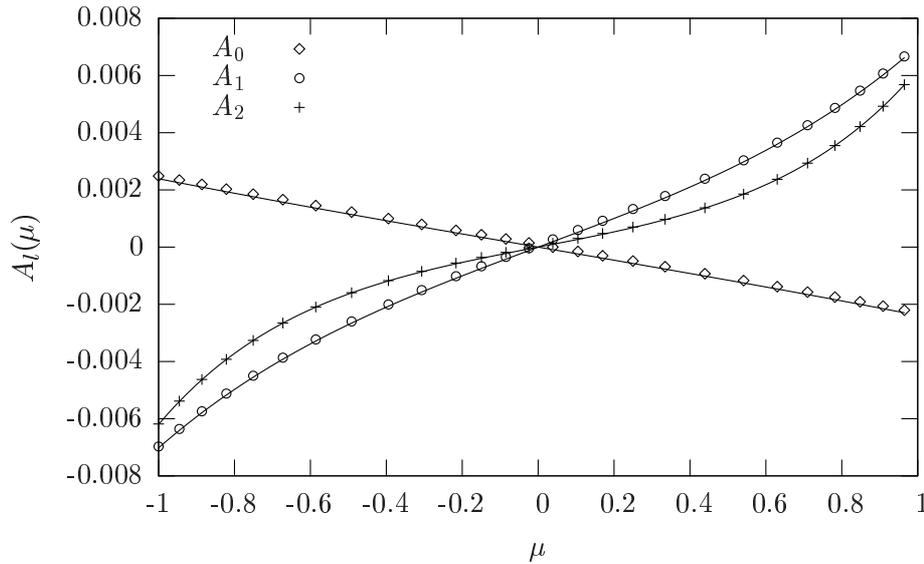


Abbildung 9.19: Entwicklungskoeffizienten von D für $u = 0.025$. Die Symbole sind numerische Ergebnisse, die durchgezogenen Linien sind aus der Entwicklung um $u = 0$.

9.3.3 Lösung mit AUTO 2000

Aufgrund der Zylindersymmetrie entwickle ich D in Legendre-Polynome,

$$D(\mu, \eta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(\mu) P_l(\cos \eta). \quad (9.49)$$

Diesen Ansatz setze ich in (9.39) ein und führe die Projektionen auf die $P_l(\cos \eta)$ analog zum Falle der nebeneinander bewegten Kolloide durch. Das ergibt wieder $N + 1$ gewöhnliche Differentialgleichungen für die $A_l(\mu)$, wenn ich die Entwicklung bei $l = N$ abschneide. Hier konnte ich die Gleichungen mit Mathematica bis zur Ordnung $N = 12$ erstellen. Die Berechnung des Dichtefeldes ist deshalb nur für $\mu_0 \geq 0.5$, $d \geq 2.26$ möglich.

Test der Entwicklung um $u = 0$

In Abbildung 9.19 sind die $A_l(\mu)$ für $u = 0.025$ aufgetragen. Man sieht gute Übereinstimmung zwischen den numerischen Ergebnissen und denen aus der Entwicklung um $u = 0$.

Konturplot

In Abbildung 9.20 ist die Dichteverteilung in der Nähe der Kolloide für $u = 1$ und $d = 3.09$ gezeigt. Der Anstau vor dem zweiten Kolloid ist deutlich erniedrigt. Dagegen ist die Dichte hinter dem zweiten deutlich geringer als hinter dem ersten. Der Anstau vor dem zweiten Kolloid verringert die Verarmung hinter dem ersten.

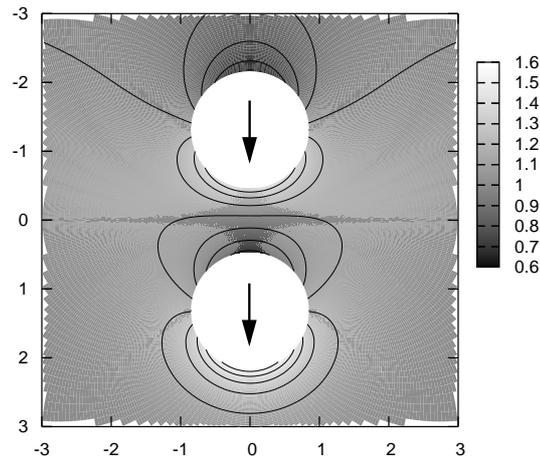


Abbildung 9.20: Dichteverteilung zweier hintereinander bewegter Kolloide für $u = 1$ und $d = 3.1$. Die Konturlinien gehen von 0.7 bis 1.5 mit Schrittweite 0.1.

Kraft auf die Kolloide

Die Reibungskraft auf die beiden Kolloide für $u = 1$ ist in Abbildung 9.21 in Abhängigkeit des Abstands d aufgetragen. Für diese Geschwindigkeit ist die Reibungskraft auf das vordere Kolloid größer als diejenige auf das hintere. Die Kraft auf das vordere Kolloid scheint für $d < 2.5$ nicht mehr abzunehmen. Für den letzten gezeigten Punkt ($d = 2.26$) weicht in der ersten Ordnung in u in Abschnitt 9.3.2 die Kraft für $N = 12$ um 0.8 % von derjenigen mit ausreichender Ordnung N ab. Deshalb ist dieser Punkt noch recht genau. Die Frage, ob die Kraft auf das vordere Kolloid ein Minimum hat und für $d \rightarrow 2$ wieder ansteigt, kann in dieser Ordnung nicht beantwortet werden.

Die Reibungskraft für $d = 3.09$ in Abhängigkeit der Geschwindigkeit ist in Abbildung 9.22 aufgetragen. Der Unterschied zwischen den Kräften auf die beiden Kolloide ist dabei für kleine u quadratisch in u . Siehe Abbildung 9.23.

In Abbildung 9.24 ist die Dichte für $u \rightarrow \infty$ skizziert. In diesem Grenzfall geht die Kraft auf das zweite Kolloid gegen Null, die auf das erste geht gegen die auf ein einzelnes Kolloid. Der Grund ist, dass der Bereich hinter dem ersten Kolloid frei von Polymeren ist, das hintere Kolloid also in reinem Lösungsmittel schwimmt. Da das hintere Kolloid keinen Anstau verursacht und dieser unendlich dünn wäre, schiebt es das vordere nicht an.

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

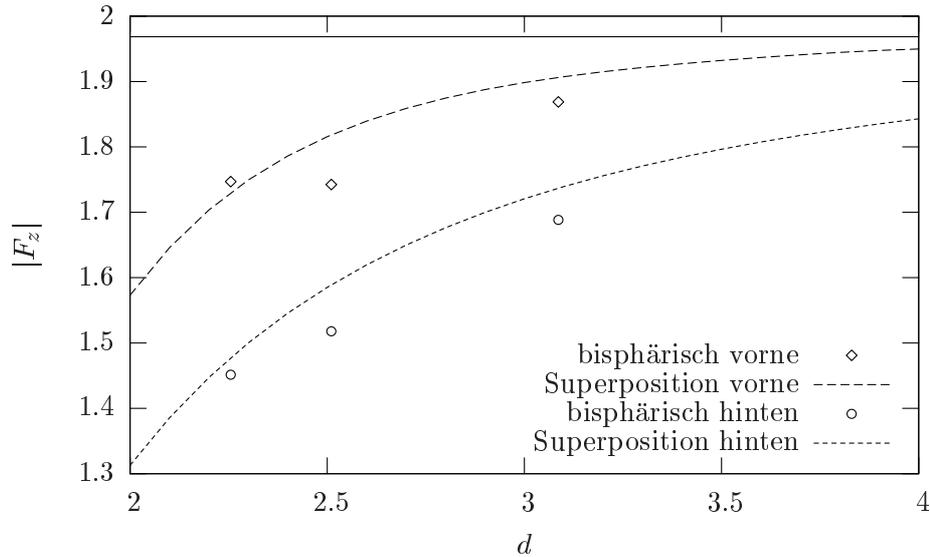


Abbildung 9.21: Kraft auf die beiden Kolloide als Funktion von d für $u = 1$. Die Linie unterhalb von $|F_z| = 2$ ist der Grenzwert für $d \rightarrow \infty$, der der Rechnung für ein einzelnes Kolloid entnommen wurde.

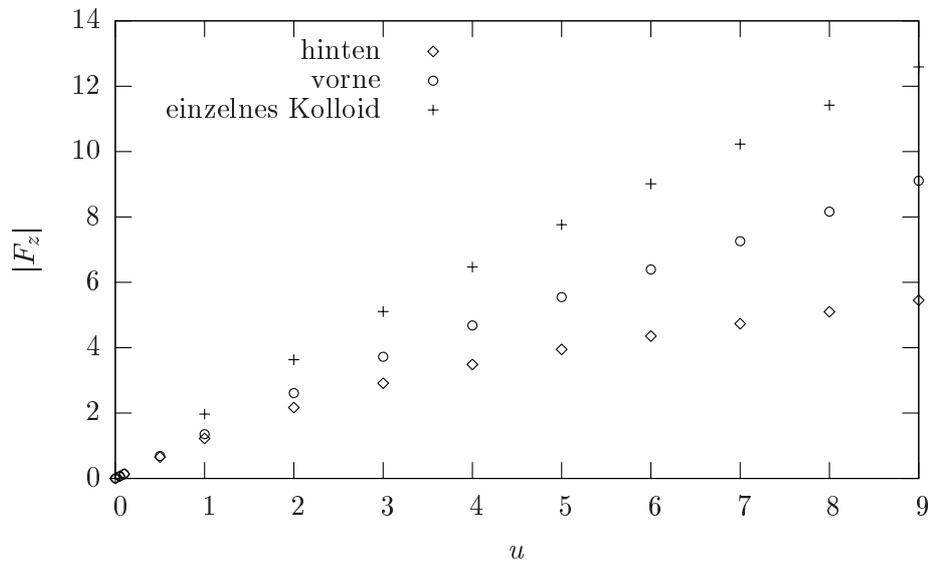


Abbildung 9.22: Kraft auf die beiden Kolloide im Vergleich zu derjenigen auf ein einzelnes Kolloid für $d = 3.09$. Die Kraft auf das vordere Kolloid ist kleiner als diejenige auf ein einzelnes. Wie im Text und in Abbildung 9.24 diskutiert ist, geht die untere Kurve für $u \rightarrow \infty$ gegen Null, die mittlere geht gegen die obere.

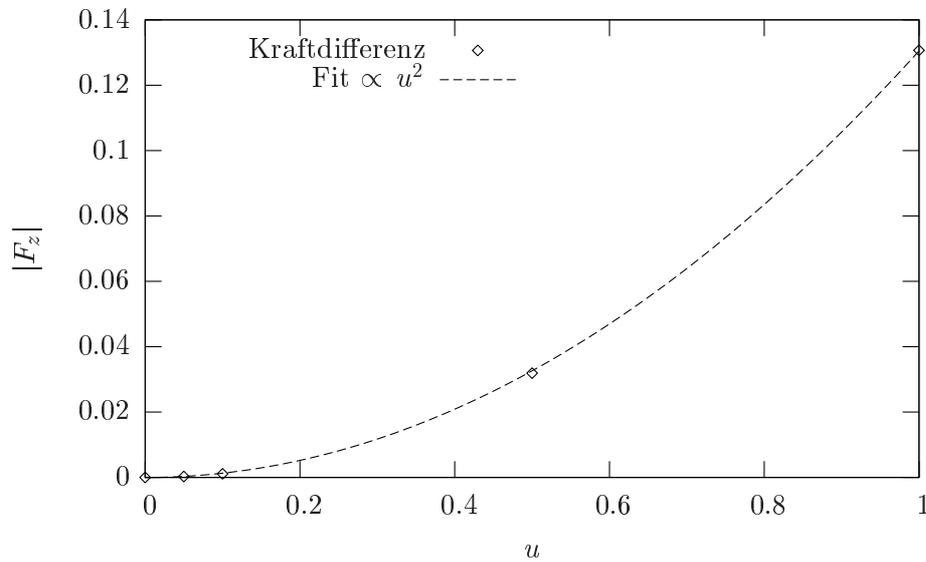


Abbildung 9.23: Differenz der Kräfte auf die beiden Kolloide für kleine u und $d = 3.09$. Man sieht die quadratische Abhängigkeit von u .

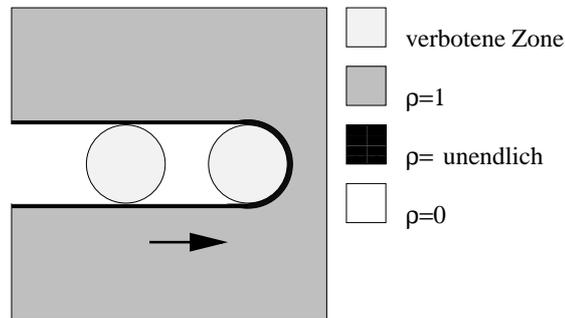


Abbildung 9.24: Skizze der Dichteverteilung in der Nähe der Kolloide im Grenzfall $u \rightarrow \infty$. Die Kontaktdichte auf dem hinteren Kolloid ist Null bis auf den Großkreis mit $\theta_2 = \pi/2$. Die Dichte dort trägt jedoch zur Kraft nicht bei.

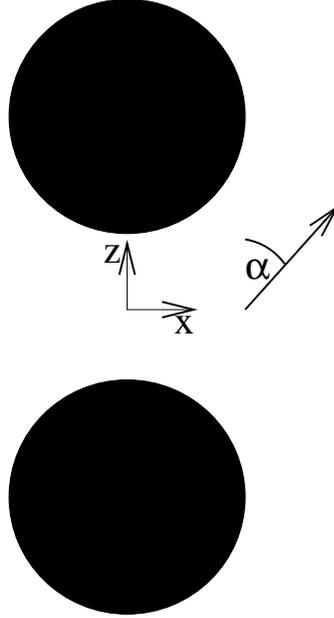


Abbildung 9.25: Zwei Kolloide werden mit konstantem Abstand im Winkel α durch eine Polymerlösung bewegt.

9.4 Zwei gleiche Kolloide in beliebigem Winkel

Hier möchte den Fall untersuchen, in dem die Verbindungsachse der Kolloide einen beliebigen Winkel α mit dem Strömungsfeld einnimmt, siehe Abbildung 9.25. Dabei werde ich keine neuen Rechnungen durchführen sondern werde nur zeigen, dass die Lösung dieses Problems nur in erster Ordnung in u durch eine Superposition der Lösungen für $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 90^\circ$ gegeben ist.

Das Strömungsfeld ist gegeben durch

$$\mathbf{u} = -u (\hat{e}_z \cos \alpha + \hat{e}_x \sin \alpha). \quad (9.50)$$

Die angepasste Superposition wäre also

$$\rho_S = \rho_z \cos \alpha + \rho_x \sin \alpha. \quad (9.51)$$

Wobei ρ_i mit $i = z, x$ die Lösung für das Strömungsfeld $\mathbf{u} = -u \hat{e}_i$ ist.

Der Ansatz (9.51) und der Ausdruck (9.50) für \mathbf{u} eingesetzt in die bekannte Differentialgleichung für die stationäre Dichte und die Randbedingung ergibt

$$-\mathbf{u} \cdot \nabla \rho_S + \Delta \rho_S = 0, \quad (9.52)$$

$$[\hat{e}_\mu \cdot (-\mathbf{u} \rho_S + \nabla \rho_S)]|_{\mu=\mu_0} = 0. \quad (9.53)$$

Man stellt fest, dass in (9.52)

$$u \sin \alpha \cos \alpha \left(\frac{\partial \rho_z}{\partial x} + \frac{\partial \rho_x}{\partial z} \right)$$

übrig bleibt. In (9.53) bleibt der Term

$$u \sin \alpha \cos \alpha \left[\hat{e}_\mu \cdot (\hat{e}_x \rho_z + \hat{e}_z \rho_x) \right] \Big|_{\mu=\mu_0}$$

stehen. Damit erfüllt der Ansatz (9.51) die Gleichungen für beliebiges α nicht. Man muss also für jeden Winkel α eine neue Rechnung durchführen. In erster Ordnung in u muss man dies jedoch nicht. In diesem Fall ist der Ansatz

$$\rho_S = 1 + u \rho_{S1} + \mathcal{O}(u^2) = 1 + u (\rho_{z1} \cos \alpha + \rho_{x1} \sin \alpha) + \mathcal{O}(u^2). \quad (9.54)$$

Dabei erfüllt $1 + u \rho_{i1}$ die Gleichungen in erster Ordnung in u für $\mathbf{u} = -u \hat{e}_i$. In erster Ordnung in u wird die Differentialgleichung wie schon oft gesehen zur Laplace-Gleichung. Diese wird von den ρ_{i1} per Definition erfüllt. Die Randbedingung bei $\mu = \mu_0$ wird zu

$$\begin{aligned} & \left[\hat{e}_\mu \cdot (-\mathbf{u}/u + \nabla \rho_{S1}) \right] \Big|_{\mu=\mu_0} \\ &= \cos \alpha \left[\hat{e}_\mu \cdot (\hat{e}_z + \nabla \rho_{z1}) \right] \Big|_{\mu=\mu_0} + \sin \alpha \left[\hat{e}_\mu \cdot (\hat{e}_x + \nabla \rho_{x1}) \right] \Big|_{\mu=\mu_0} = 0. \end{aligned} \quad (9.55)$$

Die beiden Terme in (9.55) sind einzeln gleich Null, so sind die ρ_{i1} definiert. In erster Ordnung in u gilt also für zwei Kolloide unter dem Winkel α ,

$$\rho_\alpha = 1 + u (\rho_{z1} \cos \alpha + \rho_{x1} \sin \alpha). \quad (9.56)$$

Dabei ist ρ_{z1} die Dichte in erster Ordnung in u für zwei hintereinander bewegte Kolloide und ρ_{x1} diejenige für zwei nebeneinander bewegte Kolloide. Die Kräfte auf die Kolloide werden dabei entsprechend superpositioniert. Man erhält also in erster Ordnung wieder keine Kräfte zwischen den Kolloiden.

Die Gesamtkraft auf die Kolloide ist allerdings nicht parallel zu \mathbf{u} . Der Grund ist, dass wie in den jeweiligen Kapiteln gezeigt, die Reibungskraft zweier nebeneinander bewegter Kolloide erhöht ist während diejenige zweier hintereinander bewegter Kolloide erniedrigt ist.

Der obige Beweis für die Gültigkeit dieser Superpositionslösung in erster Ordnung in u gilt natürlich für die Superposition beliebiger Flussfelder. So kann man zum Beispiel die Dichte für den Scherfluss aus Kapitel 7 mit derjenigen des geradlinig bewegten Kolloids aus Kapitel 4 superpositionieren.

9.5 Zwei Kolloide unterschiedlicher Größe

Wenn die beiden Kolloide unterschiedliche Größe haben, so sind die Randbedingungen nicht mehr bei $\pm\mu_0$, sondern bei $\mu_0 > 0$ und $\mu_1 < 0$. Die obigen Lösungsmethoden funktionieren analog.

9.6 Ein Kolloid in der Nähe einer Wand

Wenn eine der beiden Kugeln in bisphärischen Koordinaten unendlich groß ist, entspricht sie einer Ebene bei $z = 0$. Wenn diese Ebene die Oberfläche der verbotenen Zone einer

9 Zwei gleiche Kolloide im Strömungsfeld

Wand ist, sind die Randbedingungen dieselben wie für zwei Kolloide, die nebeneinander bewegt werden, siehe Abschnitt 9.2. Die Strömungsfelder können jedoch verschieden sein, hier muss man zwei Fälle unterscheiden:

1. Das Kolloid wird an der Wand entlang gezogen. In der Näherung, in der das Kolloid das Strömungsfeld nicht beeinflusst, ruht das Lösungsmittel im Bezug zur Wand. In diesem Fall ist das Strömungsfeld und damit auch die Lösung und die abstoßende Kraft identisch zu den Lösungen der nebeneinander gezogenen Kolloide in Abschnitt 9.2.
2. Kolloid und Wand ruhen, das Lösungsmittel strömt vorbei. In diesem Fall ist der ungestörte Fluss ein Scherfluss. Diesen Fall muss man neu berechnen.

Im reinen Lösungsmittel verschwinden die Kräfte zwischen Kolloid und Wand aufgrund der Zeitreversibilität der Stokes-Gleichung.

10 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Dichteverteilung von Polymeren in stark verdünnter Lösung in der Nähe getriebener Kolloide untersucht und die aus inhomogenen Dichteverteilungen folgenden Kräfte berechnet.

Für ein einzelnes Kolloid ist die Reibungskraft durch Polymere nahezu linear in der Geschwindigkeit des Kolloids. Ihre Stärke hängt vom Größenverhältnis der beteiligten Teilchen ab, diese Abhängigkeit kommt aus dem Einfluss des Kolloids auf den Strömungsfluss des Lösungsmittels. Die makroskopische Viskosität einer Polymerlösung ist größer als diejenige des reinen Lösungsmittels. Die im mikroskopischen Modell berechnete Gesamtkraft auf das Kolloid, also die Summe aus der Stokes-Kraft des reinen Lösungsmittels und der Polymerkraft, ist für die in Experimenten verwendeten Parameter kleiner als die Stokes-Kraft in einer homogenen Flüssigkeit derselben Viskosität. Die Mobilität des Kolloids ist nach den Rechnungen in dieser Arbeit also größer als man naiv erwarten würde. Experimentelle Messungen der Diffusionskonstante eines Kolloids in einer Polymerlösung bestätigen dies: Die Diffusivität des Kolloids ist größer als man aufgrund der Viskosität der Lösung erwarten würde und stimmt im Bereich kleiner Polymerdichten gut mit den Vorhersagen aus dieser Arbeit überein. In den momentan an der Universität Leipzig durchgeführten Messungen der Reibungskraft auf ein Kolloid in einer Polymerlösung ist diese Kraft größer als die Stokes-Kraft mit Viskosität der Polymerlösung, also ebenfalls größer als die Vorhersagen dieser Arbeit. Die Messungen geben jedoch Hoffnung auf eine bessere Übereinstimmung bei kleinen Polymerdichten, dort ist die experimentelle Auflösung allerdings noch nicht hoch genug. In jedem Fall zeigt die Polymerlösung auf der Größenskala des Kolloids deutlich andere Eigenschaften als eine homogene Flüssigkeit derselben Viskosität. Ein mikroskopisches Modell wie das in dieser Arbeit verwendete ist also für die Beschreibung nötig.

Die Zeitentwicklung der Reibungskraft für ein instantan beschleunigtes Kolloid wurde für kleine Geschwindigkeiten berechnet. Der Maximalwert der Kraft wird algebraisch erreicht, weshalb keine charakteristische Zeitskala angegeben werden kann.

Für ein Kolloid im Scherfluss ist die Polymerdichteverteilung punktsymmetrisch bezüglich des Kolloidmittelpunktes. Deshalb treten keine Kräfte auf das Kolloid auf.

Bei zwei Kolloiden, die mit konstantem Abstand durch die Lösung bewegt werden, treten in erster Ordnung in der Geschwindigkeit der Kolloide ähnliche Symmetrien in der Dichteverteilung auf wie im Stokes-Strömungsfeld. Deshalb gibt es in dieser Ordnung auch mit Polymeren keine Wechselwirkungskräfte. Dies ändert sich bei höheren Geschwindigkeiten, bei denen aber immer noch die Stokes-Gleichung gilt. Dort erfahren nebeneinander bewegte Kolloide eine abstoßende Polymerkraft. Ebenso gilt dies für ein Kolloid, das an einer Wand entlang bewegt wird. Ein Kolloid, das hinter einem anderen bewegt wird, erfährt eine reduzierte Reibungskraft, für Kolloide in einer Polymerlösung

lohnt sich also das Windschattenfahren. Im Gegensatz zu diesem erfährt das vordere Kolloid ebenfalls eine reduzierte Reibungskraft, da es vom hinteren geschoben wird. Diese ist für große Geschwindigkeiten jedoch größer als die Reibungskraft des hinteren. Eine Gruppe sedimentierender Kolloide verkleinert im Laufe der Sedimentation also seine Ausdehnung in Bewegungsrichtung, vergrößert aber die Ausdehnung senkrecht zu dieser Richtung. Des weiteren wird gezeigt, dass in erster Ordnung in der Geschwindigkeit das Dichtefeld in der Nähe zweier in beliebigem Winkel angeströmten Kolloide durch eine Superposition der Dichtefelder für nebeneinander und hintereinander bewegte Kolloide gegeben ist. Die mit der Superpositionsnäherung berechneten Kräfte weichen bis zu 50 % von den in bispärischen Koordinaten berechneten ab. Die Abweichung nimmt mit sinkendem Kolloidabstand zu.

Um die Experimente auch bei größeren Polymerdichten beschreiben zu können, ist eine Verfeinerung des Modells notwendig. Für größere Dichten können die Wechselwirkungen der Polymere nicht mehr vernachlässigt werden. Ein Konzept für die Berücksichtigung dieser Wechselwirkungen ist durch die Dynamische Dichtefunktionaltheorie gegeben [12]. Die Einbindung der Rückkopplungen der Polymere auf das Strömungsfeld des Lösungsmittels ist mit dieser allerdings noch nicht möglich.

Im Rahmen des in dieser Arbeit verwendeten Modells gibt es im Bereich zweier Kolloide noch viele interessante Szenarien, zum Beispiel Kolloide unterschiedlicher Größe. Außerdem verspricht das Studium zweier Kolloide mit überlappenden verbotenen Zonen neue Ergebnisse bezüglich der Verarmungskräfte im Nichtgleichgewicht.

Literaturverzeichnis

- [1] *Methods of Theoretical Physics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., 1953.
- [2] *Lehrbuch der Theoretischen Physik, Hydrodynamik*. Akademie-Verlag Berlin, 1966.
- [3] *Einführung in Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation*. Birkhäuser Verlag, 1970.
- [4] *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, 1996.
- [5] *Table of Integrals, Series, and Products*. Academic Press, 2000.
- [6] A.J. Archer and M. Rauscher. Dynamical density functional theory for interacting brownian particles: stochastic or deterministic? *Journal of Physics A-Mathematical and General*, 2004.
- [7] K. Chari, B. Antalek, and J. Minter. Diffusion and scaling behavior of polymer-surfactant aggregates. *Physical Review Letters*, 1995.
- [8] B.R. Dasgupta, S.Y. Tee, J.C. Crocker, B.J. Frisken, and D.A. Weitz. Microrheology of polyethylene oxide using diffusing wave spectroscopy and single scattering. *Physical Review E*, 2002.
- [9] J. Dzubiella, H. Löwen, and C.N. Likos. Depletion forces in nonequilibrium. *Physical Review Letters*, 2003.
- [10] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 1905.
- [11] University of Washington-Department of Chemistry. Chemistry 453: Homework assignment 3. Winterquarter 2004.
- [12] F. Penna, J. Dzubiella, and P. Tarazona. Dynamic density functional study of a driven colloidal particle in polymer solutions. *Physical Review E*, 2003.
- [13] G.D.J. Phillies, G.S. Ullmann, K. Ullmann, and T.-H. Lin. Phenomenological scaling laws for “semidilute” macromolecule solutions from light scattering by optical probe particles. *Journal of Chemical Physics*, 1985.
- [14] M. Rauscher. Private Kommunikation.
- [15] G.S. Ullmann, K. Ullmann, R.M. Lindner, and G.D.J. Phillies. Probe diffusion of polystyrene latex spheres in poly(ethylene oxide)-water. *Journal of Physical Chemistry*, 1985.

Danksagung

Ich danke

- Markus Rauscher für das ergebnisträchtige Thema und die Betreuung,
- Herrn Dietrich für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die Ermöglichung der Teilnahme an Konferenzen und Sommerschulen,
- Roland Roth für seine vielen wahren Geschichten,
- Christian Grodon für alle seine Geschichten (auch die erfundenen),
- allen anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für die gute Atmosphäre und die vielen offenen Ohren für meine Fragen und
- den Kolloiden für die Geduld beim Warten auf den stationären Zustand.

Erklärung

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

Stuttgart im Januar 2006

Matthias Krüger