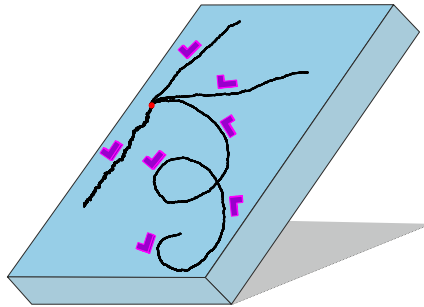


Aktive Brown'sche Bewegung kolloidaler Teilchen



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

vorgelegt von

Felix Kümmel

aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. C. Bechinger

Mitberichter: Prof. Dr. P. Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 13.08.2015

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

2015

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
Einleitung	11
1 Biologische Mikroschwimmer	15
1.1 Schwimmen bei kleiner Reynoldszahl	15
1.2 Aktive Brown'sche Bewegung des E. coli Bakteriums	16
1.3 Gravitaxis von Paramecium	18
2 Künstliche Mikroschwimmer	21
2.1 Extern gesteuerte Mikroschwimmer	21
2.2 Phoretische Kräfte	22
2.2.1 Elektrophorese von Kolloiden	22
2.2.2 Dynamik innerhalb der Grenzflächenschicht	23
2.2.3 Verallgemeinerung phoretischer Phänomene	25
2.3 Autonome Mikroschwimmer	25
2.3.1 Elektrophoretischer Antrieb	25
2.3.2 Thermophoretischer Antrieb	27
2.3.3 Diffusiophoretischer Antrieb	29
2.3.4 Weitere Antriebsmechanismen	32
2.4 Transport mikroskopischer Objekte	33
2.5 Mathematische Beschreibung	35
2.5.1 Brown'sche Bewegung	35
2.5.2 Die Langevin-Gleichung und das Mean Square Displacement	36
2.5.3 Brown'sche Rotationsdiffusion	37
2.5.4 Dynamik eines sphärischen aktiven Brown'schen Teilchens	37
3 Aktive Brown'sche Bewegung asymmetrischer Mikroschwimmer	41
3.1 Geometrische Asymmetrie in biologischen Systemen	41
3.2 Herstellung asymmetrischer Schwimmer	42
3.3 Experimentelle Durchführung	44
3.4 Kreisbewegung L-förmiger Schwimmer	44
3.4.1 Trajektorien	44
3.4.2 Translations-Rotations-Kopplung	45
3.4.3 Abhängigkeit von Radius und Geschwindigkeit	46
3.4.4 Wechselwirkung mit einer ebenen Wand	47
3.5 Theoretische Beschreibung	48
3.5.1 Langevin-Gleichungen und Diffusionskonstanten	48

3.5.2	Slender-body Modell	50
3.5.3	Geschwindigkeit und Radius	52
3.5.4	Theoretische Bestimmung der Diffusionskonstanten	52
3.5.5	Logarithmische Spirale	53
3.6	Zusammenfassung	55
4	Gravitaxis asymmetrischer Mikroschwimmer	57
4.1	Gravitaxis in biologischen Systemen	57
4.2	Hypothesen negativer Gravitaxis	58
4.2.1	Physiologische Mechanismen	58
4.2.2	Physikalische Mechanismen	59
4.3	Sphärische Mikroschwimmer mit inhomogener Massendichte	63
4.4	Asymmetrische Mikroschwimmer mit homogener Massendichte	64
4.4.1	Passive Sedimentation	64
4.4.2	Bewegungsmuster bei aktiviertem Antrieb	66
4.4.3	Dynamisches Zustandsdiagramm	68
4.4.4	Variation des effektiven Hebelarms	71
4.5	Zusammenfassung	72
5	Kollektivphänomene von Mikroschwimmern	75
5.1	Kollektive Effekte in natürlichen und künstlichen Systemen	75
5.2	Kollektivverhalten aktiver Mikroschwimmer	77
5.2.1	Experimentelle Grundlagen	77
5.2.2	Dynamische Clusterbildung	78
5.2.3	Phasenseparation bei höheren Dichten	79
5.2.4	Ursachen der Clusterbildung	81
5.3	Wechselwirkung von Mikroschwimmern mit stationären und dynamischen Strukturen	82
5.3.1	Stationäre Strukturen	82
5.3.2	Dynamische Strukturen	84
5.4	Wechselwirkungen zwischen diffusiophoretischen Mikroschwimmern	85
5.4.1	Van-der-Waals Wechselwirkungen	85
5.4.2	Elektrostatische Wechselwirkungen	86
5.4.3	Phoretische Wechselwirkungen	87
5.4.4	Orientierungswechselwirkungen	87
5.5	Kollektivverhalten aktiver und passiver Mikroschwimmer	88
5.5.1	Experimentelle Grundlagen	88
5.5.2	Teilchendynamik in verdünnten Suspensionen	90
5.5.3	Induzierte Clusterbildung	90
5.5.4	Variation der passiven Teilchendichte	93
5.5.5	Lokales Schmelzen und Liniendefekte	96
5.5.6	Überblick der strukturellen Veränderungen	96
5.5.7	Numerische Simulationen	97
5.6	Zusammenfassung	100

6	Mikroschwimmer in räumlichen Antriebsgradienten	101
6.1	Chemotaxis von Bakterien	101
6.2	Aktive Janusteilchen innerhalb eines sinusförmigen Antriebsfeldes	102
6.3	Theoretische Modelle	104
6.4	Zusammenfassung	106
7	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Erklärung	111
	Danksagung	113

Abstract

During the last decades, active Brownian motion of biological organisms received considerable interest by scientists of various fields. A well-known example in this context is the *E. coli* bacterium whose motion represents a superposition of active swimming and Brownian diffusion. The latter is named after its discoverer Robert Brown and describes the thermal random motion of small particles suspended in a liquid resulting from collisions with the solvent molecules. At the beginning of the 20th century, a mathematical description of this effect was carried out by Einstein and Smoluchowski. In contrary to Brownian particles, the motion of active Brownian objects is not in thermal equilibrium with its surroundings. They have the capability of taking up energy from their environment and converting it into directed motion. In case of biological swimmers this is realized by small, hair-like structures called flagella, which are attached to their body and set into motion by an integrated chemical motor.

The extensive research on biological systems revealed numerous individual and collective effects. The active Brownian motion of *E. coli* bacteria is part of their search strategy for chemical signals. This ability of moving along a chemical gradient is called chemotaxis. Photosynthetic cells as e.g. *Euglena gracilis* use their self-propulsion to control the amount of exposure solar radiation which depends on their vertical position in water. Therefore, they counteract sedimentation by a directed motion against the gravitational field, which is referred to as negative gravitaxis. In addition, large effort has been made to understand collective phenomena of active matter, as e.g. the relevant interactions for the schooling behavior in fish.

The high complexity of biological organisms can make research on specific properties a difficult task, because often a combination of many physical and physiological mechanisms, which cannot be separated from each other in experiments, contribute to one particular effect. As an example, gravitaxis of *Euglena gracilis* originates both from its asymmetric shape and the adjustment of flagella motion due to chemical signals inside the cell, which are generated by mechanosensitive ion channels on its surface. To achieve a better understanding of such systems, scientists started creating autonomous artificial microswimmers with similar properties. Analog to biological swimmers, they use an integrated motor to create directed motion. For this purpose, they typically self-generate local field gradients in their environment, leading to a propulsion of the swimmer by phoretic forces. Depending on the specific type of the field, this is termed as self-diffusiophoretic, self-electrophoretic or self-thermophoretic motion. Since their properties as interaction potentials, geometry, density distribution, speed etc. are individually tunable, they are perfectly suitable as models for real biological systems. Apart from that, artificial microswimmers are already capable of performing complex tasks as e.g. cargo delivery, enabling future drug-delivery applications in pharmacy and medicine.

In this thesis, the focus is on the investigation of the properties of self-diffusiophoretic

microswimmers depending on their geometric shape and interactions with both fixed and dynamic objects. The velocity of those swimmers is proportional to the intensity of an adjustable external laser field. We first examine the motion of asymmetric L-shaped particles under bulk conditions both with experiments and in theory with two coupled Langevin equations. Their asymmetric shape gives rise to a velocity dependent internal torque leading originating from viscous forces of the fluid. This leads to a circular motion with a constant radius, which only depends on the particle's geometric properties. When such particles encounter a straight wall, depending on their angle of impact, they show either a stable sliding along the wall or a reflection. This could provide insight into how asymmetric biologic microorganisms move through narrow blood vessels or plant veins. In a next step, we apply L-shaped particles to study the properties of negative gravitaxis as it is observed for many biological microswimmers. The latter have the ability of counteracting sedimentation by a straight upward motion antiparallel to the gravitational vector. However, in case of many organisms it is still unclear, whether passive physical or active physiological mechanisms are accountable for this effect. As demonstrated by experiments and numerical simulations of L-shaped particles with homogeneous mass density, solely the asymmetric shape of a swimmer is sufficient to induce gravitactic motion. Inside a gravitational field, the asymmetry of the object results in a restoring torque which may compensate the one originating from the self-propulsion of the particle. Under such conditions, the swimmer is torque-free allowing it a straight upward motion. If the self-propulsion of the particle exceeds a critical value, the driving torque cannot be compensated by the gravitational torque any longer which results in a downwards oriented circular-like motion. Passive alignment mechanisms of asymmetric particles in external fields could be used for transport purposes and their orientational synchronization. Furthermore, they could be applied to sort microswimmers depending on their properties as chirality or propulsion strength.

The second part of this thesis deals with collective phenomena of active Brownian particles. We first look briefly into a dense suspension of spherical microswimmers interacting as hard spheres. At low densities the formation of small dynamical clusters with fluctuating form and position is observed. In this regime, the cluster size is proportional to the speed of the particles. At sufficiently high density the system shows a phase separation consisting of a few large clusters and a gas-like state where the density of colloids is low. An analysis of the particle orientations reveals that the reason for the cluster formation is a self-trapping mechanisms. Due to head-on collisions the driving forces of the individual particles cancel each other out until a particle changes its orientation by rotational diffusion. In the main part of this section we experimentally and theoretically study the interaction of isometric active and passive spherical colloids. Therefore, suspensions of passive colloids with different densities are doped by a small amount ($<1\%$) of active particles. At small passive particle densities the motion of the actives leads to the formation of new or the compression of existing colloidal clusters. If the passive particle density is further increased, crystallization of the colloidal suspension occurs even in the absence of active motion. In this case, the propulsion of active particles leads to local melting and the creation of defect lines. The permanent melting and recrystallization causes a macroscopic shift of grain boundaries and the growth of existing crystalline domains. This could open new possibilities for the production of high quality colloidal crystals in

industry.

We finally investigate the motion of spherical microswimmers with spatially varying velocities. This is realized by a sinusoidal modulation of the illumination intensity which is proportional to the propulsion strength of the microswimmers. Our experiments clearly show an accumulation of the particles inside the dark regions where the velocities are small. One reason for this effect are the different effective diffusion constants of the microswimmers in bright and dark regions. Another contribution arises from the asymmetric heating of their carbon caps, which are responsible for the diffusiophoretic propulsion, resulting in an orientational polarization of the particles. These results show interesting parallels to the chemotactic motion of bacteria. Apart from that, such velocity profiles could be used for an arbitrary modification of the spatial distribution of active objects.

Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte war die aktive Bewegung biologischer Organismen Gegenstand intensiver Forschung in Biologie und Physik. Diese Form der Bewegung, wie sie z. B. vom im menschlichen Darm vorkommenden *Escherichia coli*-Bakterium [1] ausgeführt wird, stellt eine Superposition aus aktiver Schwimmbewegung und Brown'scher Diffusion dar. Letztere ist die nach seinem Entdecker Robert Brown benannte Zitterbewegung mikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten. Nach quantitativen Beschreibungen dieses Effekts von Einstein und Smoluchowski zu Beginn des 20. Jahrhunderts ist hierfür die thermische Bewegung der Lösungsmittelmoleküle verantwortlich [2], welche aus sämtlichen Richtungen gegen das Kolloid stoßen und es in Bewegung versetzen. Anders als Brown'sche Teilchen befinden sich aktive Brown'sche Objekte nicht mehr im thermischen Gleichgewicht mit ihrem Umfeld. Sie entziehen ihrer Umgebung Energie und wandeln diese in eine gerichtete Bewegung um. Der hierfür nötige Antriebsmechanismus basiert bei biologischen Schwimmern auf feinen Strukturen an ihrer Oberfläche, welche durch einen integrierten „Motor“ in Bewegung versetzt werden und eine Rotations- oder Schlagbewegung ausführen [3, 4].

Die umfangreiche Untersuchung der Eigenschaften biologischer Systeme führte zur Entdeckung zahlreicher interessanter individueller und kollektiver Effekte. *E. coli*-Bakterien nutzen beispielsweise ihren inneren Antrieb, um sich in Regionen für sie besonders günstiger Lebens- bzw. Nährstoffbedingungen zu begeben. Diese Fähigkeit der gezielten Bewegung entlang eines chemischen Signals wird als Chemotaxis bezeichnet [5]. Photosynthetische Zellen wie z. B. *Euglena gracilis* nutzen ihren inneren Antrieb zur Kontrolle ihrer Beleuchtungsstärke durch die Sonne, welche von ihrer vertikalen Position innerhalb eines Gewässers abhängt [6]. Dies geschieht durch Entgegenwirken ihrer Sedimentation mittels einer gerichteten Bewegung entgegen der Schwerkraft, welche als negative Gravitaxis bezeichnet wird. Ebenfalls von Interesse sind kollektive Phänomene aktiver Materie, wie beispielsweise die Erforschung der zugrundeliegenden Wechselwirkungen des Schwarmverhaltens von Fischen oder Vögeln [7].

Aufgrund der hohen Komplexität biologischer Organismen gestaltet sich die Erforschung der angesprochenen Phänomene oftmals schwierig. Problematisch ist, dass häufig mehrere physikalische und physiologische Mechanismen in Kombination zu einem Effekt beitragen, welche sich nicht isoliert voneinander untersuchen lassen. So sind beispielsweise für die Gravitaxis von *Euglena gracilis* sowohl seine geometrische Asymmetrie als auch chemische Signale innerhalb der Zelle relevant, welche durch Stimulation mechanisch sensibler Kanäle an seiner Oberfläche generiert werden [8]. Um biologische Systeme besser verstehen und untersuchen zu können, wurden innerhalb der letzten zehn Jahre künstliche aktive Brown'sche Schwimmer als Modellsysteme mit ähnlichen Eigenschaften entwickelt. Diese besitzen, analog zu biologischen Schwimmern, ebenfalls einen integrierten Antriebsmechanismus und sind in der Lage, sich autonom fortzubewegen. Zu diesem Zweck er-

zeugen sie Feldgradienten in ihrer lokalen Umgebung, welche auf den Schwimmer wirkende phoretische Kräfte zur Folge haben. Je nach Art des Feldes unterscheidet man beispielsweise zwischen elektrophoretischen- [9], thermophoretischen- [10], oder diffusiophoretischen [11] Schwimmern. Aufgrund ihrer individuell konfigurierbaren physikalischen Eigenschaften hinsichtlich Wechselwirkungen, Geometrie, Dichteverteilung, Geschwindigkeit usw., eignen sie sich hervorragend zur Erforschung biologisch relevanter Phänomene. Abgesehen hiervon könnten künstliche aktive Brown'sche Teilchen in Zukunft eine wichtige Rolle in der Medizin und Pharmazie spielen. Nach heutigem Stand der Forschung sind sie bereits zum Transport mikroskopischer Objekte in der Lage [12], was zukünftig auch mit Molekülen und medizinischen Wirkstoffen durchgeführt werden könnte.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der Eigenschaften autonomer diffusiophoretischer Schwimmer in Abhängigkeit von deren Geometrie und ihren Wechselwirkungen mit festen und dynamischen Strukturen. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist proportional zur Intensität eines extern regelbaren Lichtfelds.

In **Kapitel 1** werden die grundlegenden Eigenschaften biologischer Schwimmer diskutiert. Aufgrund ihrer geringen Größe sind Reibungskräfte dominant, weshalb sich ihre Antriebsmechanismen fundamental von denen makroskopischer Objekte unterscheiden. Das Schwimmen bei kleiner Reynoldszahl erfordert nach dem sog. *Scallop Theorem* eine zeitlich nicht reziproke Bewegungsabfolge, welche im Fall des *E. coli*-Bakteriums beispielsweise durch eine kontinuierliche Schraubenbewegung der Flagellen realisiert wird, da sonst keine Nettobewegung möglich ist. Ein weiteres Beispiel für einen biologischen Schwimmer ist *Paramecium*, welches jedoch mit Längen von bis zu 300 Mikrometern wesentlich größer ist und durch eine Schlagbewegung von Cilien angetrieben wird, die auf seiner Oberfläche verteilt sind.

Kapitel 2 befasst sich mit der Realisierung künstlicher aktiver Brown'scher Schwimmer und deren experimentellen und theoretischen Eigenschaften. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen Schwimmern, welche vollständig deterministisch über externe Felder von außen gesteuert werden können und autonomen Schwimmern. Ersterer Fall trifft hauptsächlich auf biologisch motivierte künstliche Schwimmer zu, welche häufig durch externe Magnetfelder angetrieben werden und sich durch eine flagellenähnliche Schlag- oder Schraubenbewegung fortbewegen. Autonome Schwimmer erzeugen hingegen beispielsweise einen lokalen Gradienten einer chemischen Substanz in ihrer Umgebung, welcher eine phoretische Antriebskraft erzeugt. Da ihre Orientierung der Rotationsdiffusion unterliegt, erfolgt die Bewegung weiterhin zufällig, weshalb ihre Trajektorien deutliche Ähnlichkeiten zu denen des *E. coli*-Bakteriums aufweisen. Die theoretische Beschreibung aktiver Brown'scher Schwimmer erfolgt über Langevin-Gleichungen und ihr mittleres Verschiebungsquadrat (Mean Square Displacement).

Kapitel 3 wendet sich der experimentellen und theoretischen Untersuchung asymmetrischer L-förmiger Schwimmer zu. Aufgrund der geometrischen Form entsteht bei ihrer zweidimensionalen Bewegung ein geschwindigkeitsabhängiges Drehmoment, welches sie auf einer Kreisbahn hält, die in Abhängigkeit der Chiralität des Teilchens entweder im oder entgegen des Uhrzeigersinns durchlaufen wird. Neben der theoretischen Modellierung des Problems mit zwei gekoppelten Langevin-Gleichungen untersuchen wir die Wechselwirkung dieser asymmetrischen Schwimmer mit einer ebenen Wand, was Aufschluss darüber geben könnte, sie sich biologische Zellen durch Gefäße innerhalb von Organismen

fortbewegen.

In **Kapitel 4** wenden wir asymmetrische L-förmige Schwimmer zur Untersuchung der negativen Gravitaxis an, d. h. der geradlinigen Bewegung entgegen des Gravitationsfelds. In diesem Zusammenhang klären wir insbesondere die Fragestellung, ob für ein solches Verhalten allein die Formasymmetrie eines Schwimmers ausreichend ist. Hierfür studieren wir zunächst sämtliche physikalischen und physiologischen Mechanismen, welche für die negative Gravitaxis in biologischen Systemen relevant sein könnten. Anschließend reproduzieren wir gravitaktische Bewegungsvorgänge mit den L-förmigen Schwimmern innerhalb einer gekippten Probenzelle. Durch Variation von Antriebsstärke und Drehmoment der Teilchen klären wir, unter welchen Bedingungen die Formasymmetrie eines aktiven Schwimmers hinreichend ist, um eine gravitaktische Bewegung zu erzeugen.

Kapitel 5 widmet sich kollektiven Phänomenen aktiver Mikroschwimmer. Wir diskutieren zunächst ein System bestehend aus vielen aktiven Brown'schen sphärischen Janusteilchen bei unterschiedlichen Dichten, die näherungsweise Hartkugelwechselwirkungen aufweisen und klären die Fragestellung, weshalb und unter welchen Bedingungen es zur Bildung von Clustern oder sogar zu einer Phasenseparation innerhalb des Systems kommt. Der Hauptteil dieses Kapitels befasst sich jedoch mit Mischungen aus aktiven und passiven Kolloiden. In unseren Experimenten versetzen wir eine Probe bestehend aus vielen passiven sphärischen Teilchen mit einigen wenigen ($<1\%$) aktiven Schwimmern gleicher Form und Größe. Wir variieren systematisch die Dichte der passiven Kolloide, während wir die der aktiven Teilchen konstant halten und untersuchen, welche strukturellen Veränderungen sich durch ihre Bewegung ergeben. Diese Experimente könnten interessante Einblicke in das Schwimmverhalten von Bakterien oder anderen biologischen Zellen liefern, falls sich diese in einer hindernisreichen Umgebung fortbewegen.

Zum Abschluss der Arbeit untersuchen wir in **Kapitel 6** die Bewegung von Mikroschwimmern innerhalb eines Umfelds mit räumlich variabler Antriebskraft. Die hieraus resultierende Richtungspolarisation der Objekte zeigt interessante Parallelen zum chemotaktischen Verhalten von Bakterien. Weiterhin ergibt sich aus diesen Experimenten eine effektive Möglichkeit, die räumliche Verteilung von aktiven Brown'schen Schwimmern nach Belieben zu modifizieren.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

1. Kümmel, F., ten Hagen, B., Wittkowski, R., Buttinoni, I., Eichhorn, R., Volpe, G., Löwen, H. & Bechinger, C., „Circular motion of asymmetric self-propelling particles“. *Phys. Rev. Lett.*, 100(19), 198302, 2013.
2. Buttinoni, I., Bialké, J., Kümmel, F., Löwen, H., Bechinger, C., & Speck, T., „Dynamical clustering and phase separation in suspensions of self-propelled colloidal particles“. *Phys. Rev. Lett.*, 110(23), 238301, 2013.
3. ten Hagen, B., Kümmel, F., Wittkowski, R., Takagi, D., Löwen, H., & Bechinger, C., „Gravitaxis of asymmetric self-propelled colloidal particles“. *Nature Communications*, 5, 2014.
4. Kümmel, F., Shabestari, P., Lozano, C., Volpe, G. & Bechinger, C., „Formation,

compression and surface melting of colloidal clusters by active particles“. *Soft Matter*, 11(31), 6187 - 6191, 2015.

1 Biologische Mikroschwimmer

Die Bewegung kleiner Objekte in Flüssigkeiten beschäftigt Forscher seit nun mehr als 100 Jahren. Während sich erste Untersuchungen zunächst auf die Beobachtung und die theoretische Beschreibung der *Brown'schen Bewegung* dieser Teilchen beschränkten, rückten in den 1970er Jahren zunehmend biologische Phänomene in den Vordergrund. In diesem Zusammenhang besonders wichtig ist die *aktive Brown'sche Bewegung* des *Escherichia coli* Bakteriums, welches einen integrierten Antriebsmechanismus besitzt und durch gezielte zeitliche Geschwindigkeitsvariationen in der Lage ist, sich entlang eines räumlichen chemischen Gradienten zu bewegen. Um solch komplexe Systeme besser verstehen zu können, versuchten Forscher binnen des letzten Jahrzehnts Mikroschwimmer mit ähnlichen Eigenschaften künstlich herzustellen und damit reale biologische Systeme zu modellieren. Da bei mikroskopisch kleinen Schwimmern in Flüssigkeiten Reibungskräfte dominant sind, unterscheiden sich ihre Antriebsmechanismen fundamental von denen makroskopischer Objekte. Zeitlich reziproke Bewegungsvorgänge, wie z. B. der aus dem alltäglichen Leben bekannte Mechanismus des Brustschwimmens, führen in einem überdämpften System zu keiner Nettobewegung. Der Antrieb biologischer Schwimmer basiert daher auf zeitlich nicht-reziproken Bewegungsmechanismen. Realisiert wird dies in den meisten Fällen entweder durch Rotation von *Flagellen* oder die Schlagbewegung von *Cilien*.

1.1 Schwimmen bei kleiner Reynoldszahl

Das Schwimmverhalten von biologischen Organismen im Mikrometerbereich unterscheidet sich völlig von dem makroskopischer Objekte und steht im Gegensatz zu den typischen menschlichen Erfahrungswerten. Während bei der Bewegung makroskopischer Körper, wie z. B. Menschen, Autos, Flugzeugen oder Schiffen die Massenträgheit vordergründig ist und jegliche Form von Reibung meist nur als störender Nebeneffekt wahrgenommen wird, ist dies bei mikroskopischen Schwimmern genau gegenteilig. Das Verhältnis aus Trägheits- und Reibungskräften wird durch die *Reynoldszahl* Re angegeben [13]:

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Reibungskraft}} = \frac{av_0\rho}{\eta}. \quad (1.1)$$

Hierbei stehen a und v_0 jeweils für eine charakteristische Länge und die Geschwindigkeit des Strömungsfeldes (z. B. Radius und Geschwindigkeit eines driftenden Kolloids) sowie ρ und η für die Dichte bzw. die Scherviskosität des Fluids. Bewegt sich beispielsweise ein menschlicher Schwimmer durch Wasser, so beträgt $Re \approx 10^4$. In diesem Fall ist $Re \gg 1$, die Bewegung ist im Wesentlichen durch die Massenträgheit bestimmt. Führt ein solcher Schwimmer einen Schwimmzug aus, so gleitet er einige Sekunden weiter, bis er schließlich durch die entgegenwirkende Reibungskraft zum Stillstand gebracht wird.

Völlig anders ist die Situation bei einem Bakterium mit $Re \approx 10^{-4} \ll 1$: hören seine *Flagellen* auf zu schlagen, bewegt es sich nur wenige Mikrosekunden weiter, bis es zum Stillstand kommt. In dieser kurzen Zeit legt es eine Strecke von nur ca. 10 pm zurück, was weniger als einem Atomdurchmesser entspricht. Massenträgheit ist für solche Lebewesen folglich völlig irrelevant.

Die quantitative Beschreibung von Strömungen mit Geschwindigkeitsfeldern $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ in Newton'schen Flüssigkeiten erfolgt durch die Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Fluide [14]:

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} = \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \rho (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} + \rho \mathbf{b}, \quad (1.2)$$

mit dem Druck p und der externen Massenkraftdichte \mathbf{b} . Für inkompressible Flüssigkeiten gilt zudem $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$. Durch Einführen einer charakteristischen Länge a und Geschwindigkeit v_0 lassen sich Konvektions- und Reibungsterm in Gl. (1.2) zu $\rho |(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}| \approx \rho v_0^2 / a$ und $\eta |\nabla^2 \mathbf{v}| \approx \eta v_0 / a^2$ abschätzen. Aus dem Verhältnis dieser beiden Terme ergibt sich die in Gl. (1.1) definierte *Reynoldszahl*.

Im Fall eines überdämpften Systems bei $Re \ll 1$ können wie zuvor motiviert die Trägheitsterme auf der rechten Seite von Gl. (1.2) vernachlässigt werden, woraus die zeitunabhängige Stokes-Gleichung folgt [13]:

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \rho \mathbf{b} = 0. \quad (1.3)$$

Da in Gl. (1.3) keine nichtlinearen Dissipationsterme mehr enthalten sind, löst auch das zeitinvertierte Geschwindigkeitsfeld $-\mathbf{v}$ die Stokes-Gleichungen, falls Druck und externe Kräfte ebenfalls invertiert werden. Weiterhin sind sie vollständig deterministisch und enthalten im Gegensatz zu den später eingeführten Langevin-Gleichungen keine statistischen Terme, welche die Brown'schen Fluktuationen des Systems beschreiben.

Die Zeitumkehrinvarianz der Stokes-Gleichungen hat direkte Konsequenzen für die Art und Weise der Fortbewegung von mikroskopischen Schwimmern. Damit ein Objekt eine Nettobewegung im Regime kleiner *Reynoldszahlen* ausführen kann, darf die zugrunde liegende Bewegungsabfolge nicht zeitlich reziprok ablaufen. Diesen Grundsatz formulierte Purcell [15] in den 1970er Jahren am einfachen Beispiel einer Muschel als sog. „Scallop Theorem“. Die Bewegungsabfolge des Öffnens und Schließens der Muschel, siehe Abb. 1.1 (a), bricht beispielsweise nicht die Zeitumkehrsymmetrie und führt lediglich zu einer sich wiederholenden Vorwärts- und Rückwärtsbewegung um eine Gleichgewichtsposition. Eine kontinuierlich ablaufende Schraubendrehung wie in Abb. 1.1 (b) gezeigt, bricht hingegen diese Symmetrie und führt zu einer geradlinigen Schwimmbewegung in eine definierte Richtung.

1.2 Aktive Brown'sche Bewegung des E. coli Bakteriums

Befinden sich mikroskopische Objekte innerhalb einer Flüssigkeit, so unterliegen sie der *Brown'schen Bewegung*. Diese nach seinem Entdecker Robert Brown benannte Wärmebewegung wird durch Stöße mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen hervorgerufen und wurde 1905 von Albert Einstein erstmals quantitativ beschrieben [16]. Da Bakterien

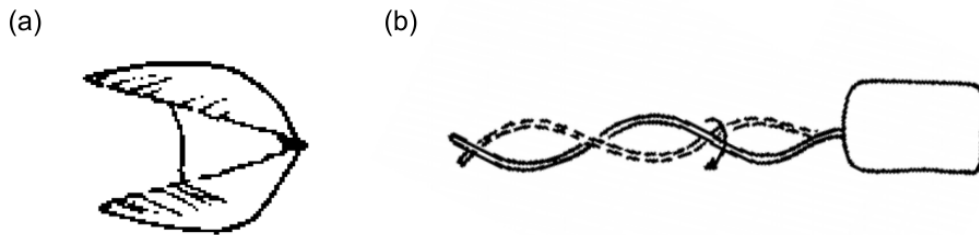


Abb. 1.1: Illustration des „Scallop Theorem“. Bei kleinen Reynoldszahlen liefert der reziproke Bewegungsablauf einer Muschel (a) keine Nettobewegung, während die kontinuierliche Schraubendrehung eines Korkenziehers (b) zu einer solchen führt. [15]

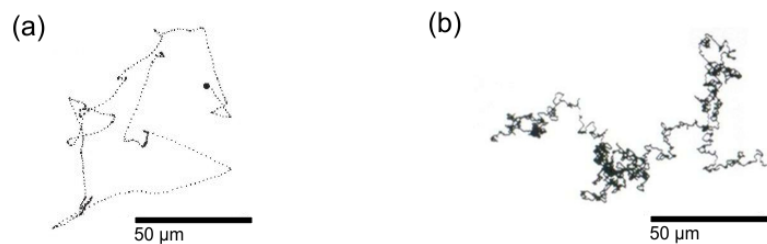


Abb. 1.2: (a) Aktive Brown'sche Trajektorie (Beobachtungszeit 29,5 s) eines *E. coli* Bakteriums des Typs AW405 Wild. [5] (b) Brown'sche Trajektorie eines Teilchens in einer Flüssigkeit. [1]

einen integrierten Antriebsmechanismus besitzen, kommt es in ihrem Fall zu einer Überlagerung der *Brown'schen Bewegung* mit einer gerichteten aktiven Komponente, weshalb man von der sog. *aktiven Brown'schen Bewegung* spricht. Bakterien lassen sich aufgrund ihrer Größe von wenigen Mikrometern mit einfachen technischen Mitteln beobachten und eignen sich wegen ihrer großen Bedeutung und häufigem Vorkommen in der Biologie gut für Untersuchungen ihrer Bewegungsmuster. Das *E. coli* Bakterium stellt eines der bekanntesten Beispiele für die *aktive Brown'sche Bewegung* in der Natur dar [5, 1]. Vergleicht man eine typische Trajektorie dieser Spezies [Abb. 1.2 (a)] mit der eines Brown'schen Teilchens [Abb. 1.2 (b)], erkennt man die typischen Merkmale der Bewegung des *E. coli* Bakteriums (Typ AW 405 Wild). Während sich die Brown'sche Trajektorie durch häufige Richtungswechsel auszeichnet und kaum geradlinige Segmente aufweist, behält das *E. coli* typischerweise seine Richtung über längere Abschnitte bei, bis es schließlich an einer Position verharret und in eine andere Richtung weiterläuft. Zudem bewegt sich das Bakterium mit durchschnittlich $20 \mu\text{m/s}$ relativ schnell, wenn man bedenkt, dass seine Länge nur wenige Mikrometer beträgt. Aufgrund der charakteristischen Wechsel zwischen schneller geradliniger Bewegung („run“) und plötzlichen Richtungsänderungen („tumble“) bezeichnet man diese Abfolge auch häufig als „run-and-tumble“ Bewegung [17]. Die spontanen Geschwindigkeitssprünge sind auch anhand der zeitabhängigen Bewegungsgeschwindigkeit des Bakteriums sehr gut erkennbar, welche in Abb. 1.3 dargestellt ist.

Viele Typen von Bakterien bedienen sich der *aktiven Brown'schen Bewegung*, um sich in Regionen für sie besonders günstiger Lebensbedingungen zu begeben. Befindet sich

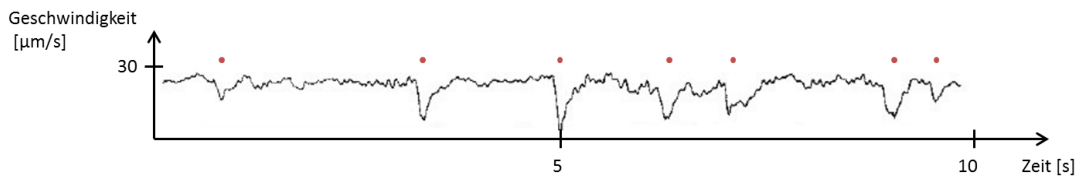


Abb. 1.3: Geschwindigkeit eines *E. coli* Bakteriums (AW 405 Wild) in Abhängigkeit der Zeit. Die roten Punkte kennzeichnen die plötzlichen Geschwindigkeitseinbrüche. Die Durchschnittsgeschwindigkeit beträgt $21,2 \mu\text{m/s}$. [5]

beispielsweise ein *E. coli* AW 405 Wild innerhalb eines chemischen Konzentrationsgradienten der α -Aminosäure Serin, so beobachtet man eine gezielte Bewegung in Richtung höherer Konzentrationen. Ein solches Verhalten bezeichnet man als *Chemotaxis* [18]. Die typische Zeitskala für die geradlinige Schwimmbewegung erhöht sich bei Vorhandensein dieses chemischen Signals für den AW 405 Wild Typen von ca. 0,9 s um etwa 80% auf ca. 1,6 s, während die Zeiten für die „tumble“ Phasen mit ca. 0,1 s konstant bleiben. Das Bakterium reagiert folglich auf die chemische Substanz mit einer Verlängerung der aktiven Schwimmphase, wodurch seine Bewegung wie in Abb. 1.4 dargestellt eine Vorzugsrichtung erhält.

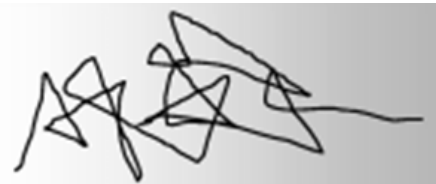


Abb. 1.4: „Run-and-tumble“ Trajektorie mit einer Vorzugsrichtung nach rechts. [17]

Der Schwimmmechanismus von Bakterien basiert auf der Rotation feiner spiralförmiger Härchen, die als *Flagellen* bezeichnet werden und an seiner Oberfläche angebracht sind [19]. Der Antrieb dieser steifen, helikalen Strukturen erfolgt durch winzige Motoren, deren genaue Funktionsweise noch immer Gegenstand aktueller Forschung ist [3]. Ursächlich für die unterschiedlichen Bewegungsmodi der „run-and-tumble“ Bewegung ist die wechselnde Drehsichtung der *Flagellen* [20]. Während eines „run“ bewegen sie sich entgegen des Uhrzeigersinns und bilden ein Bündel, welches die Zelle antreibt [Abb. 1.5 (a)]. Schaltet das Bakterium seinen inneren Motor um, drehen sich die *Flagellen* im Uhrzeigersinn, sodass sie sich aufgrund ihres geometrischen Drehsinns nicht bündeln können und in unterschiedliche Richtungen zeigen. In diesem Fall verbleibt das Bakterium zitternd an einer Stelle [Abb. 1.5 (b)].

1.3 Gravitaxis von Paramecium

Ein weiteres Beispiel für einen natürlichen aktiven Brown'schen Schwimmer ist *Paramecium*, das der Kategorie der Pantoffeltierchen angehört, siehe Abb. 1.7 (a). Sie weisen typische Längen zwischen 50 und 300 μm auf und sind damit deutlich größer als Bakterien, weshalb ihre *Brown'sche Bewegung* weniger stark ausgeprägt ist [21]. *Paramecium* vertritt eine Klasse von biologischen Schwimmern, welche durch *Cilien* angetrieben werden, die auf der Oberfläche der Zelle verteilt sind. Anders als die steifen *Flagellen* von Bakterien führen die flexiblen *Cilien* jedoch keine Drehbewegung, sondern eine dreidi-

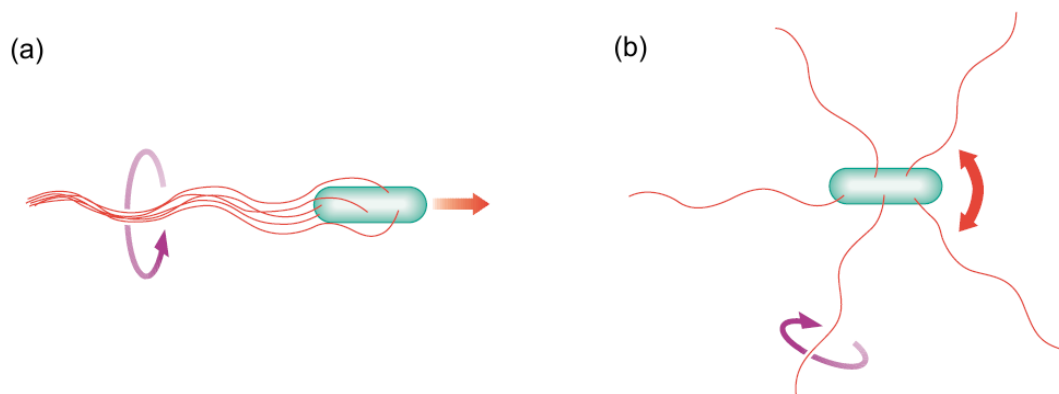


Abb. 1.5: Der Antrieb des *E. coli* Bakteriums beruht auf der Flagellenrotation. (a) Die kollektive Flagellenrotation entgegen des Uhrzeigersinns führt zu deren Bündelung und damit zu einem Antrieb der Zelle („run“). (b) Die Flagellen rotieren im Uhrzeigersinn und zeigen in verschiedene Richtungen, das Teilchen zittert auf einer Stelle („tumble“). [3]

mensionale Schlagbewegung aus [22, 4]. Außerdem sind sie mit einer typischen Länge von 5 bis 20 μm deutlich länger als Flagellen. Der Bewegungszyklus einer Cilie ist beispielhaft in Abb. 1.6 dargestellt. Die einzelnen Cilien auf der Teilchenoberfläche von Paramecium bewegen sich nicht zufällig, sondern sind typischerweise in Clustern organisiert, innerhalb derer ihre Bewegung streng synchronisiert ist. Dies ermöglicht die Entstehung von wellenähnlichen Mustern, welche sich auf der Teilchenoberfläche ausbreiten [23].

Beim Betrachten der Trajektorien von Paramecium innerhalb eines Gravitationsfelds fällt auf, dass die Teilchen sich offenbar systematisch von unten nach oben bewegen und schließlich am oberen Rand der Probe akkumulieren [Abb. 1.7 (b)]. Solch eine Reaktion eines Schwimmers auf ein Gravitationsfeld bezeichnet man als *Gravitaxis* [21]. Je nachdem, ob das Teilchen in Richtung oder, wie im Fall des Parameciums entgegen des Gravitationsfelds schwimmt, spricht man von positiver oder negativer *Gravitaxis*. Das Auftreten dieses Effekts konnte bei zahlreichen weiteren biologischen Organismen nachgewiesen werden und ist für diese überlebenswichtig. So trägt *Gravitaxis* beispielsweise im Fall des photosynthetischen Augentierchens *Euglena gracilis* dazu bei, seine vertikale Position in Wasser gezielt zu steuern und damit die Intensität der Sonneneinstrahlung zu kontrollieren [6].

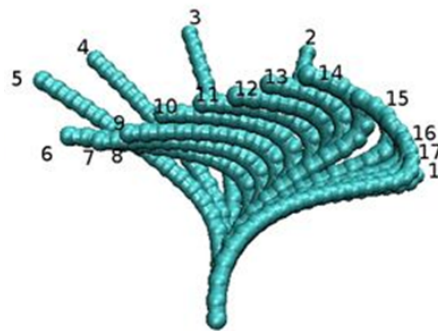


Abb. 1.6: Beispielhafter Schlagvorgang einer Cilie anhand eines Computermodells (Seitenansicht). Die Bewegungsabfolge wurde in 17 zeitlich gleich lange Schritte unterteilt. [4]

Der zugrunde liegende Mechanismus der *Gravitaxis* wird seit seiner Entdeckung im Jahr 1906 kontrovers diskutiert [24]. Grundsätzlich wird hierbei zwischen passiven physikalischen und aktiven physiologischen Mechanismen unterschieden. Letzterer Typ konnte z. B. für *Euglena gracilis* nachgewiesen werden. Dieses Teilchen besitzt auf seiner Oberflä-

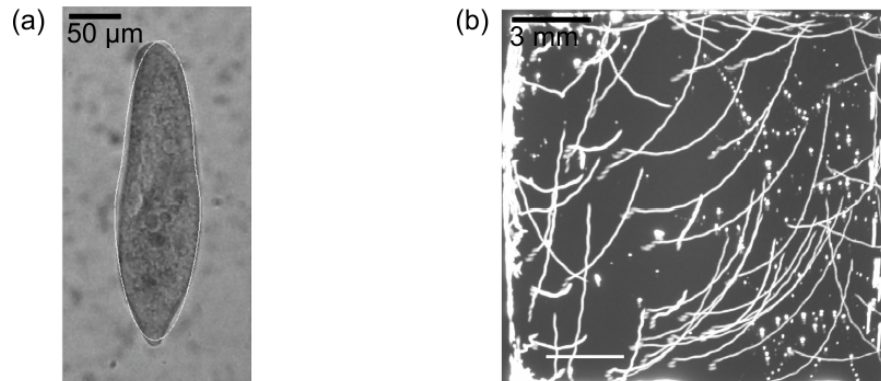


Abb. 1.7: (a) Parameciumzelle mit einer Länge von 295 μm . (b) Mehrstündige Trajektorien von Paramecium innerhalb einer vertikal angeordneten Probenzelle. Die Gravitationskraft zeigt nach unten. [21]

che mechanisch sensitive Calciumkanäle, welche entsprechend der momentanen Ausrichtung bzw. seiner Bewegungsrichtung innerhalb der Flüssigkeit chemische Signale aussenden und seine Bewegung derart beeinflussen können, dass es entgegen des Gravitationsvektors schwimmt [25, 26]. Die Details der Vorgänge innerhalb der Zelle sind allerdings noch weitgehend unbekannt.

Im Gegensatz hierzu gibt es Erklärungen, welche auf rein passiven physikalischen Mechanismen beruhen, wie dies z. B. für *Paramecium* [21] oder *Chlamydomonas* [27] der Fall ist. Ein Ansatz basiert auf dem sog. *Bojenefekt*, welcher durch Dichteunterschiede innerhalb der Zelle hervorgerufen wird [28, 29]. Ist der Schwimmer an einem Ende schwerer als am anderen, so entsteht ein Drehmoment, welches ihn analog zu einer Boje mit dem schweren Ende nach unten ausrichtet, sodass seine Antriebskraft konstant nach oben zeigt. Hierbei ist die Ausrichtung des Teilchens unabhängig von seiner Sedimentationsrichtung innerhalb eines Mediums mit größerer oder geringerer Dichte, was für Pluteus Larvae experimentell nachgewiesen wurde [30]. Vergleicht man jedoch die nach oben bzw. unten erfolgende Sedimentation von *Paramecium* innerhalb eines hyper- und hypodichten Mediums, beobachtet man für die beiden Fälle eine Umorientierung des Teilchens [30]. Naheliegender ist daher in diesem Fall ein anderer physikalischer Effekt, welcher nicht auf einer asymmetrischen Dichteverteilung basiert, sondern auf einer geometrischen Asymmetrie Teilchens.

Betrachtet man die Form von *Paramecium* in Abb. 1.7 (a), erkennt man deutlich, dass dieses Teilchen am unteren Ende breiter ist als am oberen. Bei der Sedimentation von Objekten homogener Massendichte mit solch einer *Formsymmetrie* gibt es ein von der viskosen Reibung verursachtes Drehmoment, welches sie stets in eine stabile Lage mit dem breiten Ende nach unten zeigend ausrichtet [31]. Durch experimentelle Untersuchungen der Sedimentation von toten Parameciumzellen konnte bestätigt werden, dass die *Formsymmetrie* wesentlich zu der Entstehung der Gravitaxis beiträgt [21, 30], obwohl das Vorhandensein zusätzlicher physiologischer Effekte nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

2 Künstliche Mikroschwimmer

Die Entdeckung und Untersuchung von aktiver Materie in der Biologie zeigte die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten sowie die teils große Komplexität dieser Systeme auf. Da oftmals einige Mechanismen in Kombination zu einem Effekt beitragen, wie dies z. B. bei der zuvor diskutierten Gravitaxis von *Paramecium* der Fall ist, können sich Schwierigkeiten bei der Untersuchung des physikalischen Ursprungs bestimmter Phänomene ergeben. Um die Eigenschaften biologischer Systeme sowie die auftretenden Effekte wie bspw. Gravitaxis, Chemotaxis oder das Kollektivverhalten vieler Schwimmer besser verstehen zu können, ergaben sich innerhalb der letzten 15 Jahre zahlreiche Ideen und experimentelle Umsetzungen von künstlichen aktiven Brown'schen Schwimmern. Abgesehen hiervon besitzen aktive Brown'sche Schwimmer Fähigkeiten, welche auch in den Bereichen der Medizin und Pharmazie von großem Nutzen sein könnten, um z. B. Wirkstoffe von Medikamenten durch aktive Brown'sche Schwimmer innerhalb des menschlichen Körpers zu transportieren. Eine grundlegende Unterscheidung ist hierbei zwischen Schwimmern vorzunehmen, deren Richtung und Geschwindigkeit deterministisch durch externe Felder vorgegeben wird und autonomen Schwimmern, die sich aufgrund ihrer freien Rotation zufällig in eine bestimmte Richtung fortbewegen.

2.1 Extern gesteuerte Mikroschwimmer

Zur Ausführung einer gerichteten Bewegung ist es notwendig, dem Schwimmer Energie zuzuführen, was entweder durch externe Felder oder chemische Reaktionen im lokalen Umfeld des Teilchens geschehen kann. Weiterhin unterscheidet man zwischen Schwimmern, deren Bewegungsparameter wie Geschwindigkeit und Richtung vollständig deterministisch von außen vorgegeben werden und solchen, die sich aufgrund zufälliger Richtungsänderungen durch Rotationsdiffusion autonom fortbewegen, was der „run-and-tumble“ Bewegung von Bakterien ähnelt. Die in Abb. 2.1 gezeigten Mikroschwimmer werden beide durch externe Magnetfelder der Größenordnung weniger mT angetrieben und aktiv von außen gesteuert. Eine erste experimentelle Realisierung eines künstlich hergestellten flagellenähnlichen Filaments ist in Abb. 2.1 (a) dargestellt [32]. Es besteht aus einer Aneinanderreihung von magnetischen Kügelchen mit einem Durchmesser von $1\ \mu\text{m}$, welche durch DNA-Stränge miteinander verbunden sind. Durch Anlegen eines statischen externen Magnetfelds in x-Richtung entsteht, wie in der Abbildung gezeigt, durch gegenseitige Abstoßung der Kügelchen ein längliches Filament. Aufgrund eines zusätzlichen sinusförmig modulierten Magnetfelds in y-Richtung führt das Filament eine Schlagbewegung aus und bewegt sich entlang einer durch die externen Felder definierten Vorzugsrichtung. Ein Schnappschuss dieser Schlagbewegung ist in Abb. 2.2 zu sehen, wobei durch den weißen Pfeil die momentane Bewegungsrichtung angegeben wird. Am linken Ende des Objekts ist eine rote Blutzelle befestigt, die vom dem Schwimmer mitgeführt wird und transportiert

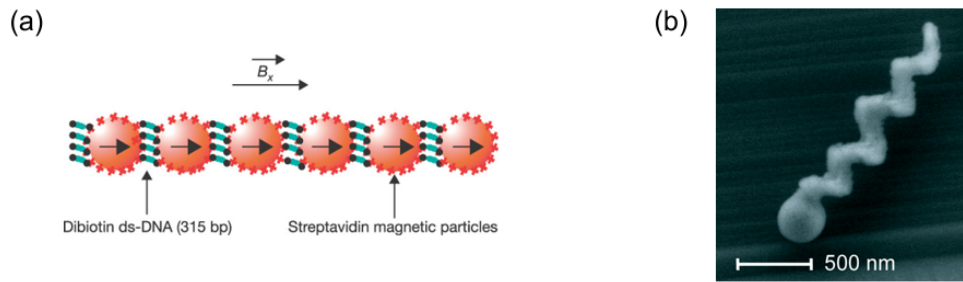


Abb. 2.1: (a) Ein durch externe Magnetfelder angetriebener Mikroschwimmer, der eine Schlagbewegung ausführen kann. Er besteht aus einer Serie magnetischer Kügelchen, die durch DNA-Stränge miteinander verbunden sind. [32] (b) Aus Siliziumdioxid hergestellter chiraler kolloidaler Rotor, welcher ebenfalls durch externe Magnetfelder angetrieben wird. [33]

werden kann. Die Idee des Transports mikroskopischer Objekte durch aktive Teilchen spielte bei der Entwicklung künstlicher Schwimmer bereits von Anfang an eine wichtige Rolle und wird weiter unten in Abschnitt 2.4 näher ausgeführt.

Eine andere Realisierung eines von außen steuerbaren Mikroschwimmers besitzt die Form eines schraubenförmigen Rotors, siehe 2.1 (b) [33]. Diese aus Glas (SiO_2) hergestellten Strukturen sind ca. 300 nm breit und bis zu 2 μm lang. Um magnetische Eigenschaften zu erhalten, wurde ein dünner Cobaltfilm auf eine Hälfte der Strukturen thermisch aufgedampft. Durch ein rotierendes externes Magnetfeld kann die Schraubenstruktur in Rotation versetzt werden, was eine gerichtete Schwimmbewegung zur Konsequenz hat, deren Richtung und Geschwindigkeit durch das externe Magnetfeld in allen drei Dimensionen präzise kontrolliert werden kann. Dies ermöglicht das gezielte Abfahren von zuvor programmierten Trajektorien. Es sind Geschwindigkeiten von bis zu 40 $\mu\text{m/s}$ erreichbar, was Antriebskräfte im Bereich von einigen Piconewton erfordert.

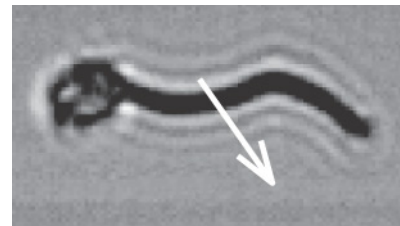


Abb. 2.2: Schlagbewegung des in Abb. 2.1 (a) gezeigten Filaments, welches nun zusätzlich mit einer roten Blutzelle (links im Bild) verbunden ist. Der weiße Pfeil zeigt die momentane Bewegungsrichtung an. [32]

2.2 Phoretische Kräfte

2.2.1 Elektrophorese von Kolloiden

Befinden sich kolloidale Teilchen innerhalb eines elektrischen Felds, so führen diese eine als *Elektrophorese* bezeichnete Driftbewegung aus [34, 35]. Dies ist erstaunlich, wenn man bedenkt, dass die Oberflächenladungen eines Kolloids in einer Lösung durch Gegenionen aus der Flüssigkeit kompensiert werden, welche sich in Form einer Doppelschicht um das Teilchen herum anlagern, siehe Abb. 2.3 (a). Die Ladungsdichte innerhalb dieser Grenzflächenschicht nimmt radial nach außen exponentiell mit der Debye-Länge δ ab. Die Grenzflächenschicht besitzt keine starre Kontur, sondern kann durch spontane La-

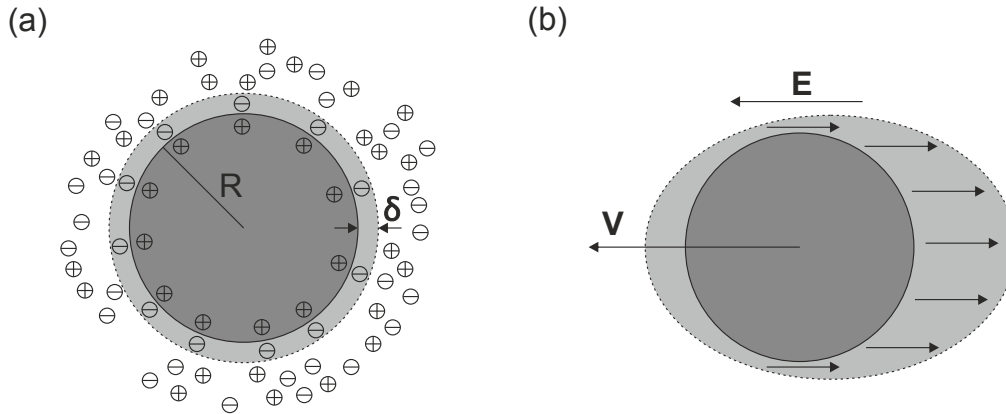


Abb. 2.3: (a) Schematische Darstellung eines kolloidalen Teilchens mit Radius R und positiver Oberflächenladung (dunkelgrau) innerhalb einer wässrigen Lösung. Die Ladungsdichte in der Grenzflächenschicht (hellgrau) fällt mit der Debye-Länge δ ab. (b) Ein homogenes elektrisches Feld mit Feldstärke \mathbf{E} führt zu einer Deformation der Grenzflächenschicht und damit zu einer elektrophoretischen Bewegung des Kolloids mit Geschwindigkeit \mathbf{V} . Die Bewegungsrichtung der Gegenionen ist durch die Pfeile im hellgrauen Bereich skizziert.

dungsfuktuationen leicht deformiert werden. Dies geschieht beim Anlegen eines äußeren homogenen elektrischen Felds: da die negativen Ladungen innerhalb der Grenzflächenschicht durch das elektrische Feld genau in die andere Richtung getrieben werden als das Teilchen selbst, kommt es zu einer Deformation dieser Ladungsverteilung wie in Abb. 2.3 (b) dargestellt, weshalb sich das Teilchen in Richtung von \mathbf{E} mit einer Geschwindigkeit \mathbf{V} nach links bewegt. Für ein kugelförmiges Kolloid gilt die Relation

$$\mathbf{V} = \mu \mathbf{E} \quad (2.1)$$

mit der elektrophoretischen Mobilität μ , deren Berechnung ein komplexes Problem darstellt, wofür insbesondere die elektrostatischen Eigenschaften von Teilchen und Lösungsmittel relevant sind [35].

2.2.2 Dynamik innerhalb der Grenzflächenschicht

Anhand der *Elektrophorese* von Kolloiden können die grundlegenden Eigenschaften von phoretischen Phänomenen leicht illustriert bzw. verallgemeinert werden. Wesentlich für derartige Prozesse sind die Vorgänge innerhalb der Grenzflächenschicht zwischen fester und flüssiger Phase, die in Abb. 2.4 (rechts) dargestellt ist. Die Ausdehnung dieses Übergangsbereichs ist allgemein über ein beliebiges effektives Wechselwirkungspotential der Lösungsmittelmoleküle mit der Teilchenoberfläche definiert, welches mit einer charakteristischen Länge δ abfällt. Die Transportprozesse der Ionen innerhalb der Grenzflächenschicht sind von wesentlicher Bedeutung für die Dynamik von Teilchen und Lösungsmittel [34].

Es befinde sich, wie in Abb. 2.4 dargestellt, ein Kolloid in einem externen Potential $\phi(x)$. Durch die Wechselwirkung von $\phi(x)$ mit den Lösungsmittelmolekülen entsteht ein Dichtegradient $\rho_0(x)$ entlang der Teilchenoberfläche. Dieser ist ursächlich für eine Bewegung der

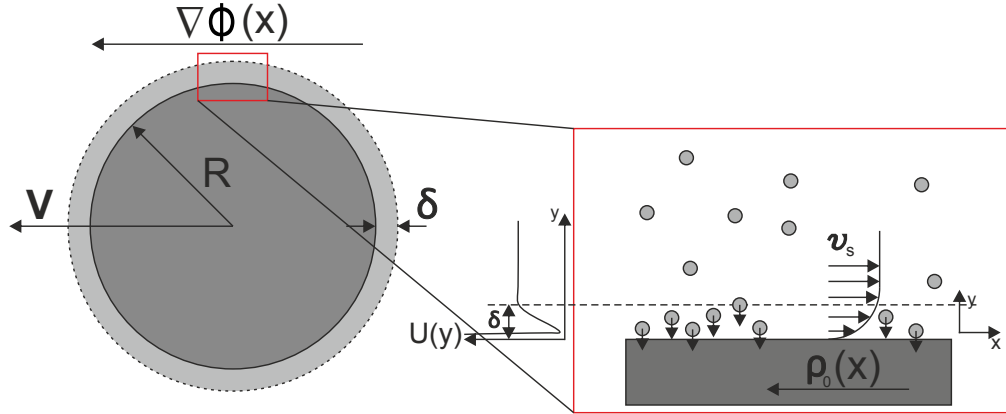


Abb. 2.4: Skizze zur Erklärung der phoretischen Kräfte. Links: kolloidales Teilchen analog zu Abb. 2.3 (a) innerhalb eines Gradientenfelds des externen Potentials $\phi(x)$. Die äußere Begrenzung der Grenzflächenschicht ist gestrichelt eingezeichnet. Rechts: Detailbetrachtung der Grenzflächenschicht. Zwischen Teilchenoberfläche und Lösungsmittelmolekülen besteht ein effektives Wechselwirkungspotential $U(y)$, das mit der charakteristischen Länge δ abfällt. Aufgrund des äußeren Potentials entsteht ein Konzentrationsgradient $\rho_0(x)$, welcher ein Geschwindigkeitsprofil der Lösungsmittelmoleküle innerhalb der Grenzflächenschicht mit der Gleitgeschwindigkeit \mathbf{v}_s bedingt.

Lösungsmittelmoleküle parallel zur Teilchenoberfläche in x -Richtung. Aufgrund der Annahme einer verschwindenden Geschwindigkeit in x -Richtung bei $y = 0$ („no-slip“ Bedingung) entsteht in y -Richtung ein charakteristisches Geschwindigkeitsprofil, welches die Gleitgeschwindigkeit \mathbf{v}_s am oberen Ende der Grenzflächenschicht als Sättigungswert besitzt. Dies wird durch das bereits erwähnte effektive Wechselwirkungspotential $U(y)$ zwischen Kolloidoberfläche und Lösungsmittelmolekülen bedingt. Hieraus folgt für die Dichteverteilung der Lösungsmittelmoleküle

$$\rho(x, y) = \rho_0(x) \exp\left(-\frac{U(y)}{k_B T}\right), \quad (2.2)$$

mit der Temperatur T und der Boltzmann-Konstanten k_B . Unter Annahme einer kleinen Grenzflächenschicht ($\delta/R \ll 1$) sowie einer zur Teilchenoberfläche parallelen Gleitgeschwindigkeit ($\mathbf{v}_s = (v_x, 0)$) erhält man für die Stokes-Gleichungen (vgl. Gl. 1.3)

$$\begin{aligned} X : \partial_y p + \rho \partial_y U &= 0, \\ Y : -\partial_x p + \eta \partial_y^2 v_x &= 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Durch Lösen dieser Gleichungen ergibt sich mit der „no-slip“ Bedingung ein Ausdruck für die Gleitgeschwindigkeit [36]

$$v_s = -b \frac{d\rho_0}{dx} \quad \text{mit} \quad b = \frac{k_B T}{\eta} \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{U(y)}{k_B T}\right) - 1 \right] dy. \quad (2.4)$$

Hiermit kann nun in einem zweiten Schritt das hydrodynamische Problem der äußeren Schicht gelöst werden. An der Teilchenoberfläche, genauer gesagt im Abstand δ am äußeren Ende seiner Grenzflächenschicht gilt nun folgende „full-slip“ Bedingung [34]:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{V} + \mathbf{v}_s(\mathbf{r}) + \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}; \quad \mathbf{v}(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \rightarrow \mathbf{0}. \quad (2.5)$$

Hier ist $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ die Geschwindigkeit der das Teilchen umgebenden Flüssigkeit, die aufgrund einer weiteren Randbedingung im Unendlichen verschwinden soll. Die Geschwindigkeit des Teilchens selbst wird durch \mathbf{V} beschrieben. Der Term $\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$ mit der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ berücksichtigt eine eventuell vorhandene Rotation des Teilchens. Weiterhin gilt die Bedingung, dass bei einer phoretischen Bewegung Gesamtkraft- \mathbf{F} und Drehmoment \mathbf{N} , welche durch das Fluid auf das Teilchen ausgeübt werden, Null sind:

$$\mathbf{F} = \iint_A \mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \, dA = \mathbf{0}, \quad \mathbf{N} = \iint_A \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n}) \, dA = \mathbf{0}, \quad (2.6)$$

wobei A die Oberfläche des Teilchens im Abstand δ ist, \mathbf{n} deren Normalenvektor sowie $\boldsymbol{\sigma}$ der Spannungstensor. Unter der Voraussetzung, \mathbf{v}_s sei für alle Punkte der Oberfläche bekannt, kann nun das obige Problem (Gl. 2.5) gelöst werden, wobei aufgrund des Reziprozitätstheorems von Lorentz [37], auf welches an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, keine Notwendigkeit zur Berechnung des Geschwindigkeitsfelds $\mathbf{v}(\mathbf{V})$ besteht. Beispielfhaft erhält man für sphärische Teilchen die Lösung

$$\mathbf{V} = -\frac{1}{4\pi R^2} \int_A \mathbf{v}_s \cdot \mathbf{n} \, dA, \quad \boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}. \quad (2.7)$$

2.2.3 Verallgemeinerung phoretischer Phänomene

Entsprechend des vorherigen Abschnitts erhält man durch die Kenntnis der Gleitgeschwindigkeit \mathbf{v}_s an der Oberfläche des Teilchens Zugang zu seiner Geschwindigkeit \mathbf{V} . Wie in [34] beschrieben ist, kann \mathbf{v}_s für unterschiedliche äußere Potentiale ϕ konkret berechnet werden, woraus eine verallgemeinerte Darstellung für \mathbf{V} folgt:

$$\mathbf{V} = b\nabla\phi, \quad \boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}. \quad (2.8)$$

Falls ϕ z.B. ein elektrostatisches Potential ist, erkennt man unmittelbar die Analogie zu Gl. 2.1. Für diesen Fall wäre b entsprechend ein Ausdruck für die elektrophoretische Mobilität des Teilchens. Eine Übersicht für unterschiedliche phoretische Phänomene ist in Tab. 2.1 dargestellt.

Im bisherigen Kontext wurde die phoretische Bewegung eines Teilchens als Konsequenz eines vorhandenen äußeren Felds aufgefasst. Die oben gezeigte theoretische Herleitung dieses Sachverhalts lässt allerdings auch die Möglichkeit zu, dass ein Teilchen aufgrund eines in seiner Umgebung selbst erzeugten Felds eine phoretische Bewegung ausführt, indem es den hierfür benötigten Potentialgradienten $\nabla\phi$ selbst in seiner lokalen Umgebung erzeugt. Dieser Aspekt ist insbesondere bei autonomen Schwimmern, welche in den nächsten Abschnitten näher beschrieben werden, von großer Bedeutung.

2.3 Autonome Mikroschwimmer

2.3.1 Elektrophoretischer Antrieb

Die zuvor in Abschnitt 2.1 eingeführten künstlichen Mikroschwimmer können vollständig deterministisch von außen gesteuert werden. Anders ist dies bei autonomen Mikroschwimmern, deren Bewegungsrichtung zufällige Änderungen aufgrund ihrer Rotationsdiffusion

Mechanismus	Feldvariable (ϕ)	\mathbf{b}	Beschreibung
Elektrophorese	Elektrisches Potential	$\frac{e\xi}{4\pi\eta}$	ξ ist das Zeta-Potential der Teilchenoberfläche. [34]
Thermophorese	Temperaturfeld	$S_T D$	S_T ist der Soretkoeffizient und D die Diffusionskonstante. [38]
Diffusiophorese	Konzentrationsprofil einer chemischen Substanz	$\frac{kT}{\eta} KL$	K und L sind Konstanten, welche das Konzentrationsprofil der Chemikalie innerhalb der Grenzflächenschicht beschreiben. [34]

Tab. 2.1: Übersicht der Variablen ϕ und b für unterschiedliche phoretische Mechanismen. [34, 39]

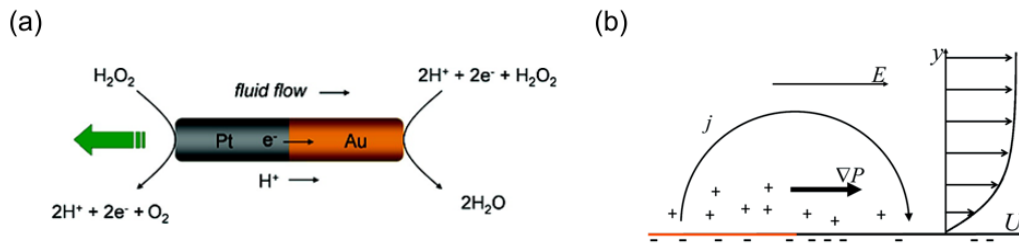
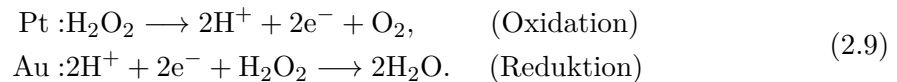


Abb. 2.5: (a) Schematische Darstellung der Elektrophorese eines bimetallicen Stäbchens in Wasserstoffperoxid. Auf der Platinseite wird H_2O_2 oxidiert, Protonen und Elektronen werden freigesetzt. Diese werden auf der gegenüberliegenden Goldseite bei der Reduktion von H_2O_2 zu H_2O konsumiert. [9] (b) Aufgrund der chemischen Reaktion entsteht ein elektrisches Feld E , welches einen Strom j von H^+ -Ionen verursacht. Durch ein Wechselwirkungspotential U zwischen den Flüssigkeitsmolekülen und der Teilchenoberfläche entsteht ein Druckgradient ∇P , weshalb ein tangentialer Fluss von Flüssigkeitsmolekülen entsteht (angedeutet durch das Geschwindigkeitsprofil rechts im Bild). [41]

aufweist. Einer der ersten autonomen aktiven Brown'schen Schwimmer wurde 2005 von Paxton, Sen und Mallouk entwickelt [40]. Bei diesem Schwimmer handelt es sich um ein bimetallics Stäbchen aus Gold und Platin, siehe Abb. 2.5 (a). Die Länge des Stabes beträgt ca. $2 \mu\text{m}$, sein Durchmesser etwa 400 nm . Befindet sich ein solches Stäbchen in einer Wasserstoffperoxidlösung, kommt es zu einer chemischen Redoxreaktion zwischen den beiden Hälften [9]:



Das Platin wird zu Sauerstoff oxidiert, wobei H^+ -Ionen und Elektronen entstehen. Diese werden auf der Goldseite bei der Reduktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser verbraucht. Hierdurch entsteht, wie in Abb. 2.5 (b) gezeigt, ein parallel zur Oberfläche verlaufendes elektrisches Feld E an der Außenseite des Stabes, das wiederum ursächlich für einen Fluss j von H^+ -Ionen von links nach rechts ist. Analog zu den Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 bildet sich aufgrund eines effektiven Wechselwirkungspotentials

U zwischen Teilchenoberfläche und Lösungsmitteliolen ein tangentialer Druckgradient ∇P , der ursächlich für einen Flüssigkeitsfluss von links nach rechts ist (siehe Geschwindigkeitsprofil in Abb. 2.5 (b) rechts). Dieser Fluss führt zu einem Antrieb des Stabs nach links, in Richtung des Platins. Der Antrieb basiert folglich auf denselben Prinzipien wie die in Abschnitt 2.2.1 beschriebene *Elektrophorese* eines Kolloids mit dem wesentlichen Unterschied, dass das für den Antrieb ursächliche elektrische Feld vom Teilchen selbst lokal in seiner Umgebung erzeugt und mit diesem „mitgeführt“ wird.

Typische Trajektorien dieser Schwimmer sind in Abb. 2.6 gezeigt. Da sie sich wegen der Rotationsdiffusion zufällig neu ausrichten können, sind die Trajektorien nicht geradlinig, sondern weisen spontane Richtungsänderungen auf. Die erreichte Maximalgeschwindigkeit dieser Schwimmer hängt im Wesentlichen von der H_2O_2 Konzentration ab, da durch sie die Stärke der chemischen Redoxreaktion und damit die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsflusses bestimmt wird. Im Vergleich zur Länge des Stäbchens von nur wenigen Mikrometern werden mit bis zu $15 \mu\text{m/s}$ bei einem Massenanteil von 15% H_2O_2 relativ hohe Geschwindigkeiten erreicht. Durch Hinzufügen von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) in das Platin kommt es zu einer Katalyse der chemischen Reaktion, was Geschwindigkeiten von mehr als $100 \mu\text{m/s}$ ermöglicht [42].

Eine generelle Schwachstelle des H_2O_2 Systems besteht darin, dass die phoretische Antriebskraft bzw. die Geschwindigkeit der Teilchen nicht von außen gesteuert werden kann. Im Jahr 2013 konnte jedoch genau das durch eine Modifikation dieses Systems erreicht werden. Hierbei handelt es sich um aktive Brown'sche Schwimmer, deren Antrieb durch Beleuchtung mit blauem Licht von außen gesteuert werden kann [43]. Hierzu werden sphärische kolloidale Teilchen, die sich in einer H_2O_2 -Lösung befinden, mit einem photokatalytischen Hämatit-Würfel versehen. Durch Bestrahlung mit blauem Licht wird an der Kappe das Wasserstoffperoxid zersetzt und es entsteht ein chemischer Gradient, durch welchen das Teilchen aufgrund von *Diffusiophorese* (siehe Abschnitt 2.3.3) angetrieben wird. Die Stärke der chemischen Reaktion und damit die Teilchengeschwindigkeit kann durch die externe Lichtintensität variiert werden [44].

2.3.2 Thermophoretischer Antrieb

Thermophorese bezeichnet eine gerichtete Bewegung von Teilchen entlang eines Temperaturgradienten, welche beispielsweise in Gasen oder kolloidalen Suspensionen auftreten kann [45]. Dieser zusätzliche Transportmechanismus ist der herkömmlichen Brown'schen Diffusion überlagert. Die Driftgeschwindigkeit \mathbf{V} der Teilchen verhält sich proportional zum Temperaturgradienten ∇T :

$$\mathbf{V} = D_T \nabla T. \quad (2.10)$$

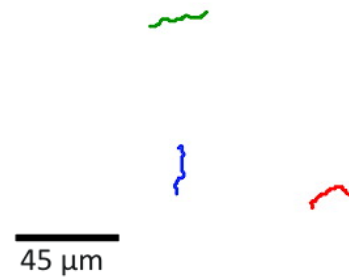


Abb. 2.6: Typische Trajektorien von bimetallic Pt-Au-Stäbchen in H_2O_2 . Da ihre Orientierung der Rotationsdiffusion unterliegt kommt es zu zufälligen Richtungsänderungen. [42]



Abb. 2.7: (a) Mikroskopaufnahme eines mit Gold bedampften Silicakügelchens. (b) Innerhalb von 10 s aufgenommene Trajektorien von Janusteilchen in Wasser, die aufgrund der Beleuchtung durch einen Infrarotlaser eine thermophoretische aktive Brown'sche Bewegung ausführen. [10]

Hier ist D_T , in völliger Analogie zu anderen phoretischen Phänomenen, die *thermophoretische Mobilität*. Das Verhältnis dieser Größe zur Brown'schen Diffusionskonstanten wird als *Soretkoeffizient* $S_T = D_T/D$ bezeichnet und charakterisiert die Stärke der Thermophorese im Verhältnis zur Brown'schen Diffusion. In diesem Zusammenhang wird häufig eine charakteristische Längenskala $l_T = D/|\mathbf{V}|$ definiert, welche angibt, ab welcher Driftstrecke die *Brown'sche Bewegung* eines Teilchens vernachlässigbar ist und die thermophoretische Bewegung dominiert. Bei den bislang eingeführten Definitionen wurde davon ausgegangen, dass S_T eine Konstante ist, was jedoch im Allgemeinen nicht gültig ist. Es konnte sowohl eine Temperaturabhängigkeit als auch ein Einfluss der Teilchengröße auf S_T nachgewiesen werden [45].

Analog zu anderen phoretischen Phänomenen kann der für die thermophoretische Bewegung eines Teilchens erforderliche Temperaturgradient entweder von außen angelegt oder vom Teilchen in seiner Umgebung selbst erzeugt werden. Letzteres wurde im Jahr 2010 erstmalig experimentell realisiert [10]. Die hierzu verwendeten sphärischen Teilchen sind halbseitig mit Gold bedampfte Silicakügelchen. Diese Kügelchen besitzen folglich zwei chemisch unterschiedliche Oberflächen und werden daher auch als Janusteilchen bezeichnet [Abb. 2.7 (a)]. Zur Durchführung des Experiments werden diese Teilchen mit einem Durchmesser von $1 \mu\text{m}$ in einer dünnen Zelle videomikroskopisch betrachtet. Ein Nd:YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm wird über ein Ölimmersionsobjektiv von unten eingekoppelt. Der Infrarotlaser wird so eingestellt, dass er eine Fläche mit einem Durchmesser von ca. $9 \mu\text{m}$ mit einer Lichtintensität von ca. $600 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ ausleuchtet. Aufgrund dieser hohen Lichtintensitäten kann das Teilchen wegen optischer Kräfte den vom Laser ausgeleuchteten Bereich nicht verlassen. Nach Einschalten des Lasers wird es durch den Lichtdruck an die Oberseite der Probenzelle gedrückt und daher seine Bewegung auf zwei Dimensionen eingeschränkt.

Die Goldkappe des Teilchens absorbiert den Laserstrahl, während er von der transparenten Silicahälfte nahezu vollständig transmittiert wird. Hierdurch kommt es zur Bildung eines signifikanten Temperaturgradienten von ca. 1 bis 2 K zwischen den beiden Halbkugeln des Teilchens, was nach Gl. 2.10 zu einer phoretischen Bewegung mit Geschwindigkeit \mathbf{V} führt. Genau dies konnte auch experimentell beobachtet wurde, siehe Trajektorien in Abb. 2.7 (b). Aufgrund der Rotationsdiffusion kommt es zu spontanen Richtungsänderungen des Schwimmers. Da der für die Teilchenbewegung ursächliche Temperaturgradient

selbst von diesem erzeugt und mitgeführt wird, sind solche Richtungsänderungen für den Antriebsmechanismus selbst völlig irrelevant, die Bewegung erfolgt unabhängig hiervon stets antiparallel zum Normalenvektor der Goldkappe. Wie zuvor bereits erwähnt wurde, ist der *Soretkoeffizient* und damit die *thermophoretische Mobilität* D_T in Gl. 2.7 keine Konstante, sondern hängt von Materialeigenschaften von Teilchen und Lösungsmittel ab. Wird Triton X-100 zum Wasser hinzugegeben, ändert D_T das Vorzeichen und die Bewegungsrichtung des Teilchens erfolgt in Richtung der Goldkappe.

Bei dieser experimentellen Realisierung eines autonomen aktiven Brown'schen Schwimmers mit einem thermophoretischen Antrieb wird die notwendige Energie kontinuierlich von außen zugeführt und kann spontan ein- und ausgeschaltet werden. Dies ist ein wesentlicher Vorteil gegenüber dem in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Wasserstoffperoxidsystem, bei welchem die benötigte Energie durch eine chemische Reaktion im Innern der Probe entsteht. Allerdings besitzt das hier vorgestellte thermophoretische System den Nachteil, dass die zur Realisierung des Experiments benötigten Lichtintensitäten sehr groß sind und daher optische Kräfte auftreten.

2.3.3 Diffusiophoretischer Antrieb

Eine experimentelle Realisierung von *diffusiophoretischen* Schwimmern mit einer extern regelbaren Antriebskraft erfolgte im Jahr 2011 von Volpe et al. [11]. Hierbei handelt es sich um sphärische Gold-Janusteilchen, welche sich in einer binären Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin befinden und durch lokale Entmischung dieser Flüssigkeit einen Konzentrationsgradienten erzeugen, der zu einer *diffusiophoretischen* Teilchenbewegung führt [Abb. 2.8]. 2,6-Lutidin trägt den systematischen Namen 2,6-Dimethylpyridin und ist eine den Heteroaromaten zugehörige organische Verbindung [Abb. 2.9 (a)]. Eine Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin zeigt ein charakteristisches Phasenverhalten [Abb. 2.9 (b)] und besitzt neben einem oberen kritischen Punkt bei $T \approx 500$ K einen unteren kritischen Punkt (LCP) bei der kritischen Temperatur $T_c = 307,15$ K und Lutidinkonzentration $c_L^c = 0,28$. Außerhalb des blauen Bereichs in Abb. 2.9 (b) liegt eine vollständig gemischte Phase vor, während die Flüssigkeit beim Überschreiten der Phasenkoexistenzlinie in eine wasser- und lutidinreiche Phase entmischt. Der detaillierte Verlauf des Phasendiagramms in der Nähe des LCP ist in Abb. 2.9 (c) dargestellt.

Wesentlich für den Bewegungsmechanismus ist die selbstständige Erzeugung eines chemischen Konzentrationsgradienten in der Teilchenumgebung. Hierfür werden die Janusteilchen in eine dünne Probenzelle gebracht, welche auf einer Fläche von ca. $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ mit einem grünen, leicht defokussierten Laserstrahl der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm ausgeleuchtet wird. Die benötigten Lichtintensitäten sind hier mit $I < 0,5 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ deutlich geringer als bei der zuvor beschriebenen Thermophorese eines Teilchens. Innerhalb der

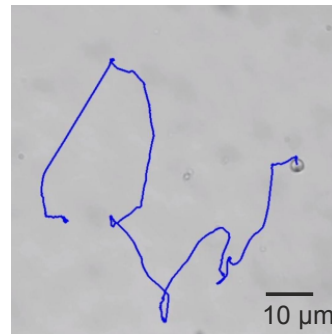


Abb. 2.8: Diffusiophoretische aktive Brown'sche Bewegung eines sphärischen Janusteilchens in einer Wasser-Lutidin Lösung. [46]

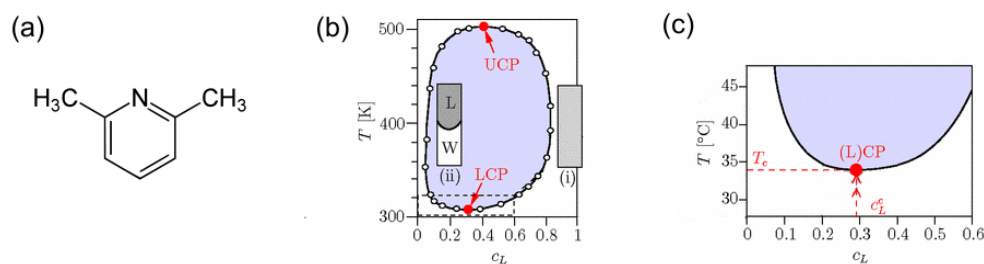


Abb. 2.9: (a) Strukturformel von 2,6-Dimethylpyridin. (b) Phasendiagramm einer binären Mischung von Wasser und 2,6-Lutidin in Abhängigkeit der Temperatur T und dem Massenanteil c_L von Lutidin. Die offenen Kreise beziehen sich auf experimentelle Messwerte [47, 48, 49]. Im äußeren Bereich des Diagramms (i) liegt eine gemischte Phase vor, während im Innern (ii) die Flüssigkeit in eine wasserreiche- (W) und lutidinreiche Phase (W) entmischt. Die oberen- (UCP) und unteren (LCP) kritischen Punkte sind in Rot gekennzeichnet. Die schwarze Trennungslinie zwischen weißem und blauem Bereich entspricht der Phasenkoexistenzlinie. (c) Phasendiagramm in der Umgebung des unteren kritischen Punkts LCP mit kritischer Temperatur T_c und kritischer Lutidinkonzentration c_L^c . [50]

Zelle befindet sich eine Wasser-Lutidin Mischung bei kritischer Konzentration c_L^c . Durch die Beleuchtung kommt es zu einer selektiven Erwärmung der Janusteilchens auf Seiten der Goldkappe. Die Absorption des grünen Laserlichts aufgrund des Imaginärteils der dielektrischen Konstanten von Gold [51] führt zur Bildung einer Temperaturdifferenz ΔT zwischen den beiden Hälften des Teilchens von bis zu 0,7 K (bei $I = 1 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$), was durch numerische Simulationen gezeigt werden konnte [Abb. 2.10 (a)] [52]. Fixiert man die Proben temperatur auf einen Wert T_0 , der knapp unterhalb der kritischen Temperatur von Wasser-Lutidin liegt, kommt es aufgrund der Erwärmung der Goldkappe zur Überschreitung von T_c und zu einer lokalen Entmischung der Flüssigkeit. Die Folge ist ein Konzentrationsgradient von Lutidin zwischen den Halbseiten des Teilchens, was experimentell unter Verwendung eines Fluoreszenzfarbstoffs gezeigt werden konnte. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit des Farbstoffs akkumuliert dieser in den lutidinreichen Bereichen der Flüssigkeit, was einen Rückschluss auf die örtliche Verteilung der Lutidinkonzentration zulässt. Abb. 2.10 (b) zeigt zwei Schnappschüsse von sich bewegenden Janusteilchen, wobei zur Erzeugung ein kurzer und intensiver ($I \gg 1 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) Laserpuls genutzt wurde, um die Sichtbarkeit des Entmischungseffekts zu verstärken. Hellere Farben stehen für eine größere Lutidinkonzentration. Bei hydrophiler Funktionalisierung der Goldkappe (oben) zeigt diese erwartungsgemäß in Richtung der wasserreichen Phase, während sie bei hydrophober Funktionalisierung (unten) zur lutidinreichen Phase zeigt. In beiden Fällen schwimmen die Teilchen allerdings zur lutidinreichen Phase hin. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls der scharfe, hyperbelförmige Verlauf der Trennlinie zwischen wasserreicher- (roter Bereich) und lutidinreicher Phase (gelber Bereich), was den Konzentrationsgradienten in der Teilchenumgebung widerspiegelt. Anzumerken ist, dass die räumliche Ausdehnung der Entmischungszone in typischen Experimenten deutlich kleiner ist ($< 1 \mu\text{m}$) als in den hier gezeigten Aufnahmen, welche mit dem Ziel der bestmöglichen Sichtbarkeit des Konzentrationsgradienten erstellt wurden. Ersetzt man das Lösungsmittel der Janusteilchen in einem Kontroll experiment durch Wasser, ist trotz der Beleuchtung mit den für diese Experimente typischen Intensitäten lediglich eine rein *Brown'sche Bewe-*

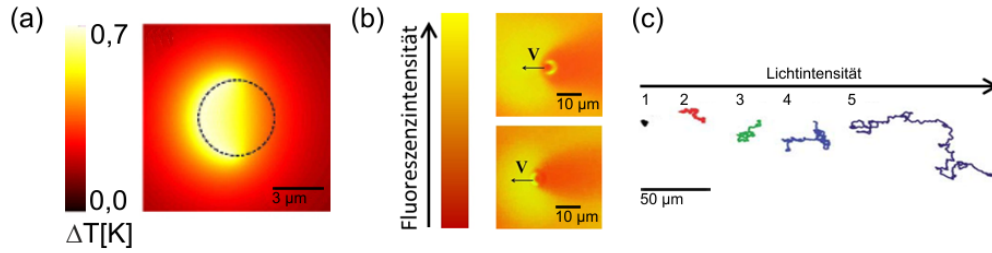


Abb. 2.10: (a) Numerische Simulationen des Temperaturanstiegs der Goldkappe eines Janusteilchens ($R = 2 \mu\text{m}$) in der Äquatorialebene bei einer Beleuchtungsintensität von $I = 1 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Die Kontur des Teilchens ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. [52] (b) Mikroskopaufnahme der diffusiophoretischen Bewegung von Gold-Janusteilchen in Wasser-Lutidin ($R = 4 \mu\text{m}$) mit hydrophiler (hydrophober) Funktionalisierung der Goldkappe oben (unten) im Bild. Die Intensität des Fluoreszenzfarbstoffs ist ein Maß für die lokale Lutidinkonzentration, hellere Farben stehen für eine höhere Konzentrationen. [52] (c) Typische Trajektorien von Gold-Janusteilchen ($R = 2 \mu\text{m}$) bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten ($I = 0, 69, 92, 115, 161 \text{ nW}/\mu\text{m}^2$). [11]

gung der Kolloide zu beobachten, weshalb der Einfluss thermophoretischer Effekte unter diesen Bedingungen ausgeschlossen werden kann.

Die *diffusiophoretische* Bewegung des Janusteilchens erfolgt je nach Funktionalisierung der Goldkappe stets parallel oder antiparallel zu deren Normalenvektor, was in Abb. 2.10 (b) durch die schwarzen Pfeile angedeutet ist. Die Stärke des Antriebsmechanismus kann mittels der äußeren Lichtintensität gesteuert werden, siehe Abb. 2.10 (c): bei ausgeschalteter Beleuchtung beobachtet man eine rein Brown'sche Teilchenbewegung (Trajektorie 1). Erhöht man die Lichtintensität, wird der *diffusiophoretische* Antriebsmechanismus aktiviert und das Teilchen führt eine *aktive Brown'sche Bewegung* aus, deren Stärke mit zunehmender externer Lichtintensität ebenfalls zunimmt (Trajektorien 2 - 5). Betrachtet man die Form der Trajektorien genauer, so fällt z. B. für Trajektorie 5 auf, dass eine Bewegungsabfolge aus längeren geraden Abschnitten und passiven Bereichen vorliegt. Ursächlich hierfür ist die *Rotationsdiffusion*, welche zu einer zufälligen Umorientierung der Goldkappe und daher zu einer Richtungsänderung der Bewegung führt. Aufgrund der verwendeten dünnen Probenzelle ist die Teilchenbewegung auf zwei Dimensionen restringiert. Zeigt die Goldkappe zufällig nach oben oder unten, wird das Janusteilchen lediglich gegen die Zellwand gedrückt und führt in diesem Moment trotz eingeschalteter Beleuchtung eine rein *Brown'sche Bewegung* aus, was die passiven Phasen der Trajektorie erklärt. Derartige Wechsel aus aktiven und passiven Phasen innerhalb einer Trajektorie sind auch von biologischen Systemen, wie z. B. dem in Abschnitt 1.2 beschriebenen *E. Coli* Bakterium bekannt, was deren Ähnlichkeit zu künstlichen Systemen sowie ihre Relevanz als Modellsysteme für biologische Phänomene unterstreicht.

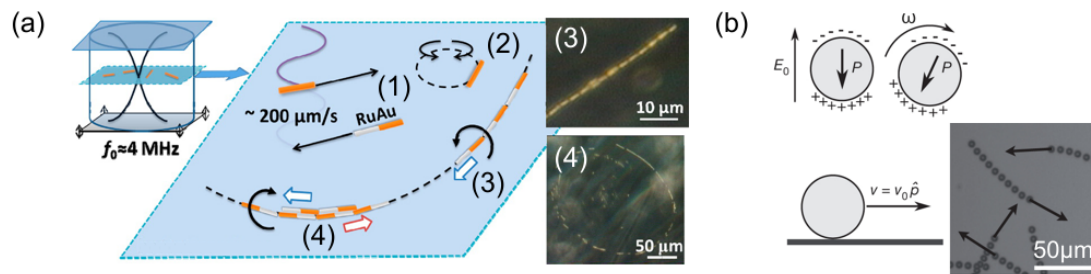


Abb. 2.11: (a) Illustration der beobachteten Bewegungsformen von metallischen Stäbchen innerhalb eines akustischen Felds: (1) gerichtete Bewegung, (2) Kreisbewegung in der Ebene, (3) lineare Kettenbildung und axiale Rotation und (4) Musterbildung. [53] (b) Skizze der Quincke-Rotation eines Kolloids. Ein äußeres elektrisches Feld E_0 führt zu einer Polarisierung P und in Folge dessen zu einer Eigenrotation des Teilchens mit Winkelgeschwindigkeit ω . Durch diese Rotation kommt es zu einer gerichteten Teilchenbewegung (unten im Bild). [54]

2.3.4 Weitere Antriebsmechanismen

Da autonome Mikroschwimmer innerhalb des letzten Jahrzehnts ein großes Interesse bei Forschern hervorgerufen haben, gab es neben den oben beschriebenen Systemen zahlreiche weitere Entwicklungen, die anhand diverser Beispiele an dieser Stelle kurz vorgestellt werden sollen. Eine andere Möglichkeit, die zur Bewegung eines Objekts notwendige Energie in ein System einzuspeisen, ist die Verwendung von stehenden akustischen Wellen im Ultraschallbereich [53]. Bei diesem Experiment wird eine Lösung metallischer Stäbchen, deren Länge typischerweise $1 - 3 \mu\text{m}$ beträgt, in deionisiertem Wasser erstellt. Nach Einschalten eines akustischen Felds mit einer Frequenz von $f \approx 4$ MHz beginnen die Stäbchen inmitten der stehenden Wellen zu schweben und unterschiedliche Bewegungen auszuführen [Abb. 2.11 (a)]. Neben einer gerichteten Bewegung der Stäbchen mit Geschwindigkeiten von bis zu $200 \mu\text{m/s}$ sowie einer Kreisbewegung werden auch noch andere Bewegungsmuster beobachtet, wie z. B. die Bildung von linearen Ketten oder anderen Strukturen. Durch Variation der Amplitude der akustischen Welle kann die Bewegungsgeschwindigkeit der Stäbchen angepasst werden. Da Ultraschall für biologische Materie unschädlich ist, eröffnet dieser Bewegungsmechanismus neue Möglichkeiten hinsichtlich des Antriebs und der Steuerung mikroskopischer Schwimmer in biologischer Umgebung.

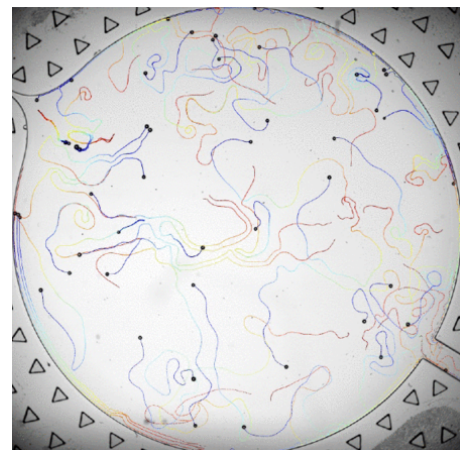


Abb. 2.12: Trajektorien von etwa 50 selbstangetriebenen Wassertropfchen innerhalb einer Zelle mit einem Durchmesser von 1 cm. [55]

Ein autonomer Antriebsmechanismus kann auch durch den relativ unbekanntem Effekt der Quincke-Rotation realisiert werden [54]. Bei diesem speziellen elektrohydrodynamischen Phänomen befinden sich nichtleitende sphärische Kolloide in einer elektrisch leitenden

Flüssigkeit. Durch Anlegen eines homogenen elektrischen Felds E_0 kommt es zunächst zu einer Polarisierung P des Teilchens [Abb. 2.11 (b)]. Beim Überschreiten einer kritischen Feldstärke wird die Ladungsverteilung aufgrund von infinitesimalen Fluktuationen instabil. Dies führt zu einer spontanen Symmetriebrechung und zur Bildung eines elektrostatischen Drehmoments, das eine Rotation des Kügelchens mit Winkelgeschwindigkeit ω um eine zufällige Richtung transversal zu E_0 verursacht, siehe Abb. 2.11 (b) oben. Die Geschwindigkeit der Teilchen ist mit typischen Werten von 0,5 - 3 mm/s extrem hoch und zeigt innerhalb eines gewissen Bereichs einen linearen Zusammenhang zu E_0 . Da hier die Kolloide durch die Quincke-Rotation bedingt charakteristische elektrostatische und hydrodynamische Wechselwirkungen untereinander aufweisen, konnte eine gerichtete Kollektivbewegung dieser Schwimmer experimentell beobachtet und untersucht werden. Dies stellt eine interessante Parallele zu natürlichen Phänomenen wie dem Schwarmverhalten von Vögeln und Fischen dar.

Eine weitere Entwicklung in diesem Zusammenhang stellt das Schwimmen von kleinen Tröpfchen auf einem bestimmten Medium dar. Ursächlich für eine selbstangetriebene Bewegung ist die durch unterschiedliche Grenzflächenspannungen an der Tröpfchenoberfläche entstehende Marangoni-Konvektion. In vielen Fällen wird dieser Spannungsgradient durch spezielle chemische Reaktionen, wie z. B. einer Hydrolyse verursacht [56]. In einem anderen vor kurzem vorgestellten System konnten sich selbstständig bewegende Tröpfchen aus purem Wasser auf einer öligen Oberfläche beobachtet werden, ohne dass eine chemische Reaktion zugrunde lag [55]. Typische Trajektorien dieser Tröpfchen, welche Geschwindigkeiten von bis zu 30 μm erreichen können, sind in Abb. 2.12 dargestellt.

Tab. 2.2 zeigt eine Übersicht der beschriebenen Realisierungen künstlicher Mikroschwimmer.

2.4 Transport mikroskopischer Objekte

Ein wichtiger Anwendungsbereich von künstlichen Mikroschwimmern ist der kontrollierte Transport von kleinen Objekten an einen bestimmten Ort. In einer ersten experimentellen Realisierung wurden katalytische Pt-Au-Stäbchen in einer H_2O_2 -Lösung verwendet (siehe 2.3.1). Hierbei wird eine geeignete attraktive Wechselwirkung zum Andocken der Ladung an den Motor benötigt. Eine Möglichkeit besteht z. B. darin, das Pt-Au-Stäbchen zusätzlich mit einem negativ geladenen Polypyrrol(PPy)-Ende zu versehen, woran ein positives Polystyrol(PS)-Amidin-Kügelchen angehängt werden kann [Abb. 2.13 (a)] [58]. Auf diese Weise konnten Kügelchen mit einem Durchmesser von ca. 0,4 - 1,7 μm mit dem Schwimmer verbunden und transportiert werden [Abb. 2.13 (b)]. Aufgrund der Ladung entsteht eine zusätzliche Reibungskraft, welche den Schwimmer stark bzw. bei großen Ladungen bis zum Stillstand abbremsst, sodass er nur noch eine rein *Brown'sche Bewegung* zeigt. Bei der bisherigen Realisierung hat sich ein Mikroschwimmer mit Ladung autonom durch das Sichtfeld bewegt. Möchte man die Trajektorie des Schwimmers gezielt steuern, kann eine einfache Modifikation des Systems vorgenommen werden. Baut man zwischen die Au-Segmente eine zusätzliche Schicht aus Nickel ein, so erhält der Schwimmer magnetische Eigenschaften und seine Richtung kann durch ein externes Magnetfeld vorgegeben werden [12]. Wie in Abb. 2.14 dargestellt ist, kann durch die externe Steuerung der Schwimmer

Mikroschwimmer	Typ	Antriebsmechanismus	Referenzen
Flagellenähnliches Filament	extern gesteuert	externe Magnetfelder	[32]
Kolloidaler Rotor	extern gesteuert	externe Magnetfelder	[33]
Pt-Au-Stäbchen in H_2O_2	autonom	selbsterzeugtes elektrisches Feld	[9, 41, 57]
Au-Silica-Kügelchen in Wasser	autonom	selbst erzeugtes Temperaturfeld	[10]
Au-Silica-Kügelchen in Wasser-Lutidin	autonom	selbst erzeugtes chemisches Konzentrationsfeld	[11, 52]
Metallische Stäbchen in Wasser	autonom	stehende akustische Ultraschallwellen	[53]
Nichtleitende sphärische Kolloide in schwach leitender Flüssigkeit	autonom	Quincke-Rotation aufgrund eines homogenen elektrischen Felds	[54]
Schwimmende Tröpfchen auf verschiedenen Medien	autonom	häufig Marangoni-Konvektion durch chemische Reaktionen	[55, 56]

Tab. 2.2: Übersicht verschiedener Realisierungen künstlicher Mikroschwimmer.



Abb. 2.13: (a) Andocken einer Ladung an einen Pt-Au-Motor durch elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem negativen PPy-Ende und einem positiv geladenen PS-Amidin-Kügelchen. (b) Mikroskopaufnahmen eines Pt-Au-PPy-Stäbchens, der ein Kügelchen mit einem Durchmesser von $1,05 \mu\text{m}$ über 4 s mit sich zieht. [58]

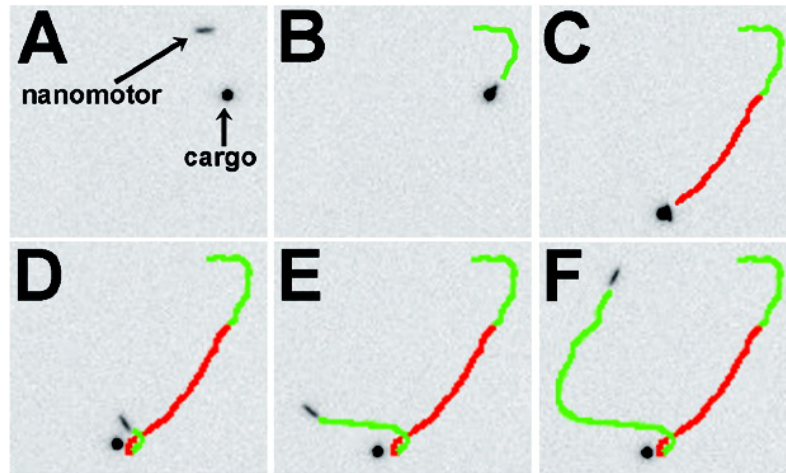


Abb. 2.14: Zeitlich aufeinanderfolgende Mikroskopaufnahmen eines Au/Ni/Au/Pt-CNT Nanomotors, welcher auf eine Ladung zusteuert und diese aufnimmt (A und B), sie an eine bestimmte Stelle transportiert (C) und schließlich dort ablegt (D). Anschließend bewegt sich der Schwimmer ohne Ladung weiter (E und F). [12]

gezielt auf ein Objekt zuschwimmen, dieses aufnehmen, transportieren und an einer bestimmten Stelle abladen. Da zwischen dem zu transportierenden Kügelchen und dem Schwimmer nur eine relativ schwache magnetische Wechselwirkung besteht, erfolgt der Abladevorgang einfach durch eine abrupte Richtungsänderung des Schwimmers. Außerdem wurde das Platin zusätzlich noch mit Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) versetzt, um höhere Transportgeschwindigkeiten zu ermöglichen.

2.5 Mathematische Beschreibung

Bislang wurde die Bewegung von mikroskopischen Teilchen in Flüssigkeiten lediglich qualitativ betrachtet und deren Ursachen diskutiert. In der Praxis gestaltet sich jedoch die Unterscheidung verschiedener Bewegungsformen, wie z. B. einer Brown'schen von einer *aktiven Brown'schen Bewegung* oder einer reinen Driftbewegung ohne mathematische Hilfsmittel oftmals schwierig. In diesem Kapitel soll daher das mathematische Gerüst zur Beschreibung einer *aktiven Brown'schen Bewegung* eingeführt werden. Hierzu wird zunächst auf die Eigenschaften der *Brown'schen Bewegung* eingegangen, um anschließend deren Unterschiede zu einer *aktiven Brown'schen Bewegung* zu veranschaulichen¹.

2.5.1 Brown'sche Bewegung

Die *Brown'sche Bewegung* wurde seit den 1860er Jahren von verschiedenen Wissenschaftlern, darunter auch der für die Namensgebung des Effekts verantwortliche Botaniker Robert Brown, untersucht und schließlich 1905 von Einstein mathematisch beschrieben [2]. Einsteins Lösung lässt sich in zwei Teile untergliedern. Zunächst sei $\rho = \rho(\mathbf{r}, t)$ die Wahrscheinlichkeit, ein Brown'sches Teilchen zum Zeitpunkt t an einem Ort x anzutreffen.

¹Die nachfolgenden Herleitungen und Formeln sind den Quellen [59, 60, 61] entnommen.

Unter Zuhilfenahme der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho \quad (2.11)$$

mit der Diffusionskonstanten D erhält man die Lösung

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(\frac{-|\mathbf{r}|^2}{4Dt}\right) \quad (2.12)$$

im dreidimensionalen Raum, wobei $|\mathbf{r}|$ der Euklidische Abstand von \mathbf{r} zum Ursprung ist. In einem nächsten Schritt kann D mit messbaren physikalischen Größen verknüpft werden, indem man den thermischen Beitrag zur *Brown'schen Bewegung* mit dem Reibungswiderstand des Fluids auf das Teilchen vergleicht. Für ein kugelförmiges Objekt mit Radius R ergibt sich hieraus die bekannte Stokes-Einstein-Relation

$$D = \frac{1}{\beta\gamma} = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (2.13)$$

mit $\beta = 1/kT$ und dem Reibungskoeffizienten $\gamma = 6\pi\eta R$. Weiterhin ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und η die Viskosität.

2.5.2 Die Langevin-Gleichung und das Mean Square Displacement

Mit Hilfe eines im Jahr 1908 von Langevin vorgestellten Konzepts, welches auf den Newton'schen Gesetzen beruht, lässt sich die Dynamik eines Brown'schen Teilchens herleiten. Die zu Grunde liegende Idee beruht auf der Einführung eines stochastischen Kraftterms $\mathbf{f}(t)$, welcher die zufälligen Kollisionen eines Teilchens mit den Flüssigkeitsmolekülen beschreibt. Für diesen Rauschterm gilt, dass sein Mittelwert Null ist, $\langle \mathbf{f}(t) \rangle = \mathbf{0}$ und er deltakorreliert ist, $\langle \mathbf{f}(t) \otimes \mathbf{f}(t') \rangle = \mathbf{I}(2\gamma/\beta)\delta(t - t')$ (\mathbf{I} ist die Einheitsmatrix und \otimes das dyadische Produkt). Die Newton'sche Gleichung für die Bewegung eines sphärischen Teilchens kann hiermit wie folgt formuliert werden:

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\gamma \frac{\mathbf{p}}{m} + \mathbf{f}(t) \quad (2.14)$$

mit dem Impuls \mathbf{p} . Wegen des statistischen Terms $\mathbf{f}(t)$ in Gl. 2.14 existiert keine eindeutige Lösung. Allerdings kann man durch Integration von Gl. 2.14 unter Verwendung geeigneter Näherungen analytische Lösungen für gemittelte Größen erhalten. Für $t \gg m/\gamma$ erhält man mit einer Mittelung über viele unterschiedliche Teilchen i das *Mean Square Displacement* (MSD)²

$$\langle |(\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2| \rangle = \langle \Delta \mathbf{r}_i^2 \rangle = \langle \Delta x_i^2 \rangle + \langle \Delta y_i^2 \rangle + \langle \Delta z_i^2 \rangle = 6Dt. \quad (2.15)$$

Jede Raumdimension liefert folglich einen Beitrag von $2Dt$ zum MSD. Aus der oben geforderten Eigenschaft des verschwindenden Mittelwerts für \mathbf{f} folgt $\langle \Delta \mathbf{r}_i \rangle = 0$, der Schwerpunkt einer Brown'schen Teilchenbewegung ist folglich erhalten.

² $\langle \dots \rangle$ gibt die Mittelung über i Teilchen an.

2.5.3 Brown'sche Rotationsdiffusion

Die *Rotationsdiffusion* eines Teilchens stellt das Gegenstück zur translatorischen Diffusion dar und führt zu einer statistischen Verteilung der Ausrichtung des Teilchens im Raum. In völliger Analogie zur Translationsdiffusion erhält man für das MSD der Winkelkoordinate

$$\langle \Delta\theta_i^2 \rangle = 2D_r t, \quad (2.16)$$

mit $D_r = 1/(\beta\gamma_r)$. Hierbei gilt für den Reibungskoeffizienten der Rotation $\gamma_r = 8\pi\eta R^3$.

2.5.4 Dynamik eines sphärischen aktiven Brown'schen Teilchens

Um die Dynamik eines aktiven Brown'schen Teilchens zu erhalten, muss analog zu Gl. 2.14 die Bewegungsgleichung aufgestellt werden. Diese wird allerdings um einen Term erweitert, welcher die interne Antriebskraft des Teilchens berücksichtigt [62, 63]. Die Langevin-Gleichungen eines sich in zwei Dimensionen bewegendem aktiven Brown'schen Schwimmers lauten

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \beta D [F\hat{\mathbf{u}} + \mathbf{f}], \\ \frac{d\phi}{dt} &= \beta D_r \boldsymbol{\tau} \cdot \hat{\mathbf{e}}_z. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Da es sich hier um ein überdämpftes System bei kleiner *Reynoldszahl* handelt, wurden in den obigen Gleichungen die Trägheitsterme vernachlässigt. Der Antrieb des Schwimmers wird durch die Annahme einer effektiven internen Kraft $\mathbf{F} = F\hat{\mathbf{u}}$ in den Gleichungen implementiert. Der Orientierungsvektor $\hat{\mathbf{u}}$, wie in Abb. 2.15 (a) gezeigt, gibt die Richtung der Antriebskraft an, welche sich aufgrund der Rotationsdiffusion des Teilchens stets ändert. Die Schwerpunktskoordinaten des Schwimmers werden durch $\mathbf{r}(t) = (x, y)$ angegeben; der Winkel ϕ wird zwischen $\hat{\mathbf{e}}_x$ und $\hat{\mathbf{u}} = (\cos\phi, \sin\phi)$ definiert. \mathbf{f} und $\boldsymbol{\tau}$ sind zufällige Kräfte und Drehmomente³, die von der Flüssigkeit auf das Teilchen ausgeübt werden (für Details siehe [62, 63]). Nach längerer Rechnung erhält man für das MSD [64]

$$\langle \Delta\mathbf{r}^2 \rangle = 4Dt + \frac{v^2\tau_r^2}{2} \left[\frac{2t}{\tau_r} + \exp(-2t/\tau_r) - 1 \right]. \quad (2.18)$$

Hier ist v die aufgrund des Antriebs resultierende *ballistische Geschwindigkeit* des Teilchens und $\tau_r = 1/D_r$ die charakteristische Zeitskala der Rotationsdiffusion. Diese Formel besitzt die Grenzwerte $\langle \Delta\mathbf{r}^2 \rangle = 4Dt + v^2t^2$ für $t \ll \tau_r$ und $\langle \Delta\mathbf{r}^2 \rangle = (4D + v^2\tau_r)t$ für $t \gg \tau_r$. Dieses Ergebnis ist leicht nachvollziehbar, wenn man eine typische Trajektorie eines aktiven Brown'schen Teilchens genauer betrachtet [Abb. 2.15 (b)]. Auf kurzen Zeitskalen, verglichen zur Rotationsdiffusion des Teilchens, bewegt sich der Schwimmer wegen seines Antriebs ballistisch über eine charakteristische *Persistenzlänge* $L = v\tau_r$ in eine bestimmte Richtung, was einen quadratischen Beitrag zum MSD liefert. Für lange Zeiten hingegen dominiert die Zufälligkeit der Bewegung aufgrund der Rotationsdiffusion und es führt analog zu einem rein diffusiven Objekt einen sogenannten *Random Walk* aus, mit der effektiven Diffusionskonstanten $D_{\text{eff}} = D + v^2\tau_r/4$.

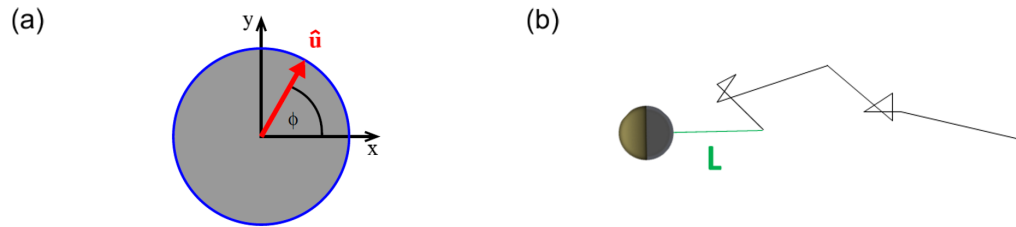


Abb. 2.15: (a) Skizze des Querschnitts eines aktiven Brown'schen Teilchens, dessen effektive Antriebskraft in Richtung von $\hat{\mathbf{u}}$ zeigt. [63] (b) Schematische Darstellung der Trajektorie eines aktiven Brown'schen Teilchens, welches seine Bewegungsrichtung über die Persistenzlänge L beibehält. [39]

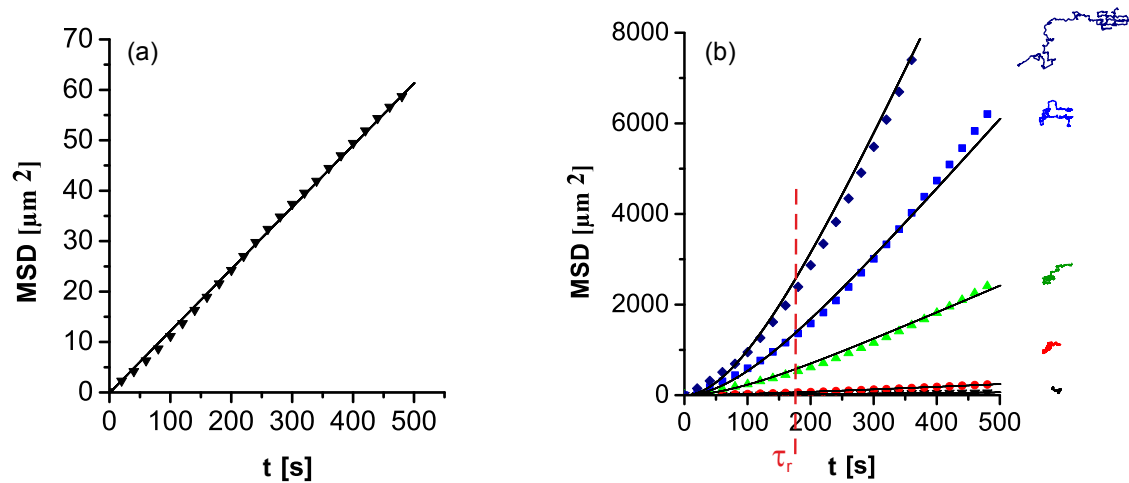


Abb. 2.16: (a) MSD eines sphärischen Brown'schen Janusteilchens ($R = 2,13 \mu\text{m}$). (b) MSDs eines sphärischen aktiven Brown'schen Janusteilchens ($R = 2,13 \mu\text{m}$) bei zunehmender Antriebsstärke (von unten nach oben) und zugehörige Trajektorien. Die charakteristische Zeitskala τ_r kennzeichnet den Übergang von ballistischer zu diffuser Bewegung. [11, 46]

I [nW/ μm^2]	τ_r [s]	v [nm/s]	L [μm]	D_{eff} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]
0	—	—	—	$0,031 \pm 0,006$
46	220 ± 20	46 ± 5	10 ± 2	$0,147 \pm 0,029$
69	190 ± 20	85 ± 7	16 ± 3	$0,370 \pm 0,069$
92	190 ± 20	175 ± 20	33 ± 8	$1,49 \pm 0,42$
115	220 ± 30	265 ± 33	58 ± 14	$3,89 \pm 1,01$
138	240 ± 40	310 ± 28	74 ± 13	$5,80 \pm 1,49$
161	230 ± 40	360 ± 27	83 ± 12	$7,48 \pm 1,86$

Tab. 2.3: Experimentell ermittelte Werte für τ_r , v , L und D_{eff} für unterschiedliche Beleuchtungsintensitäten. [11]

In Abb. 2.16 sind experimentell ermittelte MSDs eines sphärischen Janusteilchens mit diffusiophoretischem Antriebsmechanismus (siehe Abschnitt 2.3.3) dargestellt. Bei ausgeschaltetem Antrieb erhält man eine rein *Brown'sche Bewegung*, weshalb der Verlauf des MSDs linear in t ist [Abb. 2.16 (a)]. Mit zunehmender Lichtintensität wird der Schwimmer stärker angetrieben, der aktive Anteil der Bewegung nimmt zu und die Werte des MSDs werden größer, siehe Abb. 2.16 (b). Deutlich erkennbar für diesen Fall ist der Übergang des MSDs von einem quadratischen Verlauf für $t \ll \tau_r$ zu einem linearen Verhalten für $t \gg \tau_r$. Durch Anpassen von Gl. 2.18 an die experimentellen Datenpunkte des MSDs erhält man quantitative Werte für τ_r , v und L . Hierzu ermittelt man zunächst aus dem MSD des Brown'schen Teilchens die Diffusionskonstante D und wählt für den Fit an das MSD des aktiven Teilchens v und τ_r als freie Parameter. Die Ergebnisse sind in Tab. 2.3 zusammengefasst. Vergleicht man die experimentell erhaltenen Werte für τ_r mit dem theoretisch errechneten Wert von $\tau_r^{\text{theor}} = 188$ s ergibt sich eine gute Übereinstimmung. Weiterhin fällt auf, dass τ_r unabhängig von der Antriebsstärke des Teilchens ist. Offensichtlich beeinflusst der diffusiophoretische Antriebsmechanismus des Schwimmers seine Rotationsdiffusion nicht. Mit zunehmender Antriebskraft steigt die Geschwindigkeit des Schwimmers und die geradlinigen Elemente innerhalb seiner Trajektorie werden im durchschnittlich länger, wie dies in Abb. 2.16 (b) rechts deutlich sichtbar ist. Dieses Verhalten spiegelt sich an zunehmenden Werten von v und L in Tab. 2.3 quantitativ wider.

³Es gilt $\langle f_i(t) \rangle = 0$, $\langle f_i(t)f_j(t') \rangle = 2\delta_{ij}\delta(t-t')/(\beta^2 D)$, $\langle \tau_i \rangle = 0$, $\langle \tau_i(t)\tau_j(t') \rangle = 2\delta_{ij}\delta(t-t')/(\beta^2 D_r)$.

3 Aktive Brown'sche Bewegung asymmetrischer Mikroschwimmer

Die bisherigen experimentellen Realisierungen der aktiven Brown'schen Bewegung durch künstliche Schwimmer beschränkten sich überwiegend auf Objekte einfacher Geometrien mit sphärischer, elliptischer oder zylindrischer Symmetrie. Da der Antrieb bei diesen Beispielen immer entlang einer Symmetrieachse erfolgte, war die Bewegungsrichtung auf kurzen Zeitskalen stets geradlinig. Allerdings beobachtet man bei aktiver biologischer Materie häufig das Auftreten bestimmter struktureller Eigenschaften mit einer charakteristischen Asymmetrie, welche für den jeweiligen Organismus häufig von großer Bedeutung sind. Dieses Kapitel befasst sich daher mit der Fragestellung, wie die geometrische Form eines Mikroschwimmers seine Bewegungscharakteristik beeinflusst und welche Auswirkungen dies auf die Wechselwirkung mit Strukturen, wie z. B. einer ebenen Wand hat. Dies könnte Aufschluss darüber geben, wie sich biologische Zellen durch Gefäße innerhalb von Organismen fortbewegen.

3.1 Geometrische Asymmetrie in biologischen Systemen

Die Flagellen von Bakterien besitzen einen bestimmten Drehsinn, welcher die „run-and-tumble“ Bewegung ermöglicht und damit wesentlicher Bestandteil der überlebenswichtigen Suchstrategie des Bakteriums nach Nahrung ist. Schwimmen solche Objekte nahe einer planaren Oberfläche, kommt es zu einer Wechselwirkung des hydrodynamischen Flussfelds der Flagellen mit der Wand. Durch diese Wechselwirkung wird der Schwimmer an der Oberfläche gehalten und führt aufgrund eines zusätzlichen Drehmoments eine Kreisbewegung aus, was z. B. anhand einer Spermazelle näher untersucht wurde [Abb. 3.1 (a)] [65]. Die kreisförmigen Trajektorien werden hier durch die chirale Asymmetrie der Teilchenform definiert, wobei eine stärkere Chiralität zu geringen Kreisradien führt. Ein ähnliches Verhalten zeigen *E. coli* Bakterien, die in der Nähe einer Glasoberfläche ebenfalls kreisförmige Trajektorien aufweisen [Abb. 3.1 (b)] [66, 68]. Der Umlaufsinn dieser Kreise erfolgt von oben betrachtet stets im Uhrzeigersinn, wofür wiederum der Drehsinn der Flagellen verantwortlich ist. Weiterhin zeigen die Flagellen von Salmonellen eine sog. Bistabilität links- und rechtshändiger Spiralen, welche an einer bestimmten Stelle geknickt sind [Abb. 3.1 (c) und (d)] [67]. Diese spezielle geometrische Form einer unter einem Winkel α geknickten Helix kann nur durch betrachten der zugehörigen Potentiallandschaft verständlich gemacht werden und ist wesentlich für die Dynamik dieser Filamente. Viele wichtige Eigenschaften biologischer Systeme beruhen offensichtlich auf deren asymmetrischen geometrischen Eigenschaften. Daher soll diese Problemstellung durch künstliche asymmetrische Mikroschwimmer untersucht werden, deren Herstellung und Bewegungseigenschaften wir in den nachfolgenden Abschnitten untersuchen.

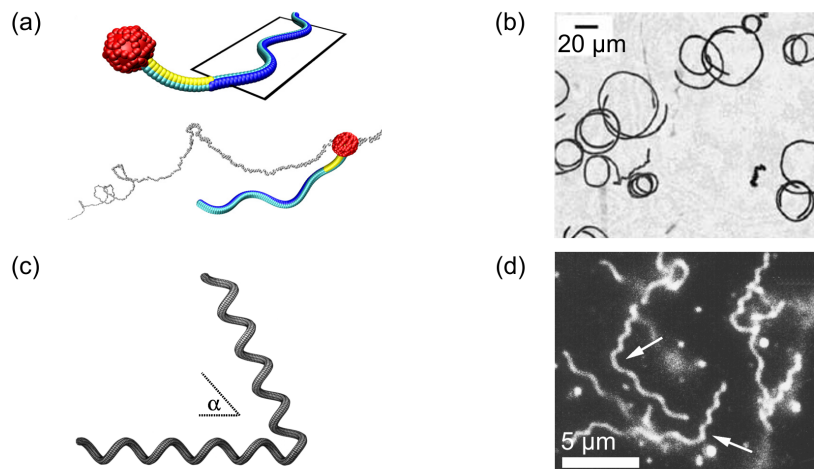


Abb. 3.1: (a) Zwischen zwei parallelen Wänden eingeklemmte Spermazelle, welche sich auf einer helikalen Trajektorie fortbewegt. [65] (b) Zirkulare Trajektorie eines Bakteriums nahe einer planaren Glasoberfläche. [66] (c) Schematische Darstellung von gebogenen Flagellen einer Salmonelle und zugehörige Mikroskopaufnahmen (geknickte Stellen sind durch Pfeile gekennzeichnet) (d). [67]

3.2 Herstellung asymmetrischer Schwimmer

Die experimentelle Produktion von Teilchen verschiedener Geometrien basiert auf einem im Jahr 2006 von Badaire vorgestellten fotolithografischen Verfahren [69]. Hierbei wird zunächst auf einen handelsüblichen Si-Wafer eine Opferschicht durch Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) aufgebracht. Dieses standardisierte Verfahren ermöglicht das gleichmäßige auftragen einer dünnen Schicht auf unterschiedliche Substrate. Der Wafer wird hierzu auf einem Drehteller mittels eines Vakuums an der Unterseite fixiert und anschließend mit unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten gedreht. Durch die Bewegungsparameter Beschleunigung, Zeit und Drehzahl sowie die Viskosität der aufgetragenen Flüssigkeit kann die Schichtdicke definiert werden. In einem zweiten Schritt wird eine Schicht des negativ Fotolacks SU-8 aufgebracht [Abb. 3.2 (a) oben]. Die anschließende Belichtung des Wafers erfolgt mittels einer kommerziellen Belichtungseinrichtung unter Verwendung einer Fotomaske, welche genau an denjenigen Stellen lichtdurchlässig ist, an welchen nach der anschließenden Entwicklung die SU-8 Schicht erhalten bleiben soll [Abb. 3.2 (a) Mitte]. Auf diese Art und Weise lässt sich jede beliebige zweidimensionale Struktur auf dem Wafer erzeugen. Die Produktionsschritte zur Herstellung der L-förmigen Teilchen für unsere Experimente sind nachfolgend stichpunktartig zusammengefasst.¹

Fotolithografische Herstellung L-förmiger Teilchen

1. Auftragen von 2 ml Omnicoat (Microchem) auf den Wafer und anschließendes spin coating für 8 s bei 500 U/min accel. 1 und 30 s bei 3000 U/min accel. 3².

¹Für weitere Details, welche insbesondere die Bedienung der jeweiligen Geräte betreffen, wird auf die Referenzen [39, 70] verwiesen.

²Abkürzung der Beschleunigungswerte entsprechend der Bezeichnung am spin coater. „accel. 1“ bedeutet z. B. 100 U/(min × s).

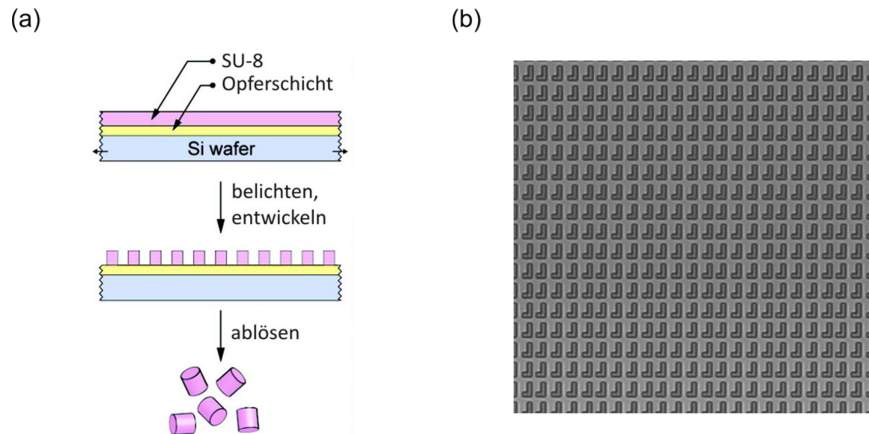


Abb. 3.2: (a) Fotolithografische Herstellung von zylindrischen Teilchen auf einem Wafer und anschließende Ablösung. [69] (b) Sicht auf dem Wafer befindliche L-förmige Teilchen vor dem Ablösevorgang.

2. Backen des Wafers für 60 s bei 200 °C.
3. Auftragen von 4 ml SU-8 2002 (Microchem) auf den Wafer und anschließendes spin coating für 8 s bei 500 U/min accel. 1 und 30 s bei 2000 U/min accel. 3. Dies entspricht laut Datenblatt einer Schichthöhe von ca. 2,5 µm.
4. Backen des Wafers („softbake“) für 80 s bei 95 °C.
5. Belichten des Wafers mit einer Fotomaske für 5 s.³
6. Backen des Wafers („post exposure bake“) für 150 s bei 95 °C.
7. Entwickeln des Fotolacks durch Eintauchen des Wafers für ca. 45 s in das Entwicklerbad mr-dev 600 (Microresist Technology).
8. Spülen des Wafers mit Isopropanol zur Beendigung des Entwicklungsprozesses.

Als Ergebnis dieser Prozessschritte erhält man sich auf dem Wafer befindliche L-förmige Teilchen mit einer Dicke von 2,5 µm. Vor dem Ablösen der Teilchen vom Wafer müssen diese, analog zu den in Abschnitt 2.3.3 verwendeten sphärischen Janusteilchen, mit einer lichtabsorbierenden Kappe versehen werden. Durch thermisches Aufdampfen wird das Teilchen mit einer ca. 20 nm dicken Goldkappe versehen, welche sich an der Unterseite des Teilchens befindet [Abb. 3.3]. Hierzu wird der Wafer gegenüber der Quelle innerhalb der Aufdampfanlage um nahezu 90° verkippt, sodass das aufzudampfende Material hauptsächlich an der Unterkante der Teilchen abgelagert wird.⁴ Im letzten Schritt müssen die bedampften Teilchen vom Wafer abgelöst werden. Hierzu wird der gesamte Wafer in eine spezielle Flüssigkeit eingetaucht (Microresist Technology mr-rem 660), welche die zuvor aufgebraute Opferschicht aus Omnicoat zerstört. Nach Anwendung des Ultraschallbads für ca. 1 min sind nahezu alle Teilchen vom Wafer abgelöst.

³Die genaue Belichtungszeit hängt maßgeblich von den individuellen Spezifikationen des verwendeten Belichtungsgerät ab, weshalb die Vergleichbarkeit dieses Wertes im Allgemeinen nicht gegeben ist. Für Details zum hier verwendeten Gerät siehe Abschnitt 3.2 in [39].

⁴Für weitere technische Details hinsichtlich des Aufdampfprozesses siehe Abschnitt 3.3 in [39].

3.3 Experimentelle Durchführung

Die Schwimmer werden nach dem Ablösevorgang vom Wafer in eine homogene Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin mit kritischer Konzentration (28,6 % Massenanteil von Lutidin) überführt. Die Experimente werden bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt, weshalb sich die Flüssigkeit immer deutlich unterhalb der kritischen Temperatur von $T_C = 34,1$ °C befindet. Um die Teilchenbewegung auf zwei Dimensionen zu beschränken, wird die Suspension in eine fotolithografisch hergestellte dünne Probenzelle mit einer Höhe von ca. 7 μm eingebracht. Durch das Zusammenspiel elektrostatischer und gravitativer Kräfte werden die Teilchen in einer Höhe von ca. 100 nm über der unteren Begrenzungswand stabilisiert. Die Teilchenbewegung wird mit einem kommerziellen Mikroskop des Herstellers Nikon mittels einer Kamera videomikroskopisch bei einer Bildrate von 7,5 fps aufgezeichnet. Anschließend werden mit einer Matlab Routine die Positionskoordinaten des Schwerpunkts, die Orientierung in der Ebene sowie die Chiralität der Teilchens im Sichtfeld bestimmt.⁵

Der Antrieb der Teilchen basiert auf dem in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen diffusiophoretischen Mechanismus und kann durch die Intensität eines externen Lichtfelds der Wellenlänge $\lambda = 532$ nm gesteuert werden. Hierzu wird der Strahl eines Verdi-Lasers zunächst optisch aufgeweitet und anschließend senkrecht auf die Probenzelle gelenkt, wobei in etwa eine Fläche des doppelten Sichtfelds vom Laserstrahl ausgeleuchtet wird. Durch die Beleuchtung der Metallkappe des Schwimmers mit Lichtintensitäten von mehreren $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$ wird diese so stark erwärmt, dass der kritische Punkt der Lösung lokal überschritten wird und eine senkrecht zur Goldkappe gerichtete diffusiophoretische Antriebskraft entsteht.

3.4 Kreisbewegung L-förmiger Schwimmer

3.4.1 Trajektorien

Da die sich in Suspension befindlichen Teilchen vor dem Einbringen in die Probenzelle statistisch ausgerichtet sind, treten die L-förmigen Schwimmer zu gleichen Teilen als zweidimensionales Bild und Spiegelbild auf. Aufgrund der geringen Höhe der Probenzelle ist es den Teilchen im System nicht möglich, ihre Chiralität zu ändern. Die beiden unterschiedlichen Konfigurationen werden deshalb im Folgenden mit $L+$ und $L-$ bezeichnet, wie dies in den Innenteilen der Abb. 3.4 (a) und (b) dargestellt ist. Nach Einschalten

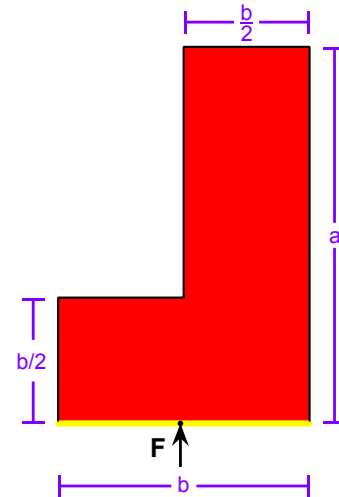


Abb. 3.3: Skizze eines L-förmigen Teilchens mit den Kantenlängen $a = 9$ μm und $b = 6$ μm . Durch Lichtabsorption an der Goldkappe unten (gelb markiert) entsteht eine senkrecht wirkende diffusiophoretische Kraft \mathbf{F} .

⁵Für technische Details der videomikroskopischen Auswertung siehe Abschnitt 3.8 in [39].

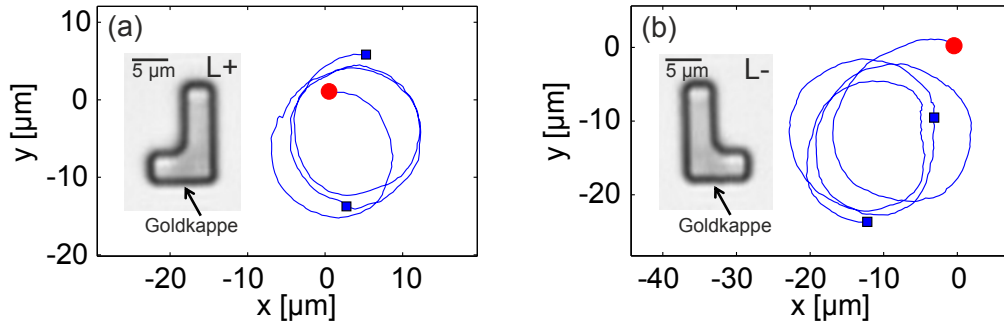


Abb. 3.4: Trajektorien eines $L+$ und $L-$ Schwimmers bei einer Beleuchtungsintensität von $7,5 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Der Startpunkt des Schwimmers ist durch einen roten Punkt markiert und die Position nach je einer Minute durch ein blaues Quadrat. Eingefügt sind jeweils Mikroskopaufnahmen der beiden unterschiedlichen Teilchen mit gekennzeichneten Positionen der Goldkappe. [71]

der Beleuchtung beobachtet man eine aktive Brown'sche Bewegung dieser Schwimmer in Form von kreisförmigen Trajektorien mit konstantem Radius. Je nach Chiralität des Teilchens werden die Kreise entweder im Uhrzeigersinn ($L+$) oder entgegen des Uhrzeigersinns ($L-$) durchlaufen. Da sich die Schwimmer bei der hier verwendeten Lichtintensität von $7,5 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ mit relativ hohen mittleren Geschwindigkeiten von $1,25 \mu\text{m}/\text{s}$ bewegen, ist der Einfluss der Brown'schen Bewegung gering, weshalb die von den Teilchen beschriebenen Kreise nahezu aufeinander liegen.

3.4.2 Translations-Rotations-Kopplung

Zur weiteren Charakterisierung dieser Bewegung und dem Vergleich zu derjenigen eines symmetrischen Teilchens aus einem früheren Experiment von Volpe et al. [11], werten wir für beide Fälle die Schwerpunktskoordinaten $\mathbf{r}(t) = (x(t), y(t))$ sowie die Orientierung des Normalenvektors $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ der Goldkappe aus, welcher stets in Richtung der Antriebskraft zeigt. Hieraus kann der Winkel α zwischen $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ und dem Verschiebungsvektor $\Delta\mathbf{r}$, der die Positionsänderung des Teilchens innerhalb eines Zeitschritts von $\Delta t = 12 \text{ s}$ angibt, ermittelt werden. Für den Fall einer rein Brown'schen Bewegung [Abb. 3.5 (a), (d)] wirken unabhängig von der Teilchengometrie lediglich gleichverteilte Zufallskräfte von allen Richtungen auf die Kolloide. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(\alpha)$ sind daher sowohl für sphärische als auch für L -förmige Teilchen nahezu konstant, weil für diesen Fall keine Kopplung zwischen translatorischen und rotatorischen Freiheitsgraden der Objekte besteht. Bei Einschalten der Beleuchtung ändert sich dies allerdings, weshalb $p(\alpha)$ für diesen Fall ein charakteristisches Maximum aufweist, dessen Halbwertsbreite mit zunehmender Geschwindigkeit des Teilchens aufgrund des geringeren Einflusses der Brown'schen Bewegung abnimmt. Während bei sphärischen Teilchen das Maximum von $p(\alpha)$ symmetrisch bei $\alpha = 0^\circ$ lokalisiert ist [Abb. 3.5 (b) - (c)], verschiebt sich beim $L+$ -Teilchen die absolute Position des Maximums mit zunehmender Beleuchtungsintensität nach rechts zu positiven Werten [Abb. 3.5 (e) - (f)]. Dies ist durch die unterschiedliche Form der Trajektorien der Schwimmer bedingt. Das sphärische Janusteilchen bewegt sich stets in Richtung der senkrecht zur Goldkappe wirkenden Antriebskraft. Das $L+$ -Teilchen vollführt hingegen

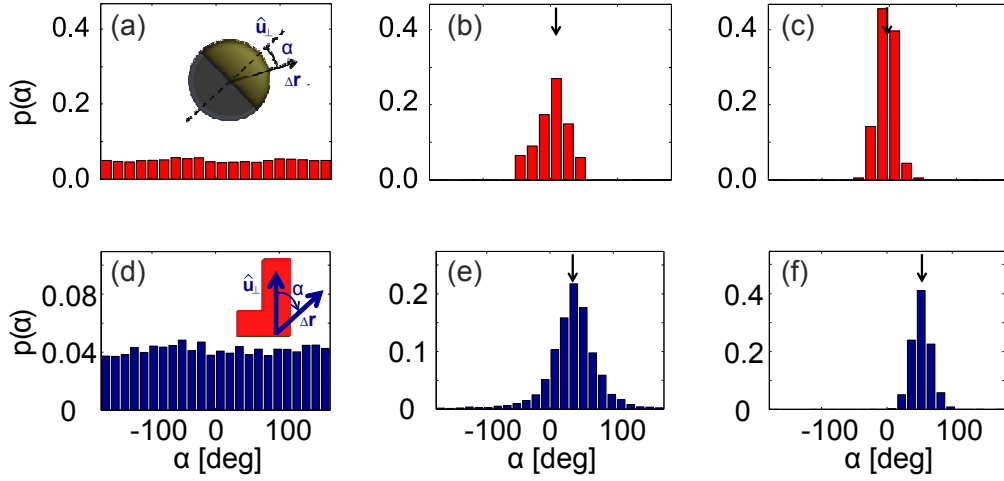


Abb. 3.5: Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(\alpha)$ des Winkels zwischen dem Normalenvektor der Goldkappe und dem Verschiebungsvektor $\Delta \mathbf{r}$ für L-förmige (L+) (a), (b), (c) und sphärische (d), (e), (f) Teilchengeometrie jeweils für steigende Lichtintensitäten von links nach rechts: (a), (b), (c): $I = 0, 5, 7,5 \text{ nW}/\mu\text{m}^2$. (d), (e), (f): $I = 0, 69, 138 \text{ }\mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Die theoretisch berechneten Positionen der Maxima innerhalb der Verteilungen (b), (c), (e), (f) sind durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet (siehe Text). [71, 11]

eine Kreisbewegung aufgrund eines von seiner Asymmetrie herrührenden zusätzlichen Drehmoments. Die theoretischen Positionen der Maxima für die L+-Teilchen ergeben sich aus deren Umlaufzeiten τ für eine Kreisbahn aus $\alpha_{\max} = \pi\Delta t/\tau$. Die experimentell ermittelten Umlaufzeiten betragen $\tau = 40 \text{ s}$ [Abb. 3.5 (e)] und $\tau = 60 \text{ s}$ [Abb. 3.5 (f)]. Die berechneten Werte für α_{\max} sind in den Abb. 3.5 (b), (c), (e), (f) durch schwarze Pfeile gekennzeichnet, deren Positionen sehr gut mit den Maxima der Histogramme übereinstimmen.

3.4.3 Abhängigkeit von Radius und Geschwindigkeit

Bislang wurde der Zusammenhang zwischen Beleuchtungsintensität I und Translationsgeschwindigkeit $v = |\mathbf{v}|$ lediglich qualitativ behandelt. Aus Experimenten mit L-förmigen Teilchen bei unterschiedlichen Beleuchtungsintensitäten konnte ein proportionaler Zusammenhang $I = c \times v$ ermittelt werden, mit der Proportionalitätskonstanten $c = 6 \text{ }\mu\text{Ws}/\mu\text{m}^3$. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren Experimenten mit sphärischen Janusteilchen, bei welchen ebenfalls innerhalb eines bestimmten Parameterbereichs ein linearer Zusammenhang $I \propto v$ nachgewiesen werden konnte [52]. Eine weitere wichtige Eigenschaft der kreisförmigen Trajektorie von L-förmigen Teilchen ist der ebenfalls lineare Zusammenhang zwischen Translations- und Winkelgeschwindigkeit $\omega(t) = d\phi/dt$ [Abb. 3.6 (a)], wobei ϕ der Winkel zwischen dem langen Arm des L-förmigen Teilchens und der y-Achse ist. Eine direkte Konsequenz von $v \propto \omega$ ist die Unabhängigkeit des Kreisradius $R_k = v/\omega$ von der Translationsgeschwindigkeit [Abb. 3.6 (b)]. Diese für die Teilchenbewegung charakteristischen Zusammenhänge lassen erste Rückschlüsse auf die Ursache der Kreisbewegung zu. Durch viskose Reibungskräfte auf das Teilchen ergibt sich ein internes Drehmoment, welches den Schwimmer auf einer Kreisbahn hält. Dieses

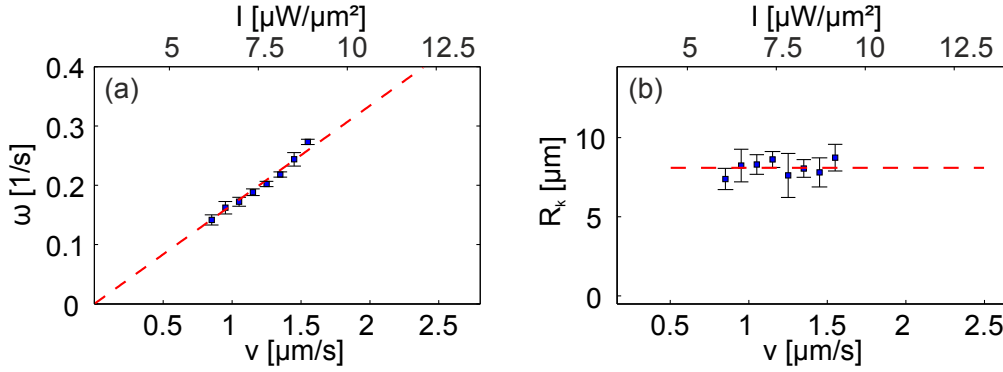


Abb. 3.6: Winkelgeschwindigkeit ω (a) und Kreisradius R_k (b) in Abhängigkeit der Translationsgeschwindigkeit $v = |\mathbf{v}|$ eines L+-Schwimmers. Der lineare Zusammenhang zwischen v und der Lichtintensität I wird durch Achsenbeschriftung oben verdeutlicht. [71]

interne Drehmoment skaliert offenbar linear mit der Geschwindigkeit des Teilchens, so dass der Kreisradius eine Konstante ist und nur von den geometrischen Eigenschaften des Teilchens abhängt.

3.4.4 Wechselwirkung mit einer ebenen Wand

In einem nächsten Schritt soll die Wechselwirkung asymmetrischer Teilchen mit einer ebenen Wand untersucht werden, wie dies in früheren Experimenten auch schon für sphärische Schwimmer durchgeführt wurde [11]. Die Charakteristik der Wechselwirkung von L-förmigen Teilchen mit der Wand hängt wesentlich vom Auftreffwinkel ab, was im Folgenden für ein L+-Teilchen gezeigt wird. Ist der zwischen langer Teilchenachse und Wand definierte Auftreffwinkel θ des Teilchens klein, wird dieses durch sein internes Drehmoment gegen die Wand gedrückt und stabilisiert, was zu einer Gleitbewegung führt [Abb. 3.7 (a)]. Im Gegensatz hierzu wird das Teilchen bei hinreichend großem Auftreffwinkel durch seine Eigenrotation von der Wand reflektiert [Abb. 3.7 (b)]. Eine statistische Auswertung auf Basis von vielen L+-Schwimmern, die mit unterschiedlichen Winkeln θ auf die Wand treffen, ist in Abb. 3.7 gezeigt. Aus diesen experimentellen Daten zeigt sich, dass für $\theta_{\text{crit}} < \theta < \pi$ das Teilchen reflektiert wird [Abb. 3.7 (b) und (e)], während es für $0 < \theta < \theta_{\text{crit}}$ unter einem Winkel θ_{sl} stabil gleitet [Abb. 3.7 (a) und (d)]. Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein Wert von $\theta_{\text{crit}} \approx 60^\circ$. Dieser Sachverhalt kann theoretisch mittels eines simplen Modells, in welches ausschließlich die auf das Teilchen wirkenden Drehmomente eingehen, beschrieben werden. Für das Momentengleichgewicht gilt die folgende Bedingung:

$$|l| = [(a - y_S) \cos \theta - x_S \sin \theta] \sin \theta. \quad (3.1)$$

Hierbei ist $l = -0,71 \mu\text{m}$ der durch die senkrecht zur Goldkappe wirkende Antriebskraft hervorgerufene effektive Hebelarm eines idealen L-förmigen Teilchens und x_S , y_S seine Schwerpunktskoordinaten (siehe Abb. 3.8 und Erläuterung in Abschnitt 3.5.1). Hieraus erhält man in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten die Werte $\theta_{\text{sl}} =$

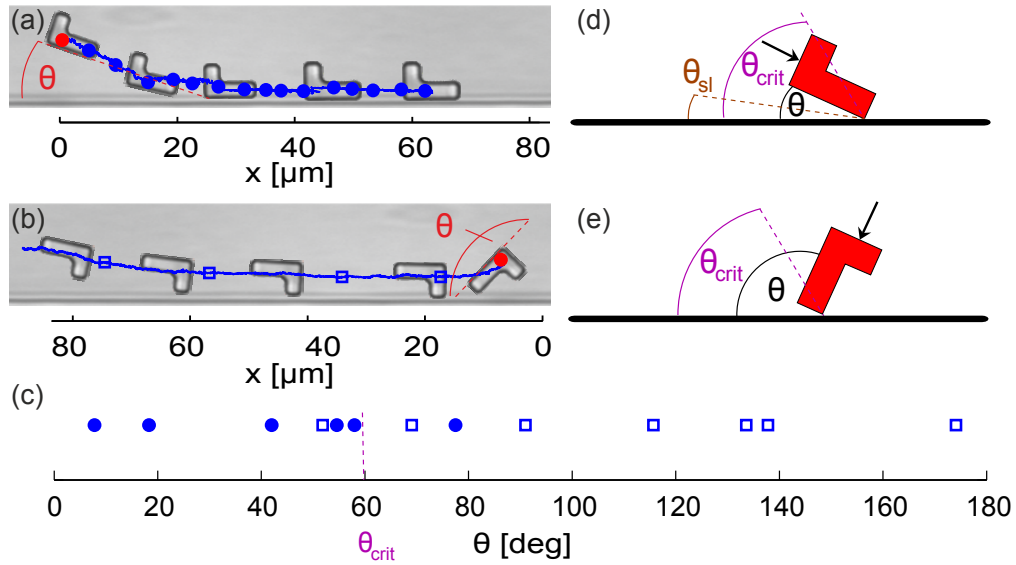


Abb. 3.7: Wechselwirkung L-förmiger Schwimmer mit einer ebenen Wand. (a),(b) Trajektorien von $L+$ -Schwimmern, welche sich mit unterschiedlichen Winkeln θ an eine ebene Wand annähern und an ihr entlang gleiten (a) oder an dieser reflektiert werden (b). (c) Experimentell ermittelte Teilchenbewegung von $L+$ -Schwimmern, die sich unter dem Winkel θ an eine ebene Wand annähern und stabil gleiten (geschlossene Kreise) oder reflektiert werden (offene Quadrate). (d),(e) Schematische Skizze für stabiles Gleiten und Reflexion. Erläuterung siehe Text. [71]

$8,0^\circ$ und $\theta_{crit} = 59,2^\circ$. Die Streuung der experimentellen Werte um θ_{crit} kann durch die Diffusion des Teilchens aufgrund thermischer Fluktuationen erklärt werden.

3.5 Theoretische Beschreibung

3.5.1 Langevin-Gleichungen und Diffusionskonstanten

Um die Kreisbewegung asymmetrischer Schwimmer in zwei Dimensionen theoretisch zu beschreiben, führen wir eine konstante *effektive Antriebskraft* \mathbf{F} im körperfesten Koordinatensystem des L-förmigen Teilchens ein, welches durch die beiden Einheitsvektoren $\hat{\mathbf{u}}_{\perp} = (-\sin \phi, \cos \phi)$ und $\hat{\mathbf{u}}_{\parallel} = (\cos \phi, \sin \phi)$ beschrieben wird [Abb. 3.8]. Der Winkel ϕ ist zwischen dem kurzen Arm des L-förmigen Teilchens und der x-Achse definiert. Unter der Annahme einer senkrecht zur Goldkappe wirkenden Kraft gilt folglich $\mathbf{F} = F\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$. Aufgrund der Position des Kraftvektors \mathbf{F} relativ zu S ergibt sich ein auf den Schwerpunkt wirkendes Drehmoment $M = lF$ mit dem *effektiven Hebelarm* l . Dieses theoretische Konzept gilt prinzipiell für beliebige Teilchengeometrien und Antriebskräfte. Falls allerdings \mathbf{F} nicht senkrecht zur Teilchenoberfläche wirkt, erhält man eine zusätzlich in Richtung $\hat{\mathbf{u}}_{\parallel}$ wirkende Kraftkomponente, welche berücksichtigt werden muss. In diesem allgemeinen Fall ist $\mathbf{F} = F\hat{\mathbf{u}}_{int}$ mit $\hat{\mathbf{u}}_{int} = (c\hat{\mathbf{u}}_{\parallel} + \hat{\mathbf{u}}_{\perp})/\sqrt{1+c^2}$, wobei die Konstante c von der Ausrichtung des Kraftvektors relativ zur Teilchenoberfläche abhängt. Die Wahl des Schwerpunkts als Bezugspunkt für die *effektive Antriebskraft* bzw. den *effektiven Hebelarm* ist nicht ausgezeichnet, es könnte auch ein beliebiger anderer Punkt gewählt werden.

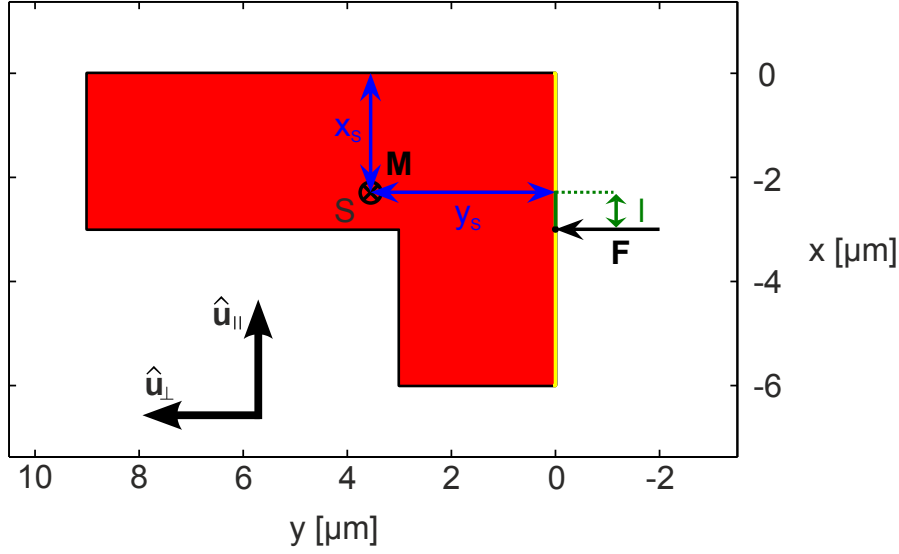


Abb. 3.8: Skizze zur theoretischen Beschreibung eines L-förmigen Teilchens. Alle Einheiten sind in μm angegeben. $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ und $\hat{\mathbf{u}}_{\parallel}$ sind die Einheitsvektoren des körperfesten Koordinatensystems. Der Schwerpunkt S hat die Koordinaten $x_S = 2,29 \mu\text{m}$ und $y_S = 3,55 \mu\text{m}$ (unter der Annahme einer homogenen Massendichte sowie einer 20 nm dicken Goldkappe). Die effektive Antriebskraft \mathbf{F} bedingt ein auf S wirkendes Drehmoment \mathbf{M} , welches vom Hebelarm l abhängt. [71]

Allerdings würde dies zur Veränderung der Werte von D_T und \mathbf{D}_C in den Gl. 3.2 führen und gegebenenfalls zum Auftreten zusätzlicher Terme. Die Langevin-Gleichungen gelten in ihrer einfachen Form nur, falls als Bezugspunkt der Schwerpunkt S gewählt wird. Ausgehend von diesen Betrachtungen erhält man die Dynamik des Schwimmers aus zwei gekoppelten Langevin-Gleichungen (siehe Abschnitt 2.5.2):

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \beta F (D_T \hat{\mathbf{u}}_{\perp} + l \mathbf{D}_C) + \mathbf{f}, \\ \dot{\phi} &= \beta F (l D_R + \mathbf{D}_C \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\perp}) + \tau.\end{aligned}\quad (3.2)$$

Hierbei ist $\beta = 1/(k_B T)$ die inverse thermische Energie des Systems. Weiterhin sind in den Gl. 3.2 der Diffusionstensor der Translation $D_T = D_{\parallel} \hat{\mathbf{u}}_{\parallel} + D_{\parallel}^{\perp} (\hat{\mathbf{u}}_{\parallel} \otimes \hat{\mathbf{u}}_{\perp} + \hat{\mathbf{u}}_{\perp} \otimes \hat{\mathbf{u}}_{\parallel}) + D_{\perp} \hat{\mathbf{u}}_{\perp} \otimes \hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ sowie der translations-rotations Kopplungsvektor $\mathbf{D}_C = D_C^{\parallel} \hat{\mathbf{u}}_{\parallel} + D_C^{\perp} \hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ enthalten. Die Koeffizienten D_{\parallel} , D_{\parallel}^{\perp} und D_{\perp} sind die translations-diffusions Koeffizienten, D_C^{\parallel} und D_C^{\perp} die Kopplungskoeffizienten sowie D_R die Rotationsdiffusionskonstante. Diese Konstanten werden durch die spezielle Teilchenform festgelegt und können experimentell aus der Brown'schen Teilchenbewegung ermittelt werden. Um auf diese Weise z. B. D_R , D_{\parallel} und D_{\parallel}^{\perp} zu erhalten, müssen die entsprechenden Kurzzeitkorrelationen gebildet werden (siehe auch [72, 73]):

$$\langle \Delta \phi(t)^2 \rangle = 2D_R t, \quad (3.3)$$

$$\langle \Delta x_{\parallel}(t)^2 \rangle = 2D_{\parallel} t, \quad (3.4)$$

$$\langle \Delta x_{\parallel}(t) \Delta x_{\perp}(t) \rangle = 2D_{\parallel}^{\perp} t. \quad (3.5)$$

Hierbei ist Δx_{\parallel} die Positionsänderung des Teilchens in Richtung $\hat{\mathbf{u}}_{\parallel}$, d. h. $\Delta x_{\parallel} = \Delta \mathbf{r} \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\parallel}$ (analoges gilt für Δx_{\perp}). Die Gauß'schen Rauschterme $\mathbf{f}(t)$ und $\tau(t)$ erfüllen die Bedingung eines verschwindenden Mittelwerts und haben zudem die Varianzen $\langle \mathbf{f}(t_1) \otimes \mathbf{f}(t_2) \rangle = 2D_T \delta(t_1 - t_2)$, $\langle \mathbf{f}(t_1) \tau(t_2) \rangle = 2\mathbf{D}_C \delta(t_1 - t_2)$ und $\langle \tau(t_1) \tau(t_2) \rangle = 2D_R \delta(t_1 - t_2)$.

Die Struktur der Gl. 3.2 ist leicht nachvollziehbar. Die Brown'sche Bewegung des Teilchens wird durch \mathbf{f} und τ implementiert. Die auf das Teilchen in Richtung $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ wirkende Antriebskraft F bedingt eine Translationsbewegung, die in der Gleichung für $\dot{\mathbf{r}}$ durch den Term $FD_T \hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ beschrieben wird. Das mechanische Drehmoment wird durch FLD_R in der Gleichung für $\dot{\phi}$ berücksichtigt. Eine weitere wichtige Eigenschaft dieses Teilchens, welche aus seiner Asymmetrie resultiert, ist die Kopplung von Translations- und Rotationsbewegung: bewegt sich ein $L+$ -Teilchen einen infinitesimalen Schritt nach vorn (in Richtung von $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$), hat dies eine Eigenrotation des Teilchens entgegen des Uhrzeigersinns zur Folge. Man könnte die Situation mit der Bewegung eines nach vorn fahrenden Bootes vergleichen. Hält man auf der linken Seite ein Ruder ins Wasser, so wirkt aufgrund der Reibungskraft ein Drehmoment infolge dessen das Boot eine Kreisbewegung ausführt. Dieser Zusammenhang wird durch die beiden Kopplungsvektor FLD_C und $\mathbf{D}_C \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ berücksichtigt, welche Translation und Rotation des Teilchens koppeln. Allerdings ist, wie weiter unten gezeigt wird, der Kopplungsterm \mathbf{D}_C klein gegenüber der anderen Diffusionskoeffizienten, sodass er später vernachlässigt werden kann. Da die Bewegung des $L+$ -Teilchens durch den erheblich größeren Drehmomentterm FLD_R aufgrund seines Eigenantriebs dominiert wird, führt dies zu einer resultierenden Rotation des Teilchens im Uhrzeigersinn.

3.5.2 Slender-body Modell

Zur Rechtfertigung der oben eingeführten Langevin-Gleichungen kann im Rahmen eines slender-body Modells eine hydrodynamische Herleitung durchgeführt werden [74, 75]. Dieses Modell basiert auf einer ausgedünnten Version des L-förmigen Teilchens, dessen Dicke 2ϵ seiner Arme viel kleiner ist als die vollständige Länge $L = a + 2b$, was auch den Namen verständlich macht (slender - dt. mager, schlank). Die Näherung $\epsilon \ll L$ ist im Experiment gut erfüllt, da $\epsilon = 1,5 \mu\text{m}$ verglichen mit $L = 15 \mu\text{m}$ um eine Größenordnung kleiner ist.

Die Position der Mittellinie des L-förmigen Teilchens wird durch einen Parameter s mit $-2b \leq s \leq a$ beschrieben:

$$\mathbf{x}(s) = \mathbf{r} - \mathbf{r}_S + \begin{cases} s\hat{\mathbf{u}}_{\perp} & -2b \leq s \leq 0, \\ s\hat{\mathbf{u}}_{\parallel} & 0 < s \leq a. \end{cases} \quad (3.6)$$

Die Geschwindigkeit des Lösungsmittels wird durch den Term $\dot{\mathbf{x}} + \mathbf{v}_s(s)$ angenähert, wobei $\mathbf{v}_s(s)$ die Gleitgeschwindigkeit nahe der Goldkappe ist. Da sich diese nur am kurzen Arm des L-förmigen Teilchens befindet, setzen wir $\mathbf{v}_s = -v_s \hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ für $-2b \leq s \leq 0$ und $\mathbf{v}_s = \mathbf{0}$ für $0 < s \leq a$. Nach [75] erhält man

$$\dot{\mathbf{x}} + \mathbf{v}_s = c(\mathbf{I} + \mathbf{x}' \otimes \mathbf{x}')\mathbf{f}, \quad (3.7)$$

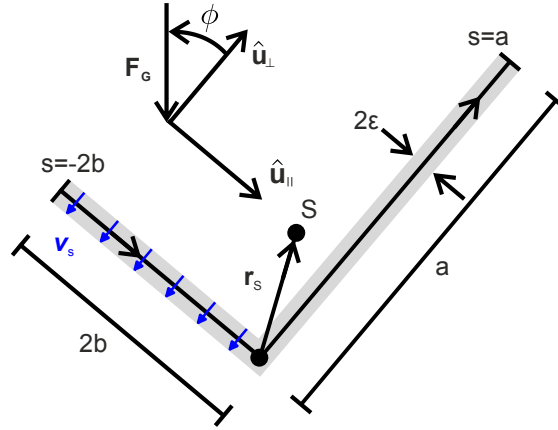


Abb. 3.9: Skizze für das slender-body Modell. Das L-förmige Teilchen besitzt die Kantenlängen a und $2b$ sowie den Schwerpunkt S . Der Vektor $\mathbf{r}(t)$ (nicht eingezeichnet) und $\phi(t)$ geben die zeitabhängige Schwerpunktsposition und Orientierung des Teilchens im Laborsystem an. Die Einheitsvektoren $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ und $\hat{\mathbf{u}}_{\parallel}$ zeigen das körperfeste Koordinatensystem an. Die Gleitgeschwindigkeit des Lösungsmittels \mathbf{v}_s entsteht durch Diffusiophorese an der Goldkappe, die sich an der Unterkante des kurzen Arms befindet (siehe auch Abb. 3.8). [74]

mit der lokalen Kraftdichte \mathbf{f} , der Konstanten $c = \log(L/\epsilon)/(4\pi\eta)$, der Einheitsmatrix \mathbf{I} und dem Vektor $\mathbf{x}' = \partial\mathbf{x}/\partial s$. Die Kraftdichte \mathbf{f} erfüllt die Randbedingung

$$\mathbf{F}_{\text{ext}} = \int_{-2b}^a \mathbf{f} ds, \quad (3.8)$$

mit einer eventuell vorhandenen externen Kraft \mathbf{F}_{ext} . Ohne externe Kräfte ist folglich der Schwimmer bezüglich des Schwerpunkts frei von Kräften. In einem separaten Schritt kann gezeigt werden, dass dies auch für das Drehmoment gilt. Der für phoretische Prozesse zentrale Punkt der Kraft- und Drehmomentfreiheit eines Schwimmers (siehe Abschnitt 2.2.2) ist folglich hier erfüllt. Durch zeitliche Ableitung von Gl. 3.6 erhält man nach längerer Rechnung unter Einbeziehung der Gl. 3.7 und 3.8 sowie nach Rücktransformation ins Laborsystem die Langevin-Gleichungen

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \beta F (D_T \hat{\mathbf{u}}_{\perp} + l \mathbf{D}_C) + \beta D_T \mathbf{F}_{\text{ext}}, \\ \dot{\phi} &= \beta F (l D_R + \mathbf{D}_C \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\perp}) + \beta \mathbf{D}_C \cdot \mathbf{F}_{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (3.9)$$

welche für den deterministischen Fall ohne externe Kräfte ($\mathbf{F}_{\text{ext}} = \mathbf{0}$) exakt den im vorherigen Abschnitt eingeführten Gl. 3.2 entsprechen.

Nachdem wir nun die zur Beschreibung der Dynamik des L-förmigen Teilchens verwendeten Langevin-Gleichungen legitimiert haben, soll in einem letzten Schritt der Unterschied zwischen externen und internen Kräften und Drehmomenten diskutiert werden. Mittels des slender-body Modells kann gezeigt werden, dass die Struktur der Bewegungsgleichungen eines extern angetriebenen passiven Teilchens nicht von der eines solchen abweicht, welches wie der L-förmige Schwimmer einen internen Antrieb aufgrund eines lokal ablaufenden diffusiophoretischen Prozesses besitzt (für eine detaillierte Rechnung siehe [74]).

Die beiden Fälle sind identisch für $\mathbf{F}_{\text{ext}} = (2bv_s l)\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ und $M_{\text{ext}} = -(ab/L)F = lF$. Aus diesem Grund werden F , M und l im Text als *effektive* Größen bezeichnet. Obwohl die Bewegungsgleichungen eines intern und extern Angetriebenen Teilchens identisch sind, liegen in beiden Fällen völlig unterschiedliche Fluss- und Druckfelder in der Teilchenumgebung vor.

3.5.3 Geschwindigkeit und Radius

Bei Vernachlässigung der Rauschterme erhält man aus den Gl. 3.2 unmittelbar einen Ausdruck für den Kreisradius R_k :

$$R_k = \sqrt{\frac{(D_{\parallel}^{\perp} + lD_C^{\parallel})^2 + (D_{\perp} + lD_C^{\perp})^2}{(D_C^{\perp} + lD_R)^2}}. \quad (3.10)$$

Da in obiger Gleichung neben dem *effektiven Hebelarm* l lediglich Diffusionskonstanten enthalten sind, wird R entsprechend dieses Ausdrucks nur durch die geometrischen Eigenschaften vorgegeben und ist insbesondere unabhängig von der Teilchengeschwindigkeit, was in voller Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen ist [Abb. 3.6 (b)]. Für Translations- und Winkelgeschwindigkeit erhält man

$$v = \beta F \sqrt{(D_{\parallel}^{\perp} + lD_C^{\parallel})^2 + (D_{\perp} + lD_C^{\perp})^2}, \quad (3.11)$$

$$\omega = \beta F (D_C^{\perp} + lD_R). \quad (3.12)$$

Sowohl v als auch ω sind proportional zur internen Antriebskraft F des Teilchens und bestätigen hiermit den in Abb. 3.6 (a) dargestellten Zusammenhang $\omega \propto v$. Entsprechend der Ausführungen des nachfolgenden Abschnitts lässt sich zeigen, dass bei den hier betrachteten L-förmigen Teilchen die Terme D_{\parallel}^{\perp} , D_C^{\parallel} und D_C^{\perp} um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die anderen Diffusionskonstanten. Unter Vernachlässigung dieser Größen erhält man folgende vereinfachte Ausdrücke für R_k und ω :

$$R_k \approx |D_{\perp}/(lD_R)|, \quad (3.13)$$

$$\omega \approx \beta D_R l F. \quad (3.14)$$

Die beiden Größen weisen die Proportionalitäten $R_k \propto 1/l$ und $\omega \propto lF$ auf. Dies ist aus physikalischer Sicht leicht einsichtig, da ein größerer *effektiver Hebelarm* bei konstanter Translationsgeschwindigkeit zu einem kleineren Radius und einer größeren Winkelgeschwindigkeit führt.

3.5.4 Theoretische Bestimmung der Diffusionskonstanten

Neben der Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der Diffusionskonstanten aus Kurzzeitkorrelationen (siehe oben), können diese auch theoretisch angenähert werden. Hierzu wird das Volumen des Teilchens durch ein Feld aus einer großen Anzahl regelmäßig angeordneter, dicht aneinander liegender Kügelchen beschrieben, welche im Verhältnis zur Größe des Teilchens sehr klein sind [76, 77]. Für das vorliegende L-förmige Teilchen

Diffusionskoeffizient	Experiment	Theorie
D_{\perp} [$10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$]	$8,1 \pm 0,6$	8,3
D_{\parallel} [$10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$]	$7,2 \pm 0,4$	7,5
D_R [$10^{-4} 1/\text{s}$]	$6,2 \pm 0,8$	6,1

Tab. 3.1: Vergleich experimentell und theoretisch ermittelter Diffusionskoeffizienten. [71]

sind dies beispielsweise einige tausend Kügelchen. Anschließend kann durch Lösen der Stokes-Gleichung die hydrodynamische Wechselwirkung zwischen jedem Kugelpaar des modellierten Teilchens ermittelt werden, woraus schließlich durch Superposition der einzelnen Beiträge der Mobilitätstensor sowie sämtliche Diffusions- und Kopplungskoeffizienten folgen. Zur Durchführung dieser Berechnungen steht beispielsweise das Programm HYDRO++ [78] von García de la Torre zur Verfügung. Um eine vollständige Übereinstimmung theoretischer und experimenteller Werte zu erhalten, muss die Wechselwirkung des Teilchens mit der Substratoberfläche in Betracht gezogen werden. Hierfür muss zusätzlich eine „no-slip“ Bedingung mit den Substratoberflächen für das Stokes'sche Flussfeld der einzelnen Kügelchen des Modells implementiert werden. Ein Vergleich theoretisch und experimentell erhaltener Werte ist in Tab. 3.1 dargestellt. Die Werte zeigen offensichtlich eine sehr gute Übereinstimmung.

Aus den theoretischen Berechnungen ergibt sich, wie bereits im vorherigen Abschnitt angemerkt, dass die Koeffizienten D_C^{\parallel} , D_C^{\perp} und D_{\parallel}^{\perp} um mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die anderen Konstanten, woraus sich die in Gl. 3.13 und 3.14 dargestellten Näherungen für R und ω ergeben. Diese Koeffizienten sind folglich für die Dynamik eines L-förmigen Teilchens in der Ebene vernachlässigbar. Da sie sehr klein sind, ist es nicht möglich, verlässliche Werte aus den experimentellen Kurzzeitkorrelationen zu ermitteln, weil zeitliche und räumliche Auflösungsgrenzen unterschritten werden. Deshalb werden an dieser Stelle keine Zahlenwerte für diese Konstanten angegeben.

3.5.5 Logarithmische Spirale

In einem nächsten Schritt sollen experimentelle und theoretisch ermittelte Trajektorien quantitativ miteinander verglichen werden. Eine Schwierigkeit ergibt sich aus der Tatsache, dass den Trajektorien stets die Brown'sche Bewegung überlagert ist. Um eine Vergleichbarkeit trotz dieser zusätzlichen stochastischen Beiträge zu ermöglichen, werden gemittelte Teilchenpositionen betrachtet. Hierzu wird die gesamte Trajektorie [Abb. 3.10 (a)] in kleine Segmente gleicher zeitlicher Länge Δt unterteilt, die in einen gemeinsamen Anfangspunkt verschoben und gedreht werden, sodass die anfänglichen Steigungen identisch sind [Abb. 3.10 (b)]. Anschließend wird für jeden Zeitschritt Δt die gemittelte Position der Segmente ermittelt. Es zeigt sich, dass die Punkte der gemittelten Trajektorie auf einer logarithmischen Spirale, der sog. *spira mirabilis* liegen [62]. Ein Beispiel für eine ideale *spira mirabilis* ist in Abb. 3.6 (c) gezeigt. Sie basiert auf Daten aus einer Langevin-Simulation eines Kreisschwimmers unter Berücksichtigung der Brown'schen Bewegung. Der modellierte Schwimmer hat die Form eines infinitesimal dünnen Stäbchens, auf welches eine Kraft F und ein Drehmoment M wirkt. Analoge experimentelle und

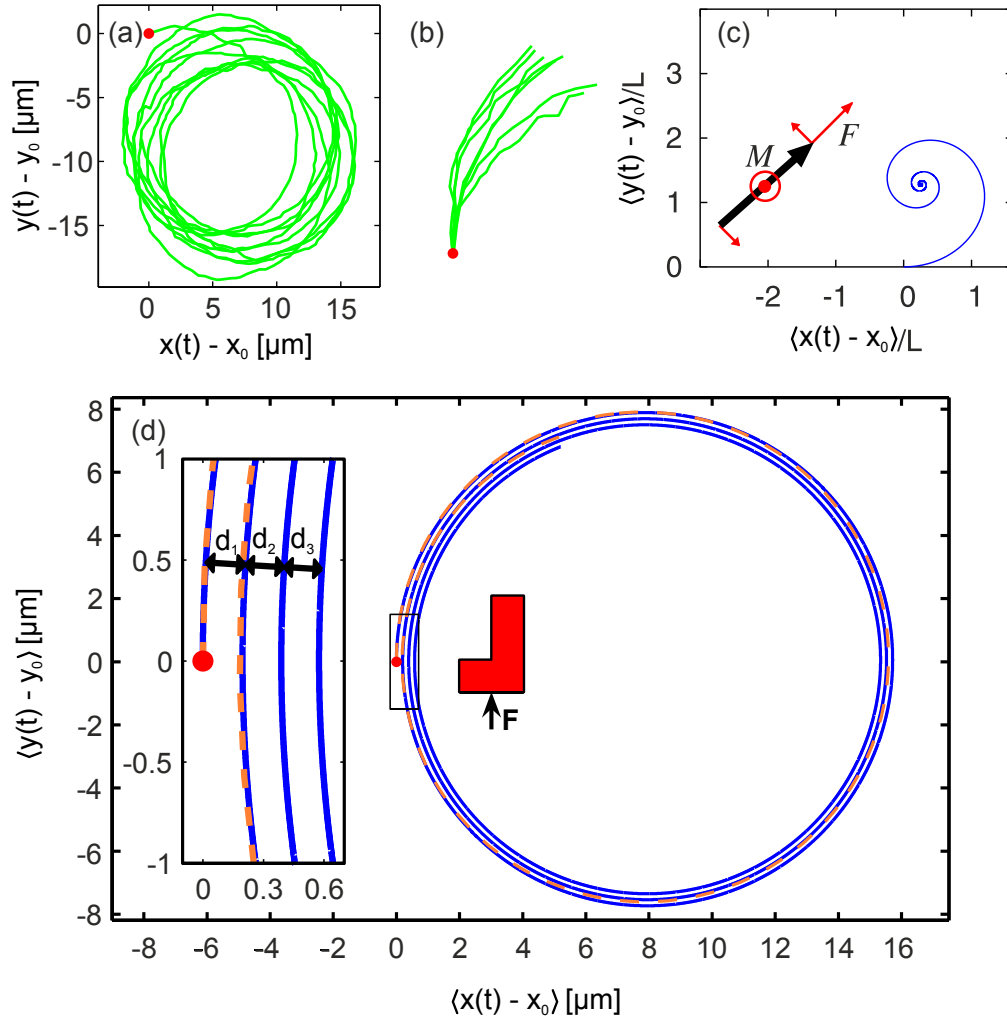


Abb. 3.10: (a) Experimentelle Trajektorie, welche zur quantitativen Berechnung der zeitlich gemittelten Position in (d) verwendet wurde. Der Startpunkt ist rot gekennzeichnet. (b) Schematische Skizze zur Berechnung der gemittelten Position (siehe Text). (c) Theoretisch erhaltene zeitlich gemittelte Position eines infinitesimal dünnen Stäbchens der Länge L , das eine Kreisbewegung durchführt. Auf das Stäbchen wirkt die Kraft F sowie das Drehmoment M . [62] (d) Zeitlich gemittelte Position eines L-förmigen Teilchens. Die gestrichelte Kurve basiert auf experimentellen Daten, während die durchgezogene Linie die theoretische Vorhersage zeigt. Innenteil: Abstände d_i zwischen verschiedenen Umläufen der Spirale. [71]

theoretische Daten für einen L-förmigen Schwimmer sind in 3.10 (d) gezeigt (gestrichelte und durchgezogene Linien). Die aus dem theoretischen Modell erhaltene *spira mirabilis* ist in Polarkoordinaten durch folgende Funktion gegeben:

$$r(\phi) = \beta F \sqrt{\frac{D_{\perp}^2}{D_R^2 + \omega^2}} \exp\left(-\frac{D_R}{\omega}(\phi - \phi_0)\right). \quad (3.15)$$

Zum qualitativen Verständnis der *spira mirabilis* und zu Erklärung weshalb sie aus den gemittelten Trajektorien eines aktiven Brown'schen Kreisschwimmers entsteht, untersuchen wir zwei Extremfälle. Auf sehr kurzen Zeitskalen ist die Bewegung des Schwimmers nahezu deterministisch: betrachtet man die Trajektorien aus Abb. 3.10 (b) nahe des Startpunkts, erkennt man, dass sich die unterschiedlichen Segmente nahezu perfekt überlappen. Je weiter man sich allerdings vom gemeinsamen Startpunkt entfernt, desto größer wird der Einfluss des Brown'schen Rauschens, weshalb einzelne Segmente mit zunehmender zeitlicher Länge immer schlechter aufeinander liegen. Dies führt zu abnehmenden Abständen d_i zwischen aufeinanderfolgenden Umläufen mit $d_i/d_{i+1} = \exp(2\pi D_R/|\omega|)$, was im Innenteil von Abb. 3.10 (d) gezeigt ist. Für $t \rightarrow \infty$ dominiert die Brown'sche Bewegung. Da deren Schwerpunkt erhalten ist, konvergiert die gemittelte Trajektorie gegen einen einzigen Punkt. Aufgrund mangelnder Statistik kann dies für den experimentellen Fall [Abb. 3.10 (d)] nicht beobachtet werden, während es für die Simulation in Abb. 3.10 (c) klar erkennbar ist.

3.6 Zusammenfassung

Während die bisherigen Untersuchungen von künstlichen aktiven Brown'schen Schwimmern hauptsächlich mit Objekten sphärischer oder ellipsoidischer Symmetrie durchgeführt wurden, konnte in diesem Kapitel demonstriert werden, wie sich eine Variation der geometrischen Form eines Schwimmers auf seine Bewegungscharakteristik auswirkt. Durch den Antrieb sowie viskose Reibungskräfte mit der umgebenden Flüssigkeit entsteht bei der Bewegung ein geschwindigkeitsabhängiges Drehmoment, weshalb der Schwimmer eine kreisförmige Trajektorie mit konstantem Radius beschreibt. Der Kreisradius selbst hängt nur von den geometrischen Eigenschaften des Teilchens und seines Antriebs ab. Diese experimentellen Beobachtungen stimmen gut mit dem eingeführten theoretischen Modell basierend auf zwei gekoppelten Langevin-Gleichungen überein. Eine weitere interessante Fragestellung stellt die Wechselwirkung von asymmetrischen Schwimmern mit einer Wand dar, da dies Aufschluss darüber geben könnte, wie sich Bakterien oder Blutzellen verhalten, wenn sie sich durch enge Kanäle bewegen. Es konnte gezeigt werden, dass das Drehmoment eines asymmetrischen Schwimmers in Abhängigkeit des Auftreffwinkels entweder zu einer stabilen Gleitbewegung entlang der Wand oder zu einer Reflexion führt.

4 Gravitaxis asymmetrischer Mikroschwimmer

Gravitaxis bezeichnet eine aktive Bewegung von Zellen in Richtung oder entgegen des Gravitationsfelds und ist für zahlreiche biologische Organismen überlebenswichtig. Photosynthetische Zellen wie z. B. *Euglena gracilis* nutzen diesen Effekt, dessen Ursachen seit seiner Entdeckung vor mehr als 100 Jahren noch heute kontrovers diskutiert werden, gezielt zur Steuerung ihrer photosynthetischen Aktivität. Eine erhebliche Schwierigkeit bei Untersuchungen an biologischen Systeme ist das häufige Auftreten von mehreren Mechanismen in Kombination, was es schwierig macht, einzelne Beiträge isoliert voneinander zu studieren. Viele Zellen besitzen beispielsweise sowohl eine asymmetrische Form als auch eine inhomogene Massenverteilung, was beides zur *Gravitaxis* beiträgt. Zur Untersuchung der relevanten Mechanismen werden daher im Folgenden künstliche Mikroschwimmer eingesetzt, deren Eigenschaften wie geometrische Form, Massendichte sowie Richtung und Stärke der Antriebskraft im Experiment genau festgelegt werden können. Hiermit kann gezeigt werden, dass Formasymmetrie eines Teilchens ausreicht, um eine gravitaktische Bewegung zu erzeugen.

4.1 Gravitaxis in biologischen Systemen

Der Begriff *Taxis* bezeichnet allgemein in der Biologie eine gezielte Bewegung von Pflanzen oder Tieren in Richtung einer Reizquelle (positive T.) oder von ihr weg (negative T.) [79]. Unter positiver bzw. negativer *Gravitaxis* versteht man dem entsprechend eine aktive Bewegung von Organismen in Richtung oder entgegen des Gravitationsfelds. Einer der bekanntesten Vertreter für einen natürlichen Schwimmer, welcher negative *Gravitaxis* zeigt, ist das bereits in Abschnitt 1.3 beschriebene Pantoffeltierchen *Paramecium* [21]. Weitere Beispiele für gravitaktische Organismen sind *Chlamydomonas*, *Euglena gracilis* und *Loxodes striatus* [27, 25, 80] [Abb. 4.1 (a)]. Negative *Gravitaxis* ermöglicht Mikroorganismen durch gezieltes entgegenwirken der Sedimentation ihre vertikale Position innerhalb einer Flüssigkeit zu bestimmen, obwohl sie eine höhere Dichte als das umgebende Medium selbst besitzen. Dies hat beispielsweise für photosynthetische Organismen wie *Euglena gracilis* eine wichtige Bedeutung, weil sie abhängig von ihrer Tiefe innerhalb eines Gewässers unterschiedlich hohen Intensitäten von Sonnenlicht ausgesetzt sind [6]. Weiterhin gibt es zahlreiche andere Parameter wie z. B. der Sauerstoffgehalt oder die Konzentration bestimmter Nährstoffe, welche einen vertikalen Gradienten aufweisen könnten und somit das gravitaktische Verhalten nicht photosynthetischer Organismen erklären könnten. Wesentlich für das Zustandekommen dieses Effekts ist ein Mechanismus, welcher den Schwimmer mit seinem Antrieb in eine bestimmte Richtung relativ zum Gravitationsvektor ausrichtet. In Abb. 4.1 (b) sind beispielhaft zwei Kreishistogramme des Winkels

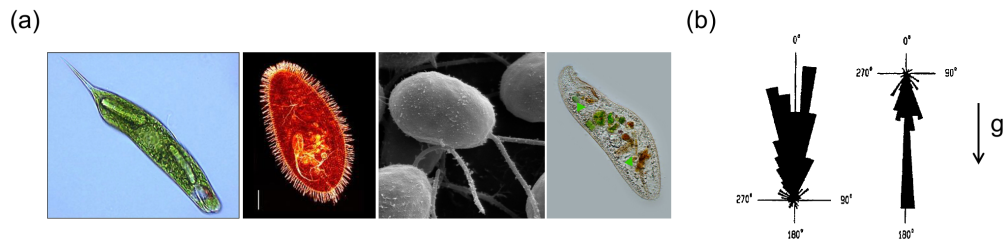


Abb. 4.1: (a) Beispiele für biologische Schwimmer, welche ein gravitaktisches Verhalten zeigen: *Euglena gracilis*, *Paramecium*, *Chlamydomonas* (alle negative G.) und *Loxodes striatus* (positive G.). [81, 82, 83] (b) Kreishistogramme der räumlichen Ausrichtung relativ zum Gravitationsvektor \mathbf{g} für *Paramecium biaurelia* (links) und *Loxodes striatus* (rechts). [80]

zwischen der Symmetrieachse eines Schwimmers und dem Gravitationsvektor \mathbf{g} dargestellt. Für den Fall negativer *Gravitaxis* ist der Antrieb des Schwimmers antiparallel zu \mathbf{g} ausgerichtet, weshalb sich dieser nach oben bewegt. Bei positiver *Gravitaxis* ist die Situation genau umgekehrt, der Antrieb des Schwimmers zeigt in Richtung des Gravitationsfelds und er bewegt sich nach unten. Die hierfür ursächlichen Mechanismen werden seit mehreren Jahrzehnten kontrovers diskutiert und sind Gegenstand aktueller Forschung. Eine grundsätzliche Unterscheidung wird hierbei zwischen aktiven *physiologischen* und passiven *physikalischen Mechanismen* vorgenommen, welche im Folgenden näher diskutiert werden sollen.

4.2 Hypothesen negativer Gravitaxis

4.2.1 Physiologische Mechanismen

Seit Ende des 19. Jahrhunderts werden in der Literatur *physiologische* Ursachen als Erklärung für das Phänomen *Gravitaxis* diskutiert [84]. Diese Hypothesen gehen davon aus, dass eine Zelle durch bestimmte Mechanismen ihre Ausrichtung relativ zum Gravitationsfeld detektieren kann und mit dieser Information mittels bestimmter chemischer Signale die Motorik des Teilchens aktiv gesteuert wird. Eine erste Annahme beruhte beispielsweise auf der Wahrnehmung hydrostatischer Druckunterschiede entlang der Zelle innerhalb einer Flüssigkeit (Jensen, 1893). Weiterhin wurde eine Hypothese formuliert, nachdem die Zelle immer in Richtung des größten Widerstands, folglich senkrecht nach oben schwimmt, um ihren Energieverbrauch zu maximieren (Davenport, 1897). Beide Thesen konnten allerdings durch geeignete Gegenexperimente widerlegt werden, in welchen gezeigt wurde, dass negative *Gravitaxis* bei den entsprechenden Zellen sowohl innerhalb eines hyperdichten¹ Mediums als auch bei invertierten hydrostatischen Druckgradienten erhalten bleibt [84]. In einer weiteren Hypothese für *Paramecium* werden Teile der Zelle, welche eine höhere Dichte als der Rest aufweisen, als Statolith angesehen [85]. Statolithen sind kleine Körnchen, welche in Lage- und Gleichgewichtsorganen vieler Lebewesen vorkommen und durch ihre träge Masse dem Organismus ermöglichen, Informationen über Beschleunigungen sowie die Richtung der Schwerkraft zu erhalten.

¹Das Medium besitzt eine größere Dichte als die Zelle selbst.

In neueren Untersuchungen von *Paramecium* und *Euglena gracilis* wird allerdings von der Existenz mechanisch empfindlicher Kanäle an der Zellwand ausgegangen, welche die Bewegung des Teilchens beeinflussen können [80], siehe Abb. 4.2. Am unteren Ende der Zelle befinden sich vorwiegend K^+ -Kanäle, während sich am oberen Ende hauptsächlich Ca^{2+} -Kanäle befinden. Bewegt sich die Zelle nun z. B. nach unten, führt dies aufgrund der Reibungskraft der Flüssigkeit zu einer selektiven Stimulation der K^+ -Kanäle. Es wird davon ausgegangen, dass hierdurch aufgrund ausgesendeter chemischer Signale innerhalb der Zelle Richtung und Frequenz der Flagellen- oder Cilienbewegung beeinflusst werden kann. Dies konnte durch Kontrollexperimente mit chemischen Substanzen, welche die Signalübertragung innerhalb der Zelle hemmen, für *Euglena gracilis* nachgewiesen werden [86, 25].

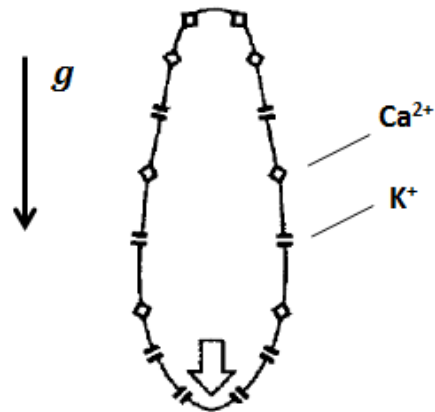


Abb. 4.2: Schematische Abbildung zur Erklärung eines elektrophysiologischen Sensors der Bewegungsrichtung für *Paramecium* und *Euglena gracilis* (siehe Text). [80]

Trotz zahlreicher wissenschaftlicher Arbeiten, welche auf das Vorhandensein eines physiologischen Gravitationssensors schließen lassen, gibt es Fälle bei denen die *Gravitaxis* hiermit nicht erklärt werden kann. Außerdem ist nicht vollständig geklärt, ob und in wie weit rein physikalische Mechanismen zur *Gravitaxis* zusätzlich beitragen. Beispielsweise zeigen ältere Zellkulturen von *Euglena gracilis* eine zügige Ausrichtung relativ zum Gravitationsfeld sowie ein gravitaktisches Schwimmverhalten, obwohl die Funktionsfähigkeit des physiologischen Gravitationssensors hier nicht mehr gegeben ist [8]. Weiterhin konnte bei anderen aktuellen Untersuchungen für *Chlamydomonas* [27] und *Paramecium* [21] kein physiologischer Mechanismus nachgewiesen werden.

4.2.2 Physikalische Mechanismen

4.2.2.1 Der Bojenefekt

Um *Gravitaxis* zu ermöglichen, werden Mechanismen benötigt, welche ein Objekt in einer hinreichend stabilen Lage relativ zum Gravitationsfeld halten können. Ein einfacher passiver physikalischer Mechanismus, welcher diese Funktion erfüllt, ist der sog. *Bojenefekt* (engl. *bottom heaviness*). Dieser setzt voraus, dass ein Objekt, ähnlich wie eine Boje, aufgrund einer inhomogenen Massenverteilung an einem Ende schwerer ist als am anderen [Abb. 4.3]. Dies führt zu einer Verschiebung des Schwerpunkts S gegenüber des geometrischen Mittelpunkts um den Vektor \mathbf{l} und damit zu einem Drehmoment

$$\mathbf{M} = \mathbf{l} \times m\mathbf{g}, \quad (4.1)$$

welches das Objekt stets mit seinem schweren Ende nach unten ausrichtet. Da dieser Rückstelleffekt ausschließlich aus der inhomogenen Massenverteilung des Objekts folgt, funktioniert er unabhängig davon, ob das Teilchen in einer Flüssigkeit lediglich sedimentiert oder durch einen zusätzlichen Mechanismus angetrieben wird. Zeigt die Antriebs-

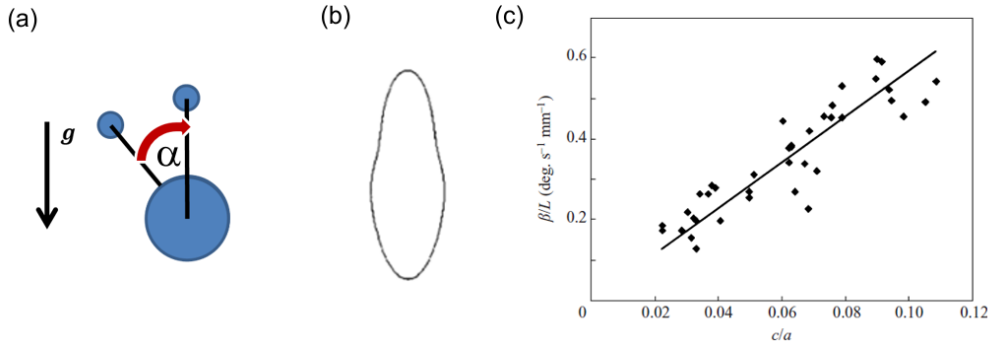


Abb. 4.4: (a) Schematisches Modell der Sedimentation einer Hantel bestehend aus zwei Kugeln mit unterschiedlichen Radien r_1 und r_2 und identischer Massendichte. Wegen $v_s \propto r^2$ sedimentiert die große Kugel schneller und die Hantel wird mit der großen Kugel nach unten ausgerichtet, sodass $\alpha = 0^\circ$ ist. (b) Modell zur Annäherung eines asymmetrischen Schwimmers mit $c/a = 0,08$ und $b/a = 0,325$ (siehe Text). (c) Normierte maximale Orientierungsrate β/L bei Sedimentation asymmetrischer Objekte nach Gl. 4.6 in Abhängigkeit von c/a (siehe Text). [31]

kraft bezogen auf das Teilchen senkrecht nach oben, lässt sich so sehr einfach eine negativ gravitaktische Bewegung erzeugen (siehe Abschnitt 4.3).

Die Existenz des *Bojeneffekts* in der Natur konnte bereits anhand zahlreicher biologischer Systeme nachgewiesen werden. Dieser Effekt ist beispielsweise essentiell für die Bildung dünner Schichten *Phytoplanktons* in den Küstenbereichen von Ozeanen, welche dort eine große Bedeutung für das Ökosystem haben [28, 29]. Weiterhin konnte das negativ gravitaktische Verhalten von *Pluteus larvae* und *Chlamydomonas* zumindest teilweise auf seine inhomogene Massenverteilung zurückgeführt werden [27, 30].

4.2.2.2 Formasymmetrie

Bestimmte Zellen, wie z. B. *Paramecium* oder *Gastrula larvae* zeigen negative *Gravitaxis*, obwohl ihre Massendichte nahezu konstant ist und somit der Beitrag des *Bojeneffekts* vernachlässigt werden kann [21, 30]. Ursächlich ist hier die geometrische Asymmetrie der Zellen, welche ebenfalls einen effektiven Rückstellmechanismus bei einer Bewegung innerhalb des Gravitationsfelds verursachen kann. Dieser Mechanismus wurde 2002 von Roberts und Deacon sowohl analytisch als auch experimentell untersucht [31]. Zur experimentellen Unterscheidung des *Bojeneffekts* von der Formasymmetrie eines Teilchens als Ursache für eine Ausrichtung im Gravitationsfeld betrachtet man die Orientierung unterschiedlicher Zellen in einem Medium, das eine

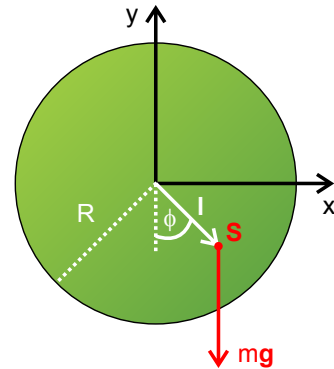


Abb. 4.3: Sphärisches Teilchen mit Radius R und inhomogener Massenverteilung, welches um den Winkel ϕ gegen den Gravitationsvektor \mathbf{g} verkippt ist. Der Vektor \mathbf{l} zeigt vom geometrischen Mittelpunkt des Teilchens zum Schwerpunkt \mathbf{S} . Durch die Gravitationskraft auf \mathbf{S} entsteht ein Drehmoment $\mathbf{M} = \mathbf{l} \times m\mathbf{g}$.

höhere oder geringere Dichte als die Zelle selbst aufweist. Im Fall des *Bojeneffekts* ist die Ausrichtung des Teilchens unabhängig davon, ob es in einem hyper- bzw. hypodichten Medium nach oben oder nach unten sedimentiert. Ist die Formasymmetrie der dominierende Ausrichtungsmechanismus, beobachtet man für diese Zellen je nach Sedimentation nach oben oder unten eine Invertierung der Ausrichtung um 180° .

Die Sedimentationscharakteristik asymmetrischer Objekte lässt sich auf das 1973 von Happel und Brenner eingeführte Hantelmodell zurückführen [31, 37]. In diesem Modell wird zunächst die Sedimentationsgeschwindigkeit einer aus zwei Kugeln unterschiedlicher Radien r_1 und r_2 bestehenden Hantel untersucht [Abb. 4.4 (a)]. Beiden Kugeln besitzen die identische Massendichte ρ . Nimmt man eine starre Verbindung der Kugeln an und vernachlässigt ihre gegenseitigen hydrodynamischen Wechselwirkungen, erhält man aus der Annahme eines Kräftegleichgewichts zwischen Auftriebskraft und viskoser Reibungskraft die Sedimentationsgeschwindigkeit v_s einer Kugel. Für das Kräftegleichgewicht gilt

$$4\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta r v_s, \quad (4.2)$$

wobei ρ_0 die Dichte des Mediums angibt. Hieraus erhält man durch Umstellen

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0)g}{\eta} r^2. \quad (4.3)$$

Offensichtlich skaliert die Sedimentationsgeschwindigkeit mit $v_s \propto r^2$. Falls die Hantel zu Beginn ihres Sedimentationsprozesses um einen bestimmten Winkel relativ zu ihrer Verbindungsachse gegenüber des Gravitationsvektors verkippt ist, sorgt die schnellere Sedimentation der großen Kugel zu einer stabilen Ausrichtung der Verbindungsachse parallel zu \mathbf{g} , mit der großen Kugel nach unten [Abb. 4.4 (a)]. Die Sedimentationsgeschwindigkeit der ganzen Hantel hängt von ihrer Orientierung relativ zu \mathbf{g} ab. Bei vertikaler Ausrichtung der Verbindungsachse erhält man

$$v_s^{\parallel} = \frac{2}{9} \frac{(\rho - \rho_0)g}{\eta} \left(\frac{r_1^3 + r_2^3}{r_1 + r_2} \right). \quad (4.4)$$

Dieser Sachverhalt kann auf beliebig geformte Objekte verallgemeinert werden:

$$v_s^\alpha = \frac{(\rho - \rho_0)g}{\eta} L^2 F_\alpha. \quad (4.5)$$

In dieser Gleichung ist F_α ein dimensionsloser Formfaktor, welcher nur von der Geometrie des Objekts abhängt, jedoch nicht von seiner Länge L . Weiterhin hängt F_α vom Winkel α der Symmetrieachse des Objekts relativ zu \mathbf{g} ab. Für die oben diskutierte senkrecht nach unten sedimentierende Hantel ist $F_\alpha = F_{\parallel} = (e^3 + f^3)/(e + f)$ mit $e = r_1/L$ und $f = r_2/L$. Falls die Hantel horizontal sedimentiert, gilt hingegen $F_\alpha = F_{\perp} = (e^2 + f^2)$. Allerdings stellt dies, wie bereits diskutiert, keinen stabilen Sedimentationszustand dar, da sich die Hantel für $t \rightarrow \infty$ immer parallel zu \mathbf{g} ausrichtet. Für die Dynamik des Winkels α zwischen der Verbindungsachse der Hantel und \mathbf{g} gilt

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\beta \sin(\alpha), \quad (4.6)$$

mit der maximalen Orientierungsrate β , welche für den Fall horizontaler Ausrichtung ($\alpha = \pi/2$) erreicht wird. Man erhält das analytische Ergebnis

$$\beta = \frac{(\rho - \rho_0)g}{\eta} L F_\alpha. \quad (4.7)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann F_α auch sehr einfach experimentell ermittelt werden. Denn es sei an dieser Stelle nochmals angemerkt, dass bei den zuvor angegebenen simplen analytischen Resultaten für die beiden Extremfälle F_\parallel und F_\perp hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den beiden Kugeln vernachlässigt wurden. Werden diese berücksichtigt, führt dies zu deutlich komplexeren Ausdrücken für F_α . Die Veröffentlichung von Happel und Brenner (1973) enthält eine vollständige analytische Lösung für F_\parallel und F_\perp unter Einbeziehung der Hydrodynamik für einen prolaten Sphäroiden, welche an dieser Stelle jedoch nicht diskutiert werden soll, für Details siehe [31, 37].

Roberts und Deacon näherten die Form einer Parameciumzelle [Abb. 1.7 (a)] durch einen Ellipsoiden an [Abb. 4.4 (b)], untersuchten seine Sedimentationscharakteristik experimentell und verglichen diese mit den analytischen Ergebnissen von Happel und Brenner. Hierzu wurde die Sedimentation mechanisch angefertigter Aluminiummodelle untersucht. Das zweidimensionale Profil dieser Objekte ist in Polarkoordinaten durch

$$r(\theta) = \frac{ab}{\sqrt{a^2 \sin^2(\theta) + b^2 \cos^2(\theta)}} + c \cos(\theta) \quad (4.8)$$

gegeben. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt eine symmetrische Ellipse mit den Halbachsen a und b . Die Asymmetrie zwischen Vorder- und Rückseite erhält das Objekt mit Länge $L = 2a$ durch den zusätzlichen rechten Term, wobei c den Grad der Asymmetrie angibt. Abb. 4.4 (b) zeigt ein Beispiel für $c/a = 0,08$ und $b/a = 0,325$. In Abb. 4.4 (c) ist die normierte Orientierungsrate β/L in Abhängigkeit des Grades der Asymmetrie c/a dargestellt. Größere Werte für c/a führen offensichtlich zu einer schnelleren vertikalen Ausrichtung mit dem breiten Ende nach unten. Es liegt eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten (quadratische Punkte) sowie dem theoretischen Modell (durchgezogene Linie) vor.

Diese Experimente zeigen, dass die Asymmetrie von Vorder- und Rückseite eines Ellipsoiden eine vertikale Ausrichtung während seiner Sedimentation zur Folge hat und daher diese Eigenschaft eine bedeutende Rolle für die *Gravitaxis* spielen könnte. Allerdings wurden hier nur Untersuchungen an rein passiven Teilchen vorgenommen, welche keinen Antriebsmechanismus besitzen. Daher ist nach wie vor nicht geklärt, wie sich ein zusätzlicher Antrieb auf solche Zellen auswirken würde. Eine Bewegung nach oben hätte naiv betrachtet eine Umkehr des Flussfelds zur Folge und müsste demnach analog zu einer Sedimentation nach oben innerhalb eines hyperdichten Mediums zu einer Rotation der Zelle um 180° führen.

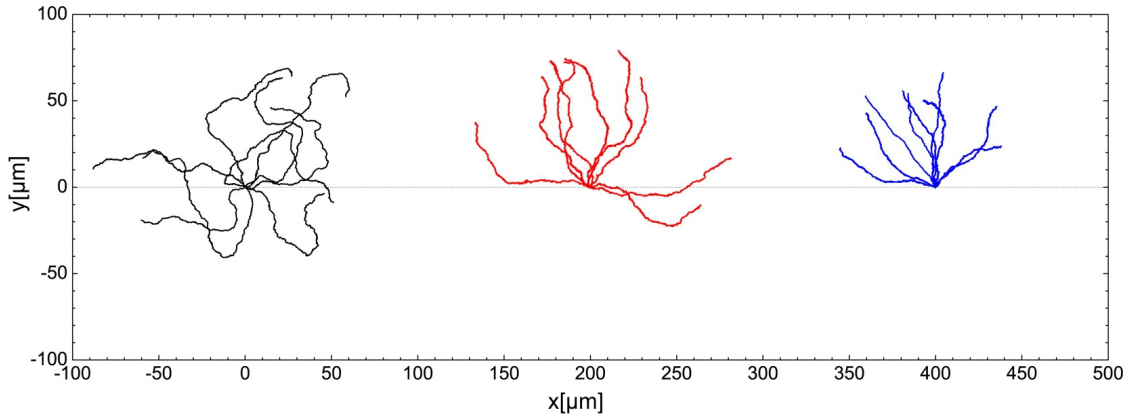


Abb. 4.5: 2D-Trajektorien für sphärische Janusteilchen in H_2O_2 -Lösung (10% Massenanteil) mit unterschiedlichen Radien $R = 0,95 \mu\text{m}$ (schwarz), $R = 1,55 \mu\text{m}$ (rot) und $R = 2,40 \mu\text{m}$ (blau). Die Gravitationskraft zeigt in negative y -Richtung. [88]

4.3 Sphärische Mikroschwimmer mit inhomogener Massendichte

Die *Gravitaxis* sphärischer Janusteilchen mit einer inhomogenen Massenverteilung wurde bereits im Rahmen theoretischer [87] und experimenteller [88] Arbeiten studiert. Campbell und Ebbens untersuchten die Bewegung von sphärischen Janusteilchen mit einer Platinkappe, die sich in einer H_2O_2 -Lösung befinden und basierend auf der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Redoxreaktion des Wasserstoffperoxids eine elektrophoretische Bewegung ausführen. In Abb. 4.5 sind typische Trajektorien von sphärischen Janusteilchen unterschiedlicher Größen im Gravitationsfeld dargestellt. Offensichtlich zeigen diese Schwimmer negative *Gravitaxis*, welche insbesondere für die Teilchen mit größeren Radien stärker ausgeprägt ist. Ursächlich für diesen Effekt ist die inhomogene Massendichte des Teilchens, welches aus einer Polystyrolkugel mit einer ca. 10 nm dicken Platinkappe aufgebaut ist. Aufgrund des Dichteunterschieds von Platin ($\rho_{\text{Pt}} = 21,45 \text{ g/cm}^3$) und Polystyrol ($\rho_{\text{Ps}} = 1,05 \text{ g/cm}^3$) entsteht analog zu den Ausführungen in Abschnitt 4.2.2.1 ein zusätzliches Drehmoment, welches das Teilchen mit dem schweren Ende nach unten ausrichtet. Da die Antriebskraft der Metallkappe entgegengerichtet ist, schwimmt das Teilchen nach oben.

Ist die Platinkappe bzw. der Schwerpunkt des Teilchens um einen bestimmten Winkel ϕ gegenüber des Gravitationsvektors \mathbf{g} verkippt (siehe Abb. 4.3), liefert dies einen zusätzlichen Beitrag E_{grav} zur potentiellen Energie des Objekts:

$$E_{\text{grav}}(\phi) = m_k l g (1 - \cos(\phi)), \quad (4.9)$$

wobei m_k die Masse der Platinkappe, l der Abstand zwischen Kugelmittelpunkt und Schwerpunkt sowie $g = |\mathbf{g}|$ ist. Hieraus folgt für den Boltzmann-Faktor

$$p(\phi) = \exp(-E_{\text{grav}}(\phi)/k_B T) \quad (4.10)$$

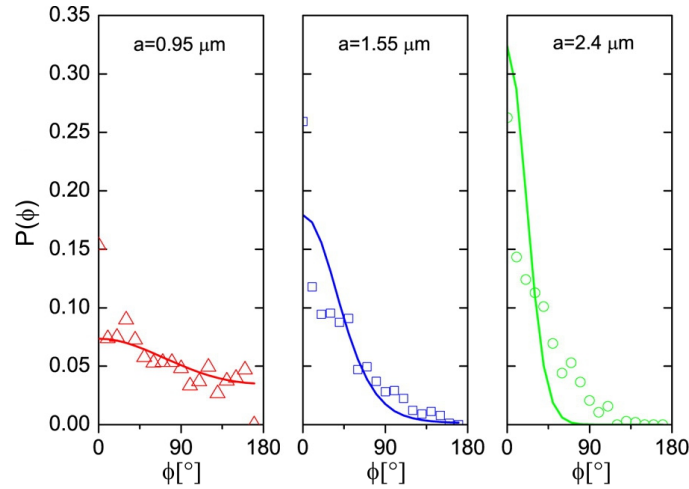


Abb. 4.6: Normierte Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(\phi)$ für unterschiedliche Teilchenradien. Die offenen Symbole zeigen experimentelle Daten, während die durchgezogene Linie das zugehörige theoretische Modell auf Basis der Boltzmann-Verteilung repräsentiert. [88]

bzw. für die normierte Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Auftreten eines Winkels ϕ

$$P(\phi) = \frac{p(\phi)}{\sum_{\phi} p(\phi)}. \quad (4.11)$$

Abb. 4.6 zeigt einen Vergleich von experimentell und theoretisch ermittelten Daten für $P(\phi)$. Die theoretischen Werte basieren auf der Boltzmann-Verteilung, wobei die hierfür erforderliche Masse der Platinkappe m_k durch Sedimentationsexperimente ermittelt wurde. Insbesondere für kleinere Teilchenradien ergibt sich eine gute Übereinstimmung der experimentellen Datenpunkte mit dem theoretischen Modell.

Wie man anhand von Abb. 4.6 erkennen kann, ist die Orientierungspolarisation der Januspartikel mit größerem Radius deutlich stärker ausgeprägt. Dies ist damit zu begründen, dass bei kleineren Radien der Energiebeitrag E_{grav} im Verhältnis zu $k_B T$ geringer ist. Der Einfluss des *Bojeneffekts* ist folglich für Teilchen mit größeren Radien stärker, weshalb die negative *Gravitaxis* für große Teilchen deutlich stabiler ist als für kleine.

4.4 Asymmetrische Mikroschwimmer mit homogener Massendichte

4.4.1 Passive Sedimentation

Im Gegensatz zu den vorherigen experimentellen Untersuchungen sollen nun die Eigenschaften von geometrisch asymmetrischen Mikroschwimmern mit homogener Massendichte innerhalb eines Gravitationsfelds untersucht werden. Hierzu werden L-förmige Schwimmer in Wasser-Lutidin verwendet, deren Herstellung und experimentelle Anwendung bereits in Kapitel 3 beschrieben wurde [Abb. 4.7 (a)]. Zur Untersuchung der Teilchen bei Anwesenheit der Gravitationskraft wird der gesamte Versuchsaufbau, d. h. das Mikroskop inklusive der Probenzelle um einen Winkel γ zur Horizontalen verkippt [Abb. 4.7

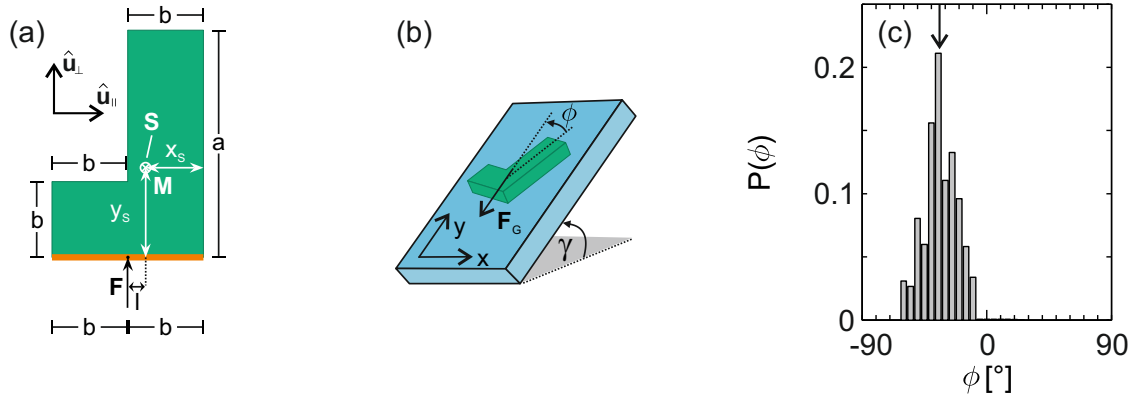


Abb. 4.7: (a) Schematische Skizze eines idealen L-förmigen Teilchens mit einer dünnen Goldkappe an der Unterkante (orangene Linie) sowie den Kantenlängen $a = 9 \mu\text{m}$ und $b = 3 \mu\text{m}$. Die Koordinaten des Schwerpunkts S sind $x_S = -2,25 \mu\text{m}$ und $y_S = 3,75 \mu\text{m}$ (unter Vernachlässigung der Goldkappe und dem Ursprung des Koordinatensystems in der unteren rechten Ecke). Der Bewegungsmechanismus führt zu einer effektiven Antriebskraft F und aufgrund des effektiven Hebelarms l zu einem effektiven Drehmoment M . \hat{u}_{\parallel} und \hat{u}_{\perp} sind die Einheitsvektoren des körperfesten Koordinatensystems des Teilchens. (b) Skizze eines unter dem Winkel ϕ sedimentierenden L-förmigen Teilchens innerhalb einer Probenzelle, welche um den Winkel γ zur Horizontalen verkippt ist. Auf den Schwerpunkt des Teilchens wirkt die Gravitationskraft F_G . (c) Experimentell ermittelte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\phi)$ für $\gamma = 10,67^\circ$. Das Maximum der Verteilung liegt bei $\phi = -34^\circ$. [74]

(b)] und anschließend die passive Sedimentation der Schwimmer bei ausgeschaltetem Antriebsmechanismus untersucht. Wie erwartet bewegt sich das Teilchen geradlinig nach unten, da auf den Schwerpunkt S die Gewichtskraft $F_G = mg \cos(\gamma)$ wirkt, siehe Trajektorie (1) in Abb. 4.8. Die L-förmigen Teilchen sind während der Sedimentation immer mit ihrem kurzen Arm nach unten ausgerichtet, was leicht einsichtig ist, wenn man die hier vorliegende Situation mit den Untersuchungen in Abschnitt 4.2.2.2 vergleicht. Diese haben gezeigt, dass die Sedimentation asymmetrischer Objekte immer mit dem breiten Ende nach unten erfolgt, was offensichtlich auch auf die L-förmigen Teilchen zutrifft. Eine weitere wichtige Beobachtung ist die Verkipfung der Symmetrieachse des langen Arms um einen charakteristischen Winkel ϕ gegenüber F_G [Abb. 4.7 (b)]. In Abb. 4.7 (c) ist die experimentell ermittelte Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(\phi)$ für das Auftreten eines bestimmten Winkels ϕ dargestellt. Offensichtlich liegt ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei $\phi = -34^\circ$ vor. Ursächlich hierfür ist die asymmetrische Form des L-förmigen Teilchens, welches bei einer Sedimentation unter diesem Winkel seine viskose Reibung mit der Flüssigkeit minimiert. Auffällig ist in diesem Zusammenhang die verhältnismäßig große Halbwertsbreite der Verteilung, welche bei den vorliegenden Messungen nicht ausschließlich auf Brown'sche Rotationsdiffusion zurückzuführen ist. Die Experimente zeigen das Vorhandensein einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen Substrat und Teilchen. Durch Rauheiten der Oberflächen kommt es gelegentlich zu „pinning“-Effekten, d. h. das Teilchen haftet kurzzeitig an einer bestimmten Stelle am Substrat, was zu einer leichten Drehung führt, bis es sich schließlich wieder löst. Diese „pinning-depinning“-Vorgänge führen zu einer deutlichen Verbreiterung der in Abb. 4.7 (c) gezeigten Wahrscheinlichkeitsverteilung.

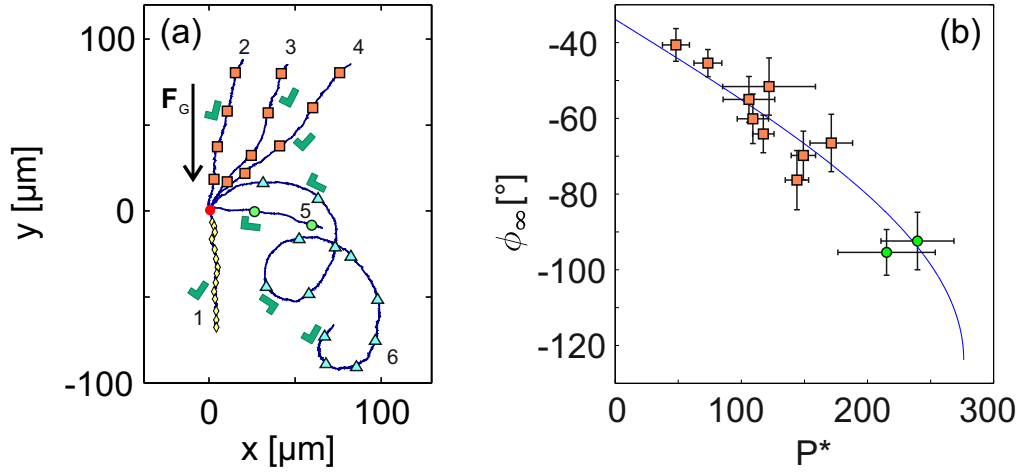


Abb. 4.8: (a) Experimentelle Trajektorien L-förmiger Teilchen für $\gamma = 10,67^\circ$ bei ansteigenden Lichtintensitäten: (1) $I = 0$, (2 - 5) $0,6 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2 < I < 4,8 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$, (6) $I > 4,8 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Der Anfangspunkt aller Trajektorien liegt im Ursprung (roter Punkt). Die Positionen des Teilchens nach je einer Minute sind durch folgende Symbole gekennzeichnet: gelbe Rauten (passive geradlinige Sedimentation nach unten), orangene Quadrate (aktive geradlinige Bewegung nach oben), grüne Kreise (aktive geradlinige Bewegung nach unten) und blaue Dreiecke (zykloidische Bewegung nach unten). Die Ausrichtungen der L-förmigen Teilchen in der Ebene sind durch die grünen Symbole angedeutet. (b) Langzeitorientierung ϕ_∞ L-förmiger Teilchen als Funktion der Antriebsstärke P^* für $\gamma = 10,67^\circ$. Die orangenen Quadrate und grünen Kreise stehen für die experimentellen Messwerte. Die durchgezogene Linie gibt die theoretische Vorhersage nach Gl. 4.17 an. [74]

Die theoretische Beschreibung der Sedimentation erfolgt durch die zugehörigen Langevin-Gleichungen

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}} &= \beta D_T \mathbf{F}_G + \mathbf{f}, \\ \dot{\phi} &= \beta \mathbf{D}_C \cdot \mathbf{F}_G + \tau,\end{aligned}\quad (4.12)$$

wobei die Notation völlig analog zu denjenigen in Abschnitt 3.5.1 ist. Vernachlässigt man die stochastischen Beiträge durch \mathbf{f} und τ , erhält man für die stabile Langzeitorientierung des Teilchens den Winkel

$$\phi_\infty \equiv \phi(t \rightarrow \infty) = -\arctan\left(\frac{D_C^\parallel}{D_C^\perp}\right), \quad (4.13)$$

welcher nur von dem Verhältnis der beiden Kopplungskoeffizienten D_C^\parallel und D_C^\perp abhängt. Somit ist es möglich, aus den durchgeführten Sedimentationsexperimenten einen Wert für D_C^\perp/D_C^\parallel zu ermitteln.

4.4.2 Bewegungsmuster bei aktiviertem Antrieb

Aktiviert man den Antriebsmechanismus des Teilchens durch Einschalten des Lasers, führt dieses in Abhängigkeit der Antriebskraft bzw. der Lichtintensität unterschiedliche Bewegungsmuster aus, welche in Abb. 4.8 beispielhaft dargestellt sind. Bei kleinen

Lichtintensitäten zeigen die Schwimmer negative *Gravitaxis* in Form einer geradlinigen Bewegung nach oben, welche der auf das Teilchen wirkenden Gewichtskraft entgegengerichtet ist. Allerdings ist der Schwimmer bzw. dessen Trajektorie gegenüber \mathbf{F}_G mit zunehmender Antriebskraft stärker verkippt, siehe Trajektorien (2) - (4) in Abb. 4.8 (a). Eine weitere Erhöhung der Antriebskraft führt zu einer nahezu horizontal verlaufenden Trajektorie mit einer kleinen Komponente nach unten (5). Überschreitet die Antriebskraft eine obere Schwelle, beobachtet man eine Bewegung nach unten rechts in Form einer gekrümmten Trajektorie (6), welche genauer betrachtet eine zyklische Form besitzt [89]. Eine Kurve dieses Typs wird durch einen festen Punkt eines Kreises beschrieben, welcher entlang einer geraden Linie rollt. Ist der Radius gleich desjenigen der Lauffläche, liegt eine gewöhnliche Zyklode vor. Falls dieser Radius jedoch größer ist, entsteht eine verlängerte Zyklode, deren Form den hier gezeigten Trajektorien sehr nahe kommt.

Zur Charakterisierung der Stärke des inneren Antriebs des Schwimmers wird im Folgenden die dimensionslose Größe $P^* = |\mathbf{F}| b \beta$ verwendet, wobei b eine charakteristische Länge des L-förmigen Teilchens ist [Abb. 4.7 (a)]. Hiermit erhält man für die Langevin-Gleichungen der L-förmigen Teilchen im Gravitationsfeld

$$\dot{\mathbf{r}} = (P^*/b)(D_T \hat{\mathbf{u}}_{\perp} + l \mathbf{D}_C) + \beta D_T \mathbf{F}_G + \mathbf{f}, \quad (4.14)$$

$$\dot{\phi} = (P^*/b)(l D_R + \mathbf{D}_C \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\perp}) + \beta \mathbf{D}_C \cdot \mathbf{F}_G + \tau. \quad (4.15)$$

Auch hier ist die Nomenklatur bzw. die Bedeutung der Variablen völlig analog zu der in Gl. 3.2 aus Abschnitt 3, wobei $F = |\mathbf{F}| = P^*/b\beta$ und $M = |\mathbf{M}| = Fl$ für eine effektive interne Antriebskraft in Richtung von $\hat{\mathbf{u}}_{\perp}$ bzw. ein effektives internes Drehmoment stehen. Die Antriebsstärke P^* kann experimentell durch Messung der Teilchengeschwindigkeit in x-Richtung ermittelt werden. Durch Umformen von Gl. 4.14 erhält man

$$P^* = b \frac{v_x - \beta F_G (D_{\parallel} - D_{\perp}) \sin(\phi) \cos(\phi)}{l D_C^{\parallel} \cos(\phi) - (D_{\perp} + l D_C^{\perp}) \sin(\phi)}. \quad (4.16)$$

Diese Gleichung stellt einen direkten Zusammenhang zwischen P^* und der experimentell gemessenen Schwerpunktschwindigkeit in x-Richtung her.

Die Langzeitorientierung ϕ_{∞} des Teilchens ist in Abhängigkeit der Antriebsstärke P^* in Abb. 4.8 (b) dargestellt, wobei die experimentellen Werte durch die geschlossenen Symbole veranschaulicht werden. Offensichtlich besteht näherungsweise ein linearer Zusammenhang zwischen P^* und ϕ_{∞} für $50 \leq P^* \leq 175$ (orangene Quadrate in Abb. 4.8 (b)). Dieser Wertebereich korrespondiert zu den in Abb. 4.8 (a) gezeigten Trajektorien (2) - (4). Für $P^* \geq 230$ ist die lange Achse des Teilchens um mehr als 90° gegenüber der y-Achse verkippt, weshalb dieses ab diesem Punkt eine geradlinige Bewegung nach unten ausführt (grüne Kreise in Abb. 4.8 (b)), was beispielsweise Trajektorie (5) in Abb. 4.8 (a) entspricht.

Diese experimentellen Resultate sind in qualitativer Übereinstimmung mit dem zuvor eingeführten Langevin-Modell. Dies kann man leicht erkennen, indem man den Winkelteil, Gl. 4.15, unter Vernachlässigung der Rauschterme betrachtet, welcher die Dynamik der Orientierung des Teilchens im Raum angibt. Der erste Term auf der rechten Seite von Gl. 4.15, $(P^*/b)(l D_R + \mathbf{D}_C \cdot \hat{\mathbf{u}}_{\perp})$, beschreibt das interne Drehmoment aufgrund des

Translationsdiffusionskoeffizienten	
D_{\perp} [$10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$]	8,1
D_{\parallel} [$10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$]	7,2
D_{\parallel}^{\perp} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	≈ 0
Rotationsdiffusionskoeffizient	
D_R [$10^{-4} \mu\text{m}^2/\text{s}$]	6,2
Kopplungskoeffizienten	
D_C^{\parallel} [$10^{-4} \mu\text{m}/\text{s}$]	5,7
D_C^{\perp} [$10^{-4} \mu\text{m}/\text{s}$]	3,8
Effektiver Hebelarm	
l [μm]	-0,75
Effektive Masse	
m [10^{-14}kg]	2,5

Tab. 4.1: Experimentell erhaltene Parameter der Koeffizienten für die Gl. 4.14 - 4.15. Beschreibung siehe Text. [74]

Eigenantriebs des Teilchens. Der zweite Term, $\beta \mathbf{D}_C \cdot \mathbf{F}_G$, ist das entgegenwirkende Drehmoment aufgrund der Gravitationskraft. Da \mathbf{D}_C im körperfesten Koordinatensystem des L-förmigen Teilchens definiert wurde, gilt $\mathbf{D}_C = \mathbf{D}_C(\phi)$, weshalb der Wert des Skalarprodukts $\mathbf{D}_C \cdot \mathbf{F}_G$ von der Orientierung des Teilchens im Raum abhängt. Bis zu einem bestimmten Wert von P^* kann das interne Drehmoment durch das externe kompensiert werden, was durch eine zunehmende Verkippung des Schwimmers realisiert wird [Abb. 4.8 (b)]. In diesem Fall liegt keine Nettodrehmoment vor und das Teilchen erreicht für lange Zeiten einen Zustand mit $\dot{\phi} = 0$. Für die Langzeitorientierung erhält man aus Gl. 4.15

$$\phi_{\infty} = -\arctan\left(\frac{D_C^{\perp}}{D_C^{\parallel}}\right) + \arcsin\left(-\frac{P^*}{\beta b F_G} \frac{D_C^{\perp} + l D_R}{\sqrt{D_C^{\parallel 2} + D_C^{\perp 2}}}\right), \quad (4.17)$$

mit $F_G = |\mathbf{F}_G|$. Dieser Zusammenhang für ϕ_{∞} entspricht einer Superposition aus passiver Sedimentation (siehe Gl. 4.13) und eines Korrekturterms aufgrund des Eigenantriebs des Schwimmers (rechte Seite von Gl. 4.17). Gl. 4.17 wurde unter Verwendung von D_C^{\parallel} als freier Parameter an die experimentellen Daten angepasst (blaue Linie in Abb. 4.8 (b)). Da aus den Sedimentationsexperimenten bereits $D_C^{\perp}/D_C^{\parallel}$ bekannt war, erhält man aus diesem Fit Werte für D_C^{\parallel} und D_C^{\perp} (siehe Tab. 4.1).

4.4.3 Dynamisches Zustandsdiagramm

Zur Anwendung des theoretischen Modells auf Basis der Langevin-Gleichungen 4.14 und 4.15 werden die in Tab. 4.1 gezeigten Werte verwendet, welche experimentell ermittelt wurden. Die Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten erhält man aus der Brown'schen Bewegung eines L-förmigen Teilchens mittels Kurzzeitkorrelationen (siehe Abschnitt 3.5.1). Die Kopplungskoeffizienten ergeben sich, wie oben beschrieben, aus dem Langzeitwinkel ϕ_{∞} für die Sedimentation des Teilchens sowie eines Fits von Gl.

4.17 an die experimentellen Daten in Abb. 4.8 (b). Der effektive Hebelarm lässt sich aus dem durchschnittlichen Kreisradius R_k des entsprechenden L-förmigen Schwimmers ohne Gravitation ($\gamma = 0^\circ$) unter Verwendung von Gl. 3.13 ermitteln. Die effektive Masse m des Schwimmers unter Berücksichtigung des Auftriebs in Wasser-Lutidin kann mit Hilfe von Gl. 4.12 (mit $\dot{\mathbf{r}} = 0$ und unter Vernachlässigung des Rauschterms \mathbf{f}) aus der Sedimentationsgeschwindigkeit des Schwerpunkts bestimmt werden.

Die theoretischen Resultate sind in Abb. 4.9 (a) in Form eines dynamischen Zustandsdiagramms dargestellt. Dieses zeigt die aus den Simulationen beobachteten Bewegungsmuster in Abhängigkeit des Kippwinkels γ der Probenzelle und der Antriebsstärke P^* . Des Weiteren befinden sich im Innenteil der Abbildung theoretische Beispieltrajektorien unter Vernachlässigung der Rauschterme. Kleine Antriebsstärken sind zur Kompensation der Schwerkraft nicht ausreichend und es liegt eine Sedimentation des Schwimmers nach unten vor (engl. straight downward swimming, SDS). Wie die theoretischen Ergebnisse zeigen, erfolgt die Sedimentationsbewegung des Teilchens nicht ausschließlich senkrecht nach unten (in negative y -Richtung), sondern es driftet zusätzlich lateral nach links in negative x -Richtung (SDS-) oder nach rechts in positive x -Richtung (SDS+), siehe entsprechende Beispieltrajektorien im Innenteil von Abb. 4.9 (a). Ersterer Fall (SDS-) liegt bei vollständig ausgeschalteter Antriebskraft vor. Ursächlich hierfür ist die asymmetrische Teilchenform, welche unterschiedliche Werte für D_{\parallel} und D_{\perp} bedingt. Die Stärke der Driftbewegung ist durch die Differenz $D_{\parallel} - D_{\perp}$ gegeben. Da dieser Effekt allerdings bei den hier verwendeten L-förmigen Teilchen sehr klein ist, kann man ihn in den experimentellen Trajektorien, welche zusätzlich der Brown'schen Bewegung unterliegen, nicht erkennen (Trajektorie 1 in Abb. 4.8 (a)). Bei kleinen Werten von P^* führt die zusätzliche Komponente der Antriebskraft zu einer Driftbewegung nach rechts (SDS+). Durch eine weitere Erhöhung von P^* kann die vertikale Komponente der Antriebskraft die Schwerkraft überwinden und der Schwimmer zeigt negative *Gravitaxis* in Form einer geradlinigen Bewegung nach oben (straight upward swimming, SUS). Ursächlich hierfür ist die Kompensation des internen Drehmoments aufgrund des Antriebs durch das entgegengerichtete externe Drehmoment, welches durch die Gravitationskraft auf das Teilchen wirkt. Das externe Drehmoment hängt von der Teilchenorientierung ϕ ab und erreicht seinen maximalen Wert beim kritischen Winkel $\phi_{\text{crit}} = \arctan(D_C^{\parallel}/D_C^{\perp}) - \pi$. Aus Gl. 4.17 erhält man durch Einsetzen die korrespondierende kritische Antriebsstärke

$$P_{\text{crit}}^* = \beta b m g \sin \left(\alpha \frac{\sqrt{D_C^{\parallel 2} + D_C^{\perp 2}}}{D_C^{\perp} + l D_R} \right). \quad (4.18)$$

Da für die verwendeten L-förmigen Schwimmer $\phi_{\text{crit}} > 90^\circ$ ist, führt eine Erhöhung von P^* zu einer Verkippung des Teilchens um mehr als 90° , was einen Wiedereintritt in den Zustand der geradlinigen Bewegung nach unten mit einem Drift nach rechts (SDS+) zur Folge hat. Sobald $P^* > P_{\text{crit}}^*$ ist, kann das Drehmoment des internen Antriebs schließlich nicht mehr durch das externe Drehmoment der Gravitationskraft kompensiert werden, was einen Übergang zur zyklodischen Bewegung (trochoid-like motion, TLM) zur Folge hat, welcher durch die dicke schwarze Linie in Abb. 4.9 (a) gekennzeichnet ist.

Vergleicht man die in Abb. 4.8 (a) dargestellten experimentellen Bewegungsmuster des L-förmigen Schwimmers mit den theoretischen Resultaten in Abb. 4.9 (a), zeigt sich eine

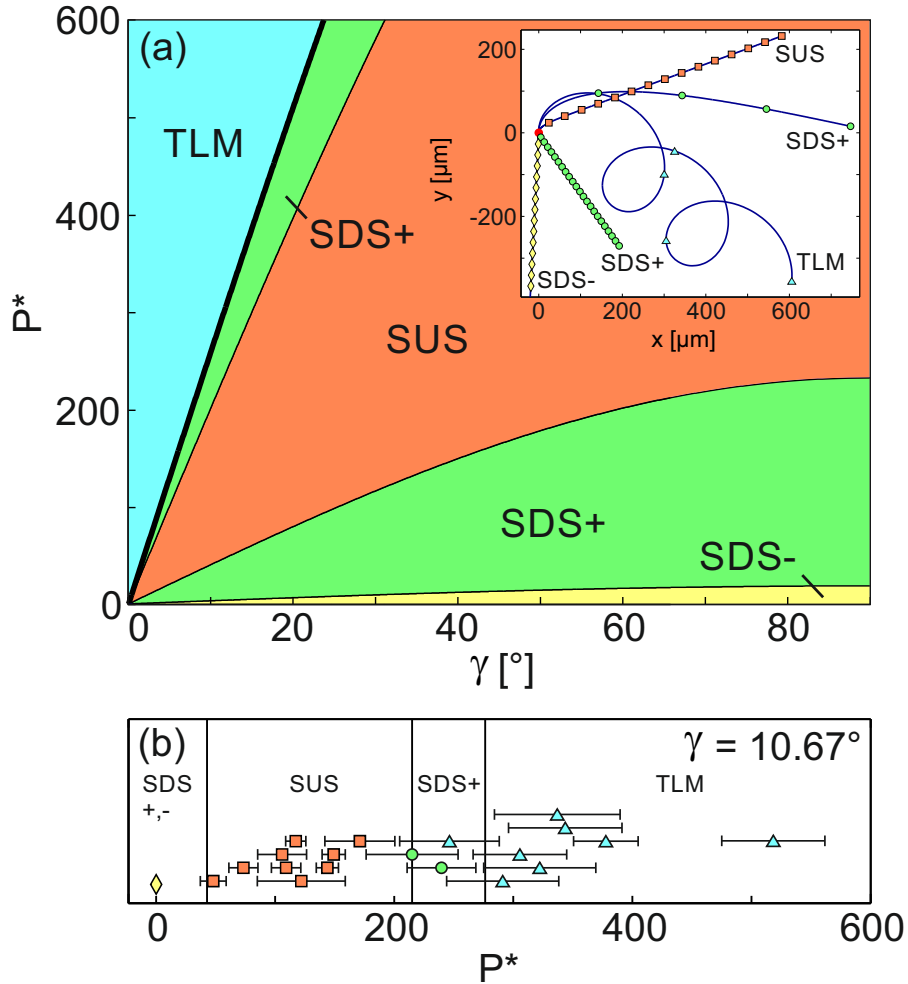


Abb. 4.9: (a) Zustandsdiagramm der Bewegung eines aktiven L-förmigen Teilchens mit einem effektiven Hebelarm von $l = -0,75 \mu\text{m}$ innerhalb eines Gravitationsfelds in Abhängigkeit vom Kippwinkel γ der Probenzelle und der Antriebsstärke P^* . Man findet folgende Bewegungsmuster: geradlinige Bewegung nach unten (SDS) mit einer zusätzlichen Driftbewegung in positive (SDS+) oder negative (SDS-) x -Richtung, geradlinige Bewegung nach oben (SUS) und zyklodische Bewegung (TLM). Der Übergang von geradliniger zu zyklodischer Bewegung entsprechend Gl. 4.18 ist durch die dicke schwarze Linie gekennzeichnet. Beispieltrajektorien unter Vernachlässigung der Rauschterme sind im Innenteil der Abbildung dargestellt, wobei die unterschiedlichen Symbole die Teilchenpositionen nach je 5 min zeigen. (b) Experimentell beobachtete Teilchenbewegung in Abhängigkeit von P^* für $\gamma = 10,67^\circ$. Die unterschiedlichen Symbole sind äquivalent zu denen im Innenteil von (a). Theoretisch berechnete Werte von P^* für die Übergänge zwischen den Zuständen sind durch vertikale Linien eingezeichnet. [74]

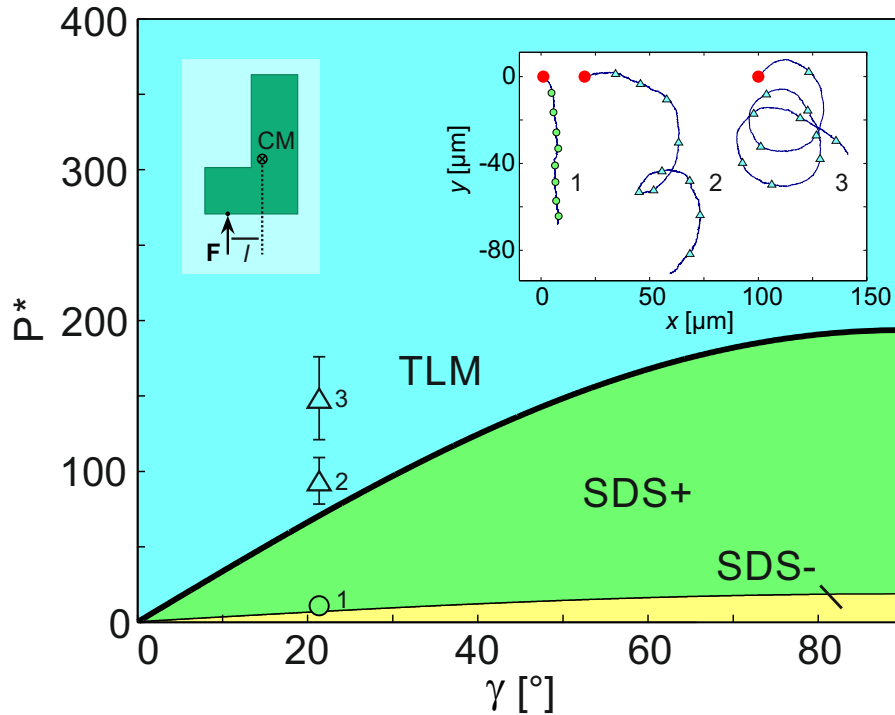


Abb. 4.10: Zustandsdiagramm der Bewegung eines aktiven L-förmigen Teilchens mit einem effektiven Hebelarm von $l = -1,65 \mu\text{m}$ (siehe linker Innenteil der Abbildung) innerhalb eines Gravitationsfelds in Abhängigkeit vom Kippwinkel γ der Probenzelle und der Antriebsstärke P^* . In diesem Fall fehlt der Zustand des geradlinigen Schwimmens nach oben. Es treten nur geradliniges Schwimmen nach unten (SDS+ und SDS-) und die zykloidische Bewegung (TLM) auf. Im rechten Innenteil sind drei experimentelle Beispieltrajektorien gezeigt, die im Zustandsdiagramm durch die zugehörigen Punkte 1, 2 und 3 eingezeichnet sind. Die Positionen des Teilchens nach je einer Minute sind durch grüne Kreise (SDS-) und blaue Dreiecke (TLM) gekennzeichnet. [74]

qualitative Übereinstimmung. Ein quantitativer Vergleich der erwarteten Bewegungsmuster von experimentellen und theoretischen Daten in Abhängigkeit von P^* ist in Abb. 4.9 (b) für $\gamma = 10,67^\circ$ dargestellt. Die theoretisch berechneten Übergänge der unterschiedlichen Bewegungszustände sind durch vertikale Linien eingezeichnet. Die experimentellen Daten sind durch einzelne Datenpunkten je untersuchter Trajektorie dargestellt und können durch ihre Form und Farbe den in Abb. 4.9 (a) gezeigten Zuständen zugeordnet werden. Abgesehen von kleineren Abweichungen aufgrund thermischer Fluktuationen liegt eine gute quantitative Übereinstimmung vor.

4.4.4 Variation des effektiven Hebelarms

In einem nächsten Schritt wird der effektive Hebelarm des L-förmigen Teilchens verändert und untersucht, wie sich dies auf die auftretenden Bewegungszustände auswirkt. Zur experimentellen Realisierung wird bei dem Aufdampfprozess der Goldkappe, welcher in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, die Probe relativ zur Aufdampfquelle um ca. 25° verkippt. Dies führt dazu, dass die Goldkappe leicht nach links verschoben wird,

was ebenfalls den Angriffspunkt der internen Antriebskraft nach links verschiebt (siehe Innenteil von Abb. 4.10). Aus dem experimentell gemessenen durchschnittlichen Kreisradius bei $\gamma = 0^\circ$ wurde ein Wert von $l = -1,65 \mu\text{m}$ ermittelt. Das Zustandsdiagramm für ein L-förmiges Teilchen mit diesem effektiven Hebelarm ist in Abb. 4.10 dargestellt. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, tritt für diesen Fall keine negative *Gravitaxis* auf, da der entsprechende Zustand der geradlinigen Bewegung nach oben (SUS) fehlt. Dies ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten, bei welchen in Konsistenz zu den theoretischen Vorhersagen ebenfalls keine negative *Gravitaxis* beobachtet werden kann. Eine weitere Modifikation des Systems kann vorgenommen werden, indem man die interne Antriebskraft des Teilchens invertiert. Hierzu wird die Probe während dem Aufdampfprozess um 180° gedreht, sodass der Aufdampfstrahl die Oberseite des Teilchens trifft. Die Ergebnisse sind in Form von Beispieltrajektorien in Abb. 4.11 (a) dargestellt und sollen an dieser Stelle lediglich qualitativ besprochen werden. Während man bei sehr kleinen Antriebsstärken wie bei den zuvor besprochenen Fällen eine Sedimentation nach unten beobachtet (Daten sind nicht gezeigt), entstehen bei mittlerer und hoher Antriebsstärke äußerst interessante zyklische Kurvenformen. Bei geeigneter Wahl der Antriebsstärke in einem mittleren Bereich erhält man eine nahezu perfekte gewöhnliche Zyklode (Trajektorie 1). An den Umkehrpunkten der Trajektorie beträgt die gemessene Schwerpunktschwindigkeit $v = |\dot{\mathbf{x}}|$ fast null, was anhand der Minima in Abb. 4.11 (b) erkennbar ist. An diesen Punkten dreht sich der Schwimmer um sich selbst, während sein Schwerpunkt eine feste Position beibehält. Anschließend setzt das Teilchen seine Bewegung auf einer gekrümmten Trajektorie nach unten fort bis v ein Maximum erreicht hat und der Bewegungszyklus von vorne beginnt. Erhöht man die Antriebsstärke des Schwimmers, bewegt sich dieser ebenfalls nach unten, jedoch besitzen die Trajektorien nun die Form einer verlängerten Zykloden (Trajektorien 2 und 3).

4.5 Zusammenfassung

Negative *Gravitaxis* in biologischen Systemen wird häufig durch eine Überlagerung verschiedener physiologischer und physikalischer Effekte realisiert, was eine isolierte Untersuchung der einzelnen Mechanismen erschwert. Außerdem sind oftmals wichtige physikalische Parameter, wie z. B. die genaue Massenverteilung innerhalb einer Zelle unbekannt. In diesem Kapitel konnte mittels künstlicher Mikroschwimmer gezeigt werden, dass sowohl eine räumlich inhomogene Massendichte als auch eine geometrisch asymmetrische Form zu negativer *Gravitaxis* führen kann. Im ersteren Fall fällt der Schwerpunkt des Teilchens nicht mit seinem geometrischen Mittelpunkt zusammen, was zu einem zusätzlichen Drehmoment führt, welches den Schwimmer mit seinem schweren Ende nach unten ausrichtet, sodass sein Antrieb immer entgegen der Gravitationskraft ausgerichtet ist. Komplexer ist die Situation bei Schwimmern mit homogener Massendichte und asymmetrischer geometrischer Form. Auf asymmetrische L-förmige Mikroschwimmer mit homogener Massendichte wirkt ebenfalls ein rüktreibendes Drehmoment, welches von der Orientierung des Schwimmers relativ zum Gravitationsvektor abhängt. Aus Experimenten und Simulationen auf Basis zweier gekoppelter Langevin-Gleichungen geht hervor, dass die Formasymmetrie eines Schwimmers zu einer geradlinigen Bewegung nach oben (nega-

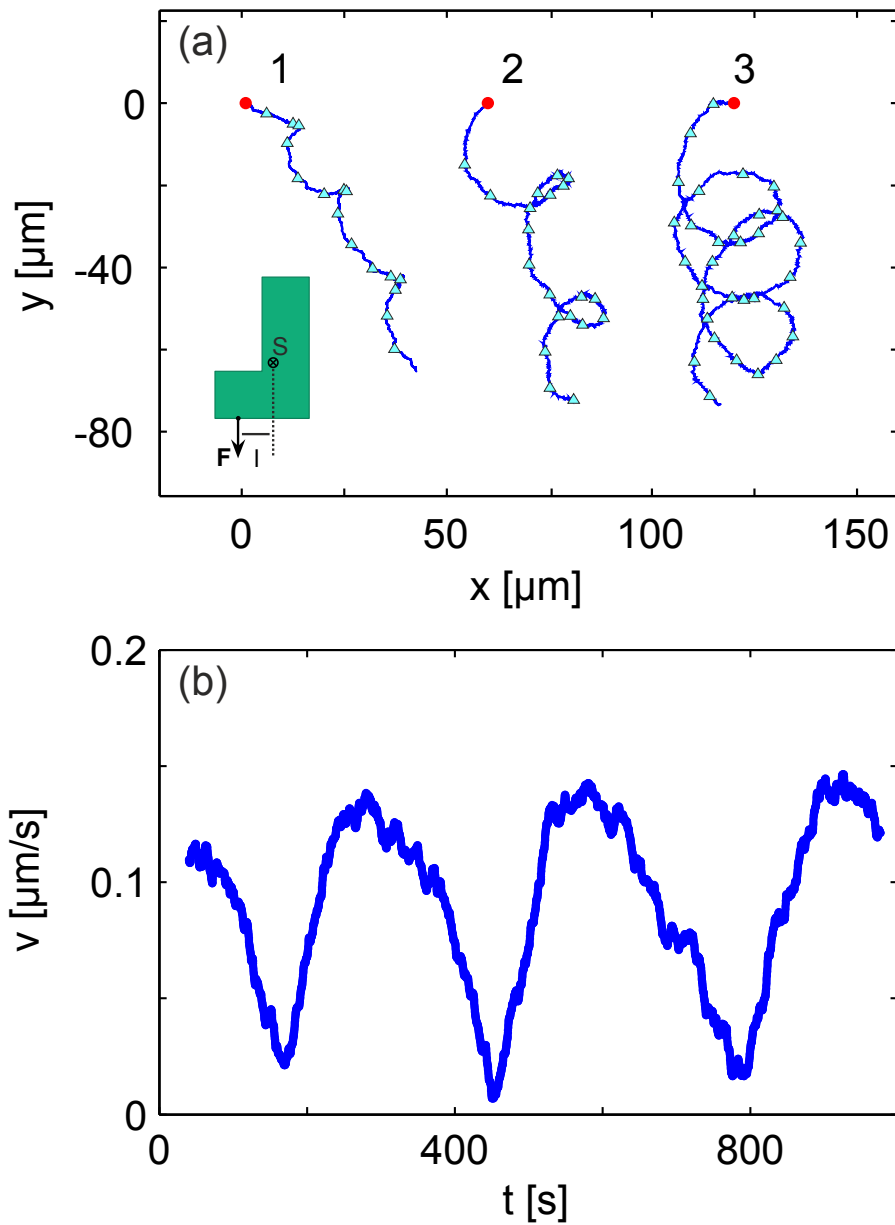


Abb. 4.11: (a) Trajektorien der Bewegung eines aktiven L-förmigen Teilchens mit einem effektiven Hebelarm von $-0,75 \mu\text{m}$ (siehe linker Innenteil der Abbildung) innerhalb eines Gravitationsfelds für drei unterschiedliche Antriebsstärken (zunehmend von 1 bis 3). Es ist zu beachten, dass die Richtung der Antriebskraft im Vergleich zu den vorherigen Fällen invertiert ist und vom Teilchen weg zeigt. Bei allen Trajektorien liegt eine zykloidsche Bewegung (TLM) auf. Die Positionen des Teilchens nach je einer Minute sind durch blaue Dreiecke gekennzeichnet. (b) Schwerpunktsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit der Zeit für Trajektorie 1 in (a).

tive *Gravitaxis*) oder zyklodischen Trajektorien führen kann. Derartige passive Rückstellmechanismen könnten bei Problemen relevant sein, wo viele Objekte in eine bestimmte Richtung befördert werden müssen, was z. B. beim Transport von medizinischen Wirkstoffen der Fall ist. Des Weiteren besteht theoretisch die Möglichkeit, Mikroschwimmer innerhalb eines Gravitationsfelds nach Form und Antriebsstärke zu sortieren.

5 Kollektivphänomene von Mikroschwimmern

Das kollektive Zusammenspiel sich aktiv bewegender Individuen besitzt in zahlreichen biologischen Systemen eine wichtige Bedeutung und ist weiterhin aus vielen alltäglichen Situationen bekannt. Typische Beispiele in diesem Zusammenhang sind Verkehrsströme von Menschen oder Fahrzeugen, sowie das Schwarmverhalten von Vögeln und Fischen. Insbesondere in biologischen Systemen sind die zugrunde liegenden Mechanismen dieser Effekte häufig unklar. Weiterhin wird unter realen Bedingungen die Bewegung aktiver Mikroschwimmer häufig durch Hindernisse in deren Umgebung beeinflusst. Zu Beginn dieses Kapitels werden zunächst die bereits in früheren Arbeiten untersuchten kollektiven Phänomene aktiver Mikroschwimmer aufgezeigt. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf der experimentellen und theoretischen Untersuchung der Wechselwirkung aktiver Kolloide mit passiven Strukturen. Für die auftretenden Effekte ist es hierbei von erheblicher Bedeutung, ob diese Hindernisse beweglich sind oder feste Positionen aufweisen. Wir fokussieren uns auf den ersteren Fall und untersuchen die Dynamik einer dichten Suspension aus passiven Kolloiden in Gegenwart einer sehr kleinen Anzahl aktiver Teilchen. Es wird sich zeigen, dass die Eigenschaften eines solchen Systems wesentlich von der Teilchendichte der passiven Kolloide bestimmt werden. Die Resultate dieser Experimente könnten für komplexe Anwendungen in Biologie und Medizin relevant sein, da die Bewegung von Objekten in Organismen häufig durch dynamische Hindernisse wie beispielsweise Bakterien oder Blutzellen behindert wird.

5.1 Kollektive Effekte in natürlichen und künstlichen Systemen

Bestimmte Arten von Fischen, die sog. *Schwarmfische*, zeigen ein systematisches Kollektivverhalten, welches keineswegs durch Zufall bestimmt ist [Abb. 5.1 (a)]. Von besonderer biologischer Wichtigkeit ist hier die gemeinschaftliche Suche nach Nahrung sowie die möglichst schnelle Flucht bei einem Angriff durch andere Tiere [7]. Die Reihenfolge in einem Fischschwarm wird so gewählt, dass die fittesten Fische stets ganz vorn schwimmen, während die schwächeren sich in der Mitte des Schwarms erholen können [94]. Ähnliche Verhaltensweisen können beispielsweise auch bei Vögeln beobachtet werden, welche sich ebenfalls in Schwärmen oder bestimmten Formationen fortbewegen [Abb. 5.1 (b)]. Auch bei Menschenansammlungen treten bestimmte kollektive Verhaltensweisen auf [Abb. 5.1 (c)]. Auf Heavy Metal Konzerten konnte durch Auswertung von Videomaterial die 2D-Geschwindigkeitsverteilung der Personen errechnet und zwei unterschiedliche charakteristische Profile ermittelt werden: ein ungeordneter gasartiger Zustand („mosh pit“) sowie ein geordneter wirbelartiger Zustand („circle pit“) [92].

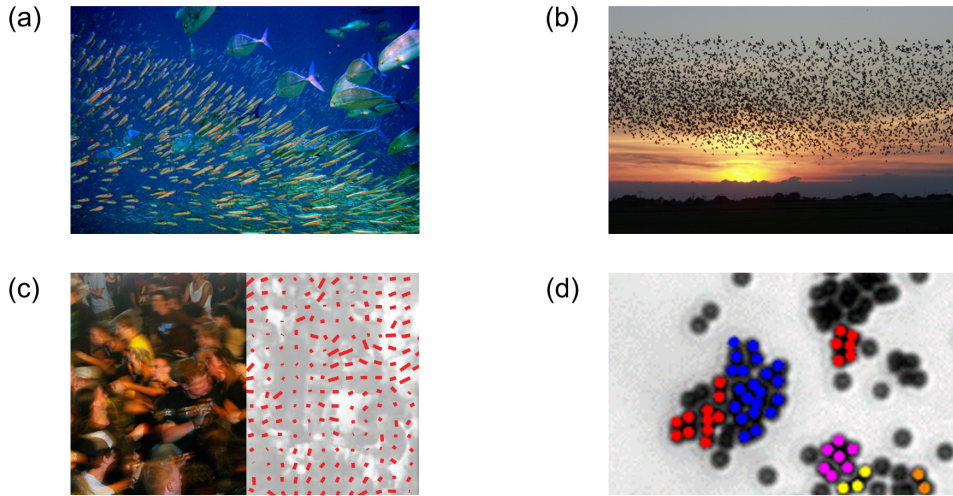


Abb. 5.1: Kollektivphänomene aktiver Materie anhand verschiedener Beispiele. Schwarmverhalten von Fischen (a) und Vögeln (b). [90, 91] (c) Kollektivverhalten von Menschen auf einem Heavymetal Konzert in Form eines „mosh pits“ mit zugehörigem Geschwindigkeitsfeld (rechts). [92] (d) Dynamische Cluster aktiver kolloidaler Schwimmer mit $R \approx 1 \mu\text{m}$ und zusätzlicher attraktiver phoretischer Wechselwirkung. [93]

Entsprechend unseres physikalischen Grundverständnisses führt eine zusätzliche Anregung oder Bewegung innerhalb eines Vielteilchensystems tendenziell zu einer zunehmenden Unordnung. Ein typisches Beispiel hierfür ist das *Ising-Modell*, welches aus einem Gitter miteinander wechselwirkender Spins besteht. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einem Phasenübergang von einem geordneten zu einem ungeordneten Zustand [96]. Ein gegenteiliges Verhalten liegt jedoch bei bestimmten Systemen vor, welche sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Bei dem „freezing by heating“ Übergang in einem System gegenläufig angetriebener Teilchen führt beispielsweise eine Erhöhung des thermischen Rauschens zur Bildung eines geordneten Zustands [97].

Ähnliches konnte in kolloidalen Systemen beobachtet werden. Im Jahr 2012 untersuchten Theurkauff et al. experimentell zweidimensionale Suspensionen mit einer hohen Dichte aktiver Brown'scher Schwimmer und entdeckten die Bildung von *dynamischen Clustern*, siehe Abb. 5.1 (d) [93]. In diesem System aus sphärischen Gold-Janusteilchen in H_2O_2 -Lösung besteht allerdings zwischen den einzelnen Individuen eine attraktive phoretische Wechselwirkung. Ursächlich hierfür ist die Bildung eines Konzentrationsgradienten von H_2O_2 in der Umgebung eines Teilchens, welcher

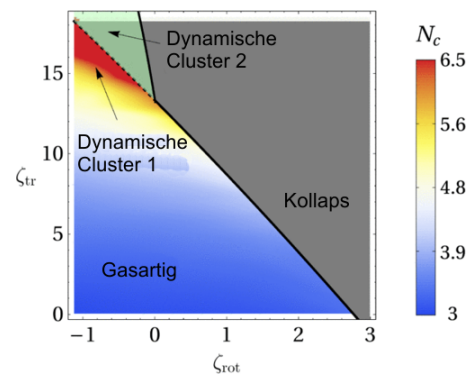


Abb. 5.2: Zustandsdiagramm der Bildung kolloidaler Cluster in Abhängigkeit der translatorischen und rotatorischen phoretischen Attraktionen ζ_{tr} und ζ_{rot} . Der Farbcode gibt die Anzahl der Cluster N_c an. [95]

aufgrund der in Abschnitt 2.3.1 beschriebenen Redoxreaktion entsteht. Die Entstehung von dynamischen kolloidalen Clustern aufgrund attraktiver Wechselwirkungen konnte in einem ähnlichen Experiment auch von Palacci et al. beobachtet werden [43]. In der theoretischen Arbeit von Pohl und Stark [95] wird der Einfluss phoretischer Wechselwirkungen auf die Bildung kolloidaler Cluster untersucht, welche aus sphärischen Janusteilchen bestehen [Fig. 5.2]. Positive Werte der phoretischen Parameter stehen für attraktive Wechselwirkungen, d. h. für $\zeta_{\text{tr}} > 0$ und $\zeta_{\text{rot}} > 0$ ziehen sich sowohl die Teilchen als auch ihre Kappen gegenseitig an. Bei schwachen phoretischen Wechselwirkungen wird nur ein gasartiger Zustand beobachtet. Oberhalb einer kritischen Schwelle kommt es zu einem chemotaktischen Kollaps, d. h. es wird ein großer Cluster im System beobachtet, welcher alle Kolloide beinhaltet. Bei schwachen rotatorischen und starken translatorischen Wechselwirkungen entstehen *dynamische Cluster* unterschiedlicher Größe. Weiterhin existieren zahlreiche numerische Simulationen von zweidimensionalen aktiven Brown'schen Scheiben mit Hartkugelwechselwirkung, die ohne attraktive Wechselwirkungen nur aufgrund ihres Antriebs eine *Phasenseparation* in einen großen Cluster mit hoher Teilchendichte und eine verdünnte Gasphase zeigen [98, 99, 100, 101]. Die erste experimentelle Arbeit, welche die Entstehung dynamischer kolloidaler Cluster ohne zusätzliche attraktive Wechselwirkungen untersucht, wurde 2013 von Buttinoni et al. veröffentlicht [102] und wird im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

5.2 Kollektivverhalten aktiver Mikroschwimmer

5.2.1 Experimentelle Grundlagen

In den nachfolgend besprochenen Experimenten werden sphärische Mikroschwimmer aus kommerziell erworbenen Silicakügelchen mit einem Radius von $R = 2,13 \mu\text{m}$ verwendet. Hierzu wird mit Hilfe eines Sputterprozesses ein dünner Carbonfilm auf die Teilchen aufgebracht. Anschließend werden diese in eine Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin nahe der kritischen Konzentration (28,6 % Massenanteil von Lutidin) suspendiert und in eine dünne Probenzelle mit einer Fläche von $A = 400 \times 400 \mu\text{m}^2$ überführt. Da die Zelle nur eine geringe Höhe von ca. $6 \mu\text{m}$ aufweist, führt dies zu einer Beschränkung der Teilchenbewegung auf zwei Dimensionen, wobei die Janusteilchen weiterhin eine dreidimensionale Rotationsbewegung ausführen können. Der zweidimensionale Flächenanteil $\phi_a = A_a/A$ der aktiven Schwimmer kann durch deren Konzentration in der ursprünglich hergestellten Suspension variiert werden und wird in den nachfolgenden Messungen auf bis zu 0,4 erhöht. $A_a = N_a \times \pi R^2$ ist die in der Mikroskopaufnahme gemessene Querschnittsfläche aller aktiven Teilchen mit Anzahl N_a . Die Absorption eines defokussierten grünen Laserstrahls, durch welchen etwa die doppelte Fläche des Sichtfelds ausgeleuchtet wird, führt zu einer Erwärmung der Kappe des Janusteilchens, was eine lokale Entmischung der binären Flüssigkeit in seiner Umgebung zur Folge hat und zu einem diffusiophoretischen Antrieb führt (siehe Abschnitt 2.3.3). Zur Minimierung der Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwimmern wurden die Goldkappen durch Carbonkappen ersetzt (siehe Abschnitt 5.4).

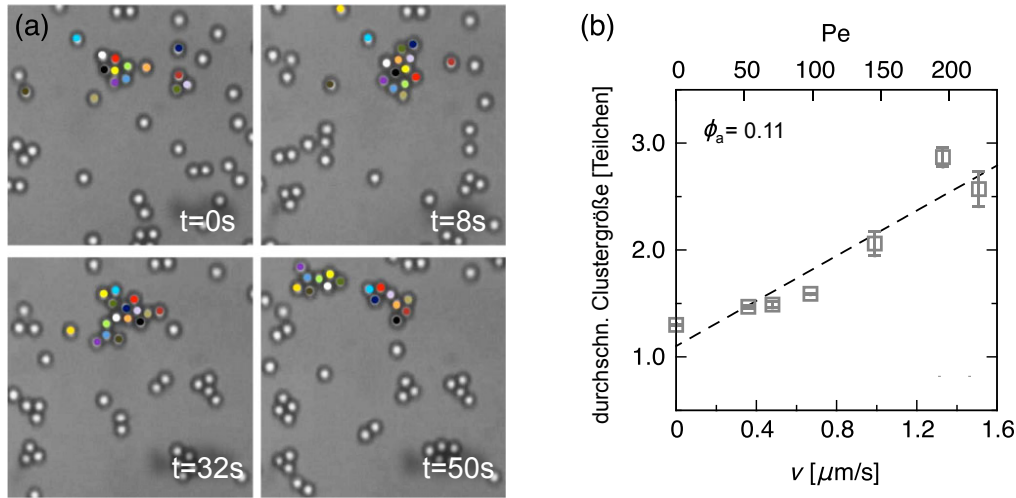


Abb. 5.3: (a) Dynamische Clusterbildung von aktiven sphärischen Teilchen bei geringer Teilchendichte ($\phi_a \approx 0,10$, $v \approx 0,65 \mu\text{m/s}$). Gezeigt ist die Entwicklung eines Clusters in Form von vier Aufnahmen desselben Sichtfelds zu unterschiedlichen Zeiten, wobei identische Teilchen jeweils mit der gleichen Farbe gekennzeichnet sind. (b) Durchschnittliche Clustergröße als Funktion der Teilchengeschwindigkeit v bei $\phi_a \approx 0,11$. Die gestrichelte Linie entspricht der Fit-Funktion $1,1 + 1,1v$. [102]

5.2.2 Dynamische Clusterbildung

Zur systematischen Untersuchung des Systems wird die Dichte der aktiven Teilchen in einem Bereich von $\phi_a \approx 0,1 - 0,4$ variiert. Zu Beginn der Experimente liegt ein thermischer Gleichgewichtszustand mit zufällig verteilten Teilchenpositionen vor. Nach Einschalten des Teilchenantriebs werden jeweils Messungen mit einer Dauer von 15 min durchgeführt. Bei geringen Teilchendichten ($\phi_a \approx 0,10$) erreicht das System bereits kurze Zeit nach Aktivierung des Antriebsmechanismus einen stationären Zustand, im Zuge dessen es zur Bildung kleiner *dynamischer Cluster* kommt. Form, Größe und Position dieser kolloidalen Agglomerate fluktuieren auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden. In Abb. 5.3 (a) ist die zeitliche Entwicklung eines typischen Clusters über einen Zeitraum von 50 s dargestellt. Hier ist deutlich erkennbar, wie bestimmte Teilchen dem Cluster zunächst beitreten und sich später wieder von ihm lösen. Dies führt schließlich zu einem Aufbrechen des Clusters in zwei Teile bei $t = 50$ s. In Abb. 5.3 (b) ist für dieses Regime die durchschnittliche Größe der Cluster innerhalb des Sichtfelds über der Teilchengeschwindigkeit aufgetragen. Wie anhand der eingezeichneten Fit-Funktion (gestrichelte Linie) gut erkennbar ist, liegt ein *linearer Zusammenhang* zwischen der mittleren Clustergröße und v vor, wie er auch bei den Experimenten von Theurkauff et al. beobachtet wurde [93]. Das Verhalten des Systems bei höheren Teilchendichten ($\phi_a \approx 0,27$) ist in Abb. 5.4 (a) dargestellt. In diesem Regime beobachten wir eine *Phasenseparation* in eine feste Phase bestehend aus wenigen großen Clustern, die von einzelnen Kolloiden in Form einer stark verdünnten Gasphase umgeben sind. Es ist zu vermuten, dass bei hinreichend langer Messzeit sich die verbleibenden Cluster zu einem einzigen vereinigen werden. Da die hierfür benötigten Messzeiten allerdings die Haltbarkeit der Probenzelle übersteigen würden, konnte dies in

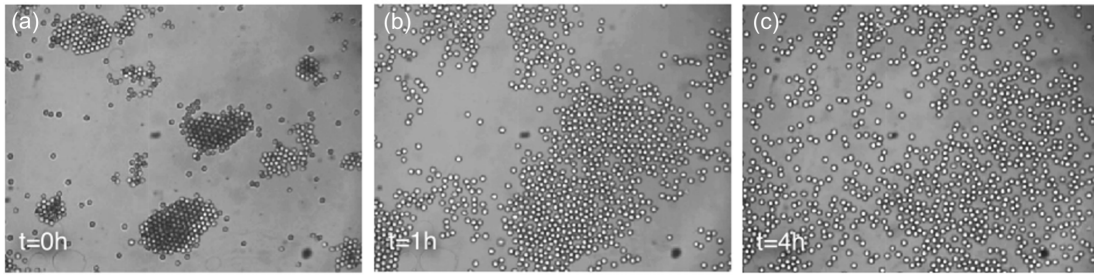


Abb. 5.4: Bei hohen Teilchendichten von $\phi_a \approx 0,27$ und $v \approx 1,63 \mu\text{m/s}$ kommt es zu einer Phasenseparation des Systems in wenige große Cluster und eine verdünnte Gasphase (a). In (b) und (c) ist der Zerfall zuvor in (a) vorhandenen Clusters für $t = 1 \text{ h}$ bzw. $t = 4 \text{ h}$ nach Ausschalten der Beleuchtung gezeigt. [102]

den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden. In Abb. 5.4 (b) und (c) ist der Zerfall der Cluster gezeigt, nachdem die Beleuchtung für $t = 1 \text{ h}$ bzw. $t = 4 \text{ h}$ ausgeschaltet worden ist. Durch die Brown'sche Bewegung der Teilchen kommt es zu einem Zerfall der zuvor gebildeten Cluster. Dies zeigt die Reversibilität des Systems und bestätigt die Annahme, dass die Cluster ausschließlich aufgrund der Aktivität der Teilchen gebildet werden und keine attraktiven Kräfte in diesen Prozess involviert sind.

5.2.3 Phasenseparation bei höheren Dichten

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen es im System zu einer *Phasenseparation* in eine geordnete feste Phase und eine verdünnte Gasphase kommt, wie dies in Abb. 5.4 (a) gezeigt ist. Bei hinreichend hohen Werten für ϕ_a und v bilden sich im experimentellen System zwei bis drei große Cluster, welche nahezu alle aktiven Teilchen des Systems beinhalten. Die verbleibenden Schwimmer bewegen sich in den umgebenden Bereichen mit geringer lokaler Dichte nahezu ungestört. Ein ähnliches Szenario zeigen auch numerische Simulationen des Systems, welche auf zweidimensionalen aktiven Brown'schen Scheiben mit Hartkugelwechselwirkungen basieren (für Details siehe [102]). Im Gegensatz zu den Experimenten entsteht in den Simulationen aus den verbleibenden wenigen Clustern schließlich ein einziger großer, siehe Abb. 5.5 (a) und (b). Für eine quantitative Auswertung wird die durchschnittliche Teilchenfraktion des größten Clusters $P = \langle N_{lc} \rangle / N_a$ betrachtet. Diese Größe ist das Verhältnis der Anzahl von Teilchen N_{lc} , welche dem größten Cluster angehören und der Gesamtanzahl N_a aller Teilchen innerhalb des Sichtfelds. Besitzt P einen deutlich von Null verschiedenen Wert, zeigt dies das Vorhandensein einer geordneten Phase im System, da hinreichend viele Teilchen einem oder mehreren großen Clustern angehören. In Abb. 5.5 (c) ist P in Abhängigkeit von v für experimentelle und numerische Daten aufgetragen. Obwohl nicht für alle Teilchendichten eine perfekte Übereinstimmung zwischen Experimenten und Simulationen besteht, liegen in beiden Fällen die gleichen Tendenzen vor. Charakteristisch ist der sprunghafte Anstieg von P nach Überschreiten einer bestimmten Geschwindigkeit, bis diese Größe bei Werten von ca. $P = 0,6 - 0,8$ in Sättigung geht. Diese kritische Geschwindigkeit wird mit zunehmender Teilchendichte zu kleineren Werten verschoben, d. h. die Phasenseparation

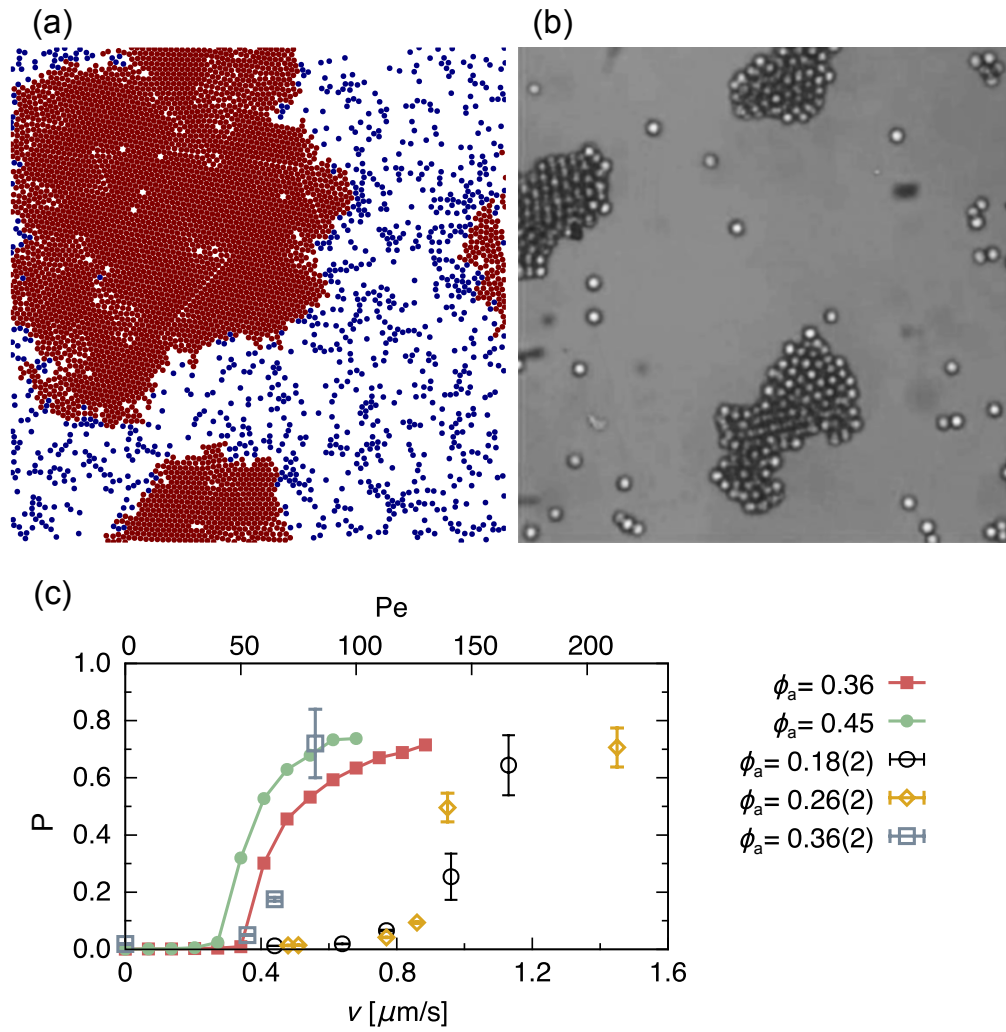


Abb. 5.5: (a) Simulation der Phasenseparation des Systems bei $\phi_a = 0,5$ und $v = 0,68 \mu\text{m/s}$. (b) Vergleichbare experimentelle Daten bei $\phi_a \approx 0,25$ und $v = 1,45 \mu\text{m/s}$. (c) Durchschnittliche Teilchenfraktion des größten Clusters P als Funktion von v . Offene Symbole repräsentieren die experimentellen Werte, geschlossene Symbole diejenigen der Simulation. [102]

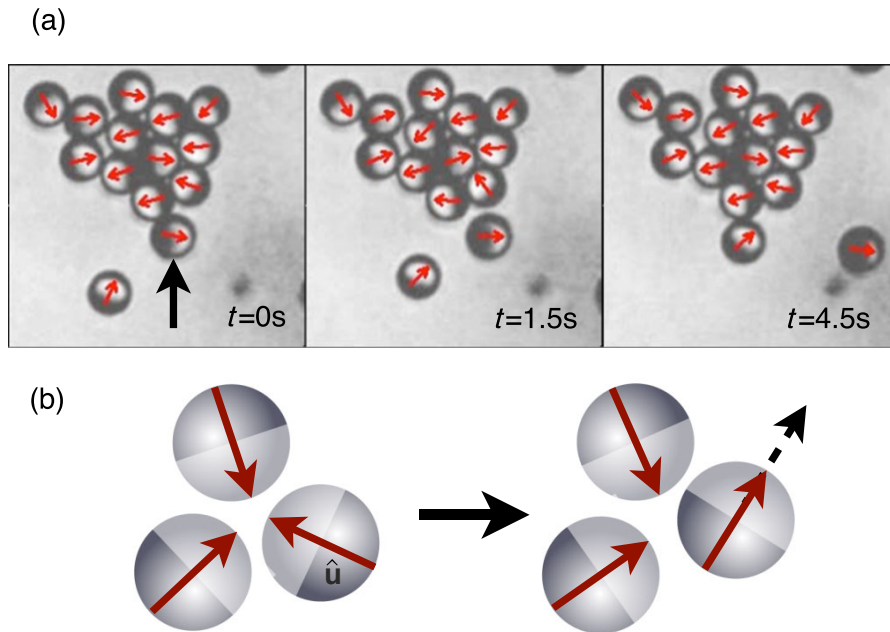


Abb. 5.6: (a) Detailaufnahmen eines Clusters zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten. Die roten Pfeile kennzeichnen die projizierten Orientierungen der Carbonkappen auf die Bewegungsebene der Teilchen und spiegeln die Richtung der Antriebskraft des Teilchens wider. (b) Schematische Skizze zum „Self-trapping“ von Teilchen (siehe Text). [102]

setzt bereits bei einer geringeren Aktivität des Systems ein. Ein Vergleich der Daten von Experiment und Simulation offenbart mehrere Unterschiede. Während es in den Experimenten bereits bei sehr geringen Teilchendichten ($\phi_a > 0,18$) zu einem Anstieg von P kommt, benötigt man in den Simulationen deutlich höhere Werte ($\phi_a > 0,36$). Weiterhin sind die typischen Werte der kritischen Geschwindigkeit in den Experimenten tendenziell etwas höher. Eine gute Übereinstimmung weisen allerdings die Datensätze für $\phi_a = 0,36$ auf. Ursächlich für diese Unterschiede sind möglicherweise hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Mikroschwimmern, welche in den numerischen Simulationen nicht berücksichtigt wurden.

5.2.4 Ursachen der Clusterbildung

Nachdem bislang die Details der Cluster hinsichtlich deren Dynamik, Größe und Form ausführlich untersucht wurden, befasst sich dieser Abschnitt mit den für die Clusterbildung relevanten Mechanismen. Bislang wurde das Auftreten von thermisch stabilen Clustern in kolloidalen Systemen beim Vorhandensein von lang- und kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen beobachtet [103, 104]. Bei dem hier untersuchten kolloidalen System kommt es allerdings zur Bildung von Clustern, obwohl derartige Wechselwirkungen zwischen den Schwimmern im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten minimiert wurden. Die Resultate konnten zudem durch numerische Simulationen verifiziert werden, bei welchen zwischen den Kolloiden ein Hartkugelpotential ohne zusätzliche attraktive Wechselwirkungen eingesetzt wurde.

Um die Bildung der Cluster experimentell zu untersuchen, werden größere Teilchen mit $R = 4 \mu\text{m}$ verwendet, da dies zu einer verbesserten Sichtbarkeit der Carbonkappen führt und eine zuverlässige Bestimmung der Teilchenorientierungen ermöglicht, welche durch die roten Pfeile in Abb. 5.6 (a) gekennzeichnet sind. Weiterhin führen größere Teilchen zu einer geringeren Dynamik des Systems und einem schwächeren Einfluss der Brown'schen Bewegung. Betrachtet man die Orientierungen der Janusteilchen in den Schnappschüssen des Clusters in Abb. 5.6 (a), erkennt man, dass die Randteilchen vorzugsweise nach innen zeigen. Ein Teilchen am Rand des Clusters kann sich nur lösen, falls es durch Rotationsdiffusion eine Orientierung erhält, die vom Cluster weg zeigt. Ein solcher Vorgang ist im unteren Bereich von Abb. 5.6 (a) zu erkennen. Das durch den schwarzen Pfeil markierte Teilchen zeigt vom Cluster weg und entfernt sich in Folge dessen von diesem. Ein anderes Teilchen (unten links im Bild) bewegt sich auf den Cluster zu und tritt ihm bei. Diese Beobachtungen lassen auf einen simplen Mechanismus in Form eines Selbsteinfangs (im Folgenden als *Self-trapping* bezeichnet) schließen, siehe Abb. 5.6 (b) links. Treffen zwei oder mehrere Teilchen aufeinander, kommt es zu einer vorübergehenden Blockade dieser Objekte, da sich deren Antriebskräfte gegenseitig aufheben. Erst sobald ein Teilchen wie in Abb. 5.6 (b) rechts gezeigt durch Rotationsdiffusion zufällig umorientiert wird, kann es sich von diesem Agglomerat lösen. Ein Randteilchen eines Clusters benötigt eine durchschnittliche Zeit der Größenordnung $1/D_r$, bis seine Orientierung nach außen zeigt und es sich entfernen kann. Während diese Zeitskala unabhängig von Teilchengeschwindigkeit und -dichte ist, nimmt allerdings die Wahrscheinlichkeit von Teilchenkollisionen mit dem Anstieg dieser Größen zu. Dies deckt sich mit den beobachteten Tendenzen in Experimenten und Simulationen, wonach mit zunehmenden Werten von ϕ_a und v auch die Clustergröße ansteigt. Ein Cluster wächst so lange, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht aus ein- und ausgehenden Teilchen eingestellt hat. In theoretischen Untersuchungen der „run-and-tumble“ Dynamik von Bakterien [105] sowie in kürzlich veröffentlichten Monte Carlo Simulationen zweidimensionaler aktiver Scheiben [101] tritt ebenfalls eine Clusterbildung auf, welche durch das *Self-trapping* beschrieben wird.

5.3 Wechselwirkung von Mikroschwimmern mit stationären und dynamischen Strukturen

5.3.1 Stationäre Strukturen

Obwohl in homogenem Umfeld die Langzeitdynamik aktiver Brown'scher Mikroschwimmer rein diffusiv ist, existieren in gewissen Situationen erhebliche Unterschiede gegenüber Brown'schen Teilchen. Dies zeigt sich beispielsweise bei der Wechselwirkung mit festen Hindernissen. Abb. 5.7 (a) zeigt ein Experiment von *E. coli* Bakterien mit pfeilförmigen Strukturen [106]. Das Auftreffen der Schwimmer auf die Struktur führt zu einem Entlanggleiten an der Begrenzungswand. Durch diesen Effekt können von links kommende Bakterien die Hindernisse problemlos überwinden, während diejenigen rechts von den Strukturen mit großer Wahrscheinlichkeit an diesen reflektiert werden. Durch eine systematische Anordnung solcher semipermeablen Wände kann die Bakterienkonzentration in bestimmten Bereichen gezielt erhöht werden, was z. B. in Abb. 5.7 (b) gezeigt ist.

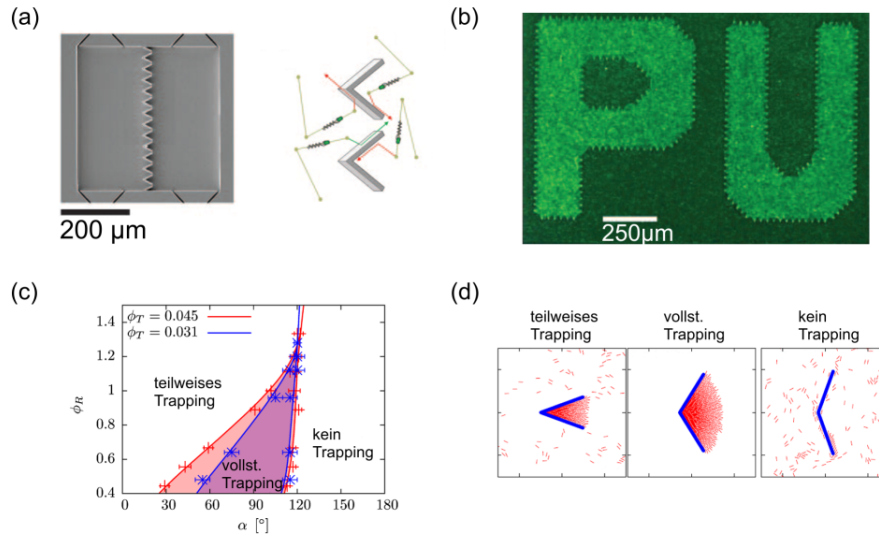


Abb. 5.7: (a) Wechselwirkung von Bakterien mit pfeilförmigen Strukturen. Wie im rechten Teil des Bildes ersichtlich ist, können von links kommende Bakterien in Abhängigkeit des Eintreffwinkels die Hindernisse überwinden. Nähern sie sich jedoch von der rechten Seite an, werden nahezu alle Bakterien an den Strukturen reflektiert. (b) Aggregation von Bakterien innerhalb einer Falle der Form „P U“. [106] (c) Phasendiagramm numerischer Simulationen idealer aktiver Brown'scher Stäbchen, welche durch winkelförmige Hindernisse eingefangen werden. Dieser Einfang („Trapping“) hängt vom Flächenanteil ϕ_T der Falle und deren Öffnungswinkel α ab sowie vom Flächenanteil ϕ_R der Stäbchen. Man beobachtet vollständiges, teilweises und kein „Trapping“ (d). [107]

Weiterhin zeigen Simulationen idealer aktiver Brown'scher Stäbchen in zwei Dimensionen [107] die Möglichkeit des vollständigen Einfangs („Trappings“) dieser Schwimmer mit winkelförmigen Fallen. In Abhängigkeit des Flächenanteils $\phi_T \propto l^2$ der Falle mit Länge l , deren Öffnungswinkel α sowie dem Flächenanteil ϕ_R der Stäbchen beobachtet man die in Abb. 5.7 (c) und (d) dargestellten unterschiedlichen Regime. Ursächlich für diese Phänomene ist die charakteristische Wechselwirkung eines Mikroschwimmers mit festen Hindernissen. Zur näheren Untersuchung dieses Sachverhalts betrachten wir den einfachen Fall der Begegnung eines sphärischen Schwimmers mit einer ebenen Wand [11]. Abb. 5.8 (a) - (e) zeigt den Ablauf der Bewegung in Form einer Bildserie. Nach dem Auftreffen des Schwimmers kommt es zu einer Gleitbewegung entlang der Wand. Erst sobald sich das Janusteilchen durch Rotationsdiffusion so umorientiert hat, dass seine Antriebskraft von der Wand weg zeigt, kann es sich von dieser entfernen. In Abb. 5.8 (e) sind die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $p(\tau_c)$ der Kontaktzeiten zwischen Teilchen und Wand für Experimente und Simulationen dargestellt. Da in den Simulationen lediglich ein Minimalmodell in Form eines Langevin-Modells mit Hartkugelwechselwirkung zwischen Teilchen und Wand angenommen wurde, lässt sich aus der guten Übereinstimmung der Daten schließen, dass nur die Rotationsdiffusion des Teilchens für diesen Effekt relevant ist und keine weiteren Wechselwirkungen maßgeblich beitragen. Wie in den Experimenten von Volpe et al. gezeigt wurde, kann die Wechselwirkung von aktiven Brown'schen Schwimmern mit periodischen Strukturen dazu eingesetzt werden, sie systematisch nach ihrer Aktivität zu sortieren [11].

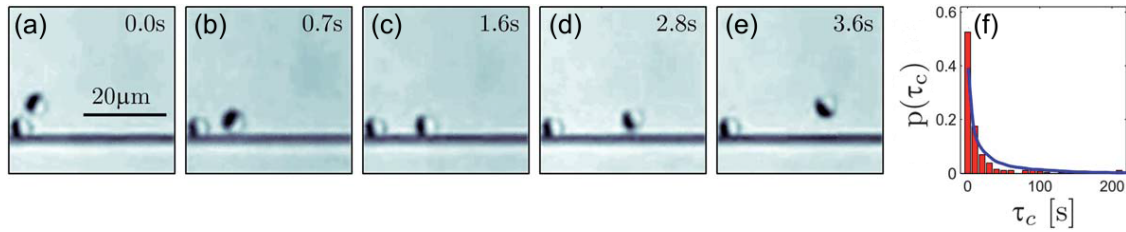


Abb. 5.8: Wechselwirkung eines sphärischen Mikroschwimmers ($R = 2,13 \mu\text{m}$) mit einer ebenen Wand. In (a) - (e) ist die Abfolge der Bewegung in Form von Momentaufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt. Das an der Probenwand klebende Teilchen in der linken unteren Ecke dient als Referenzposition. (f) Experimentell gemessene Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\tau_c)$ (rote Balken) der Kontaktzeit zwischen Mikroschwimmer und Wand bei $I = 115 \text{ nW}/\mu\text{m}^2$ für mehr als 250 Ereignisse. Die blaue Kurve zeigt entsprechende Daten numerischer Simulationen. [11]

5.3.2 Dynamische Strukturen

Völlig andere Effekte treten bei der Wechselwirkung von Mikroschwimmern mit Objekten auf, deren Positionen nicht im Raum fixiert sind, sondern sich bewegen können und eine eigene Dynamik aufweisen. In ersten Experimenten aus dem Jahr 1999 wurde der Einfluss von *E. Coli* Bakterien auf passive kolloidale Kügelchen mit einem Radius von $5 \mu\text{m}$ untersucht [109]. Durch Stöße mit den Bakterien weisen die Positionen der Kügelchen starke Fluktuationen auf. Das gemessene MSD zeigt, wie im Fall der aktiven Brown'schen Schwimmer, ein für kurze Zeiten ein superdiffusives Verhalten und ein diffusives für lange. Der Energieübertrag der Bakterien auf die Kolloide kann beispielsweise für deren gezielten Transport in bestimmte Bereiche genutzt werden, wie dies in einer kürzlich erschienenen Arbeit durchgeführt wurde [108]. Die Begrenzungswände der in Abb. 5.9 dargestellten quadratischen Kammern besitzen eine gezackte Struktur in z-Richtung, welche mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit in eine bestimmte Richtung durch die Kolloide überwunden werden kann. Zeigen die Zacken nach innen (blau umrandete Bereiche), führt dies, nachdem das System einen stationären Zustand eingenommen hat, zu einer erhöhten Kolloidkonzentration im Innern der Kammern. Der gegenteilige Effekt tritt ein, falls die Zacken nach außen zeigen (rot umrandete Bereiche).

Bei den bislang durchgeführten Experimenten wurde vorwiegend der Effekt einer großen Anzahl aktiver Teilchen auf die passiven Objekte einer stark verdünnten Suspension untersucht. Im Gegensatz hierzu ist bislang nur wenig über die Wechselwirkungen aktiver Mikroschwimmer mit einer dichten Suspension aus passiven Kolloiden bekannt. Wie numerische Simulationen zeigen, können die Kristallisationsprozesse innerhalb von Gläsern aus harten Kugeln durch die Anwesenheit aktiver Teilchen erheblich beschleunigt werden [110, 111]. In einer kürzlich veröffentlichten numerischen Untersuchung isometrischer aktiver und passiver Brown'scher Teilchen konnte neben anderen Effekten auch eine Phasenseparation der beiden Komponenten des Systems beobachtet werden [112]. Um weitere Einblicke in dieses System zu erhalten, werden im Rahmen dieser Arbeit in den nachfolgenden Abschnitten erste experimentelle Untersuchungen aktiver Mikroschwimmer in unterschiedlich dichten Suspensionen aus passiven Kolloiden präsentiert. Da bei Vielteilchensystemen die Wechselwirkungen der einzelnen Kolloide untereinander von großer Bedeutung sind, werden diese im nächsten Abschnitt zunächst ausführlich untersucht.

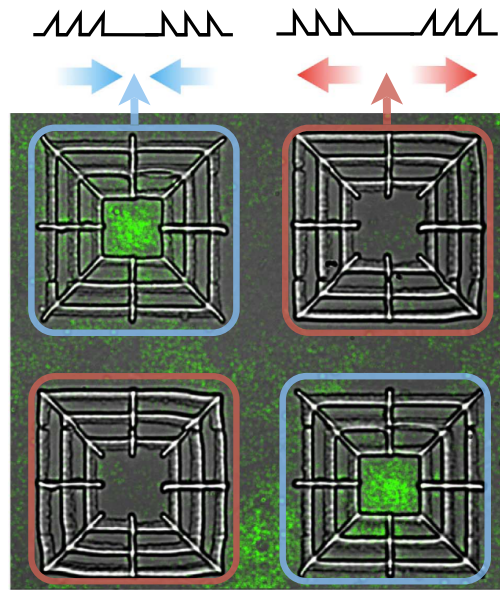


Abb. 5.9: Akkumulation bzw. Verarmung von sphärischen Kolloiden in blau bzw. rot umrandeten Kammern. In der Abbildung sind die gemittelten Teilchenpositionen in grün über einen Zeitraum von 5 min dargestellt. [108]

5.4 Wechselwirkungen zwischen diffusiophoretischen Mikroschwimmern

5.4.1 Van-der-Waals Wechselwirkungen

Homogene SiO_2 -Kolloide ohne zusätzliche Beschichtung sind in wässriger Lösung aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkungen stabil und bilden keine Cluster oder sonstigen Agglomerate. Moleküle aus dem Lösungsmittel gehen Bindungen mit der Kolloidoberfläche ein, weshalb diese im Fall von SiO_2 eine negative Ladung erhält und das Kolloid durch eine elektrische Doppelschicht abgeschirmt wird (siehe Abschnitt 2.2.1). Attraktive Kräfte können allerdings durch kurzreichweitige Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Kappen der Janusteilchen entstehen. Deren Ursache liegt in induzierten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die prinzipiell immer bei polarisierbarer Materie auftreten können.

Für zwei Kugeln mit festen Radien R_1 und R_2 im Abstand r erhält man für $r \ll a_1, a_2$ in guter Näherung für das attraktive Potential [113]

$$V^{\text{vdw}}(r) = -\frac{A_{\text{ham}}}{6} \times \frac{a_1 a_2}{(a_1 + a_2) \times r}. \quad (5.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor A_{ham} ist die Hamaker-Konstante und enthält Materialeigenschaften wie beispielsweise die Brechungsindizes von Teilchen und Lösungsmittel. Betrachtet man die Literaturwerte der Hamaker-Konstanten für unterschiedliche Materialien, welche z. B. in [114] verfügbar sind, bemerkt man die auffällig hohen Werte für

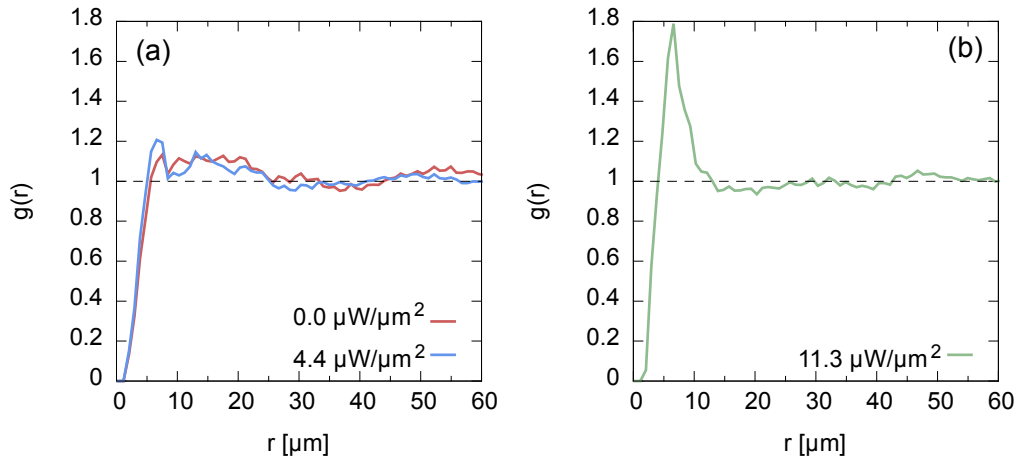


Abb. 5.10: Paarkorrelationsfunktionen $g(r)$ passiver Tracerteilchen, welche sich in der Umgebung eines Ortsfesten aktiven Janusteilchens im Koordinatenursprung befinden, bei ausgeschalteter, mittlerer (a) und hoher Lichtintensität (b). [102]

Metalle wie Gold, Silber oder Kupfer ($A_{\text{ham,metal}} \approx 30 \times 10^{-20}$ J), während die Werte für Kohlenstoff und dessen Verbindungen um nahezu eine Größenordnung kleiner sind ($A_{\text{ham,carbon}} \approx 5 \times 10^{-20}$ J) und sogar unter dem Wert von Silica liegen ($A_{\text{ham,SiO}_2} \approx 6,4 \times 10^{-20}$ J). Um den Einfluss der Van-der-Waals Wechselwirkungen zu minimieren, werden Janusteilchen mit Carbonkappen verwendet.

5.4.2 Elektrostatische Wechselwirkungen

Da die Oberfläche der Kolloide bestimmte funktionelle Gruppen besitzt, wie z. B. Silanol-Gruppen im Fall der Silica-Teilchen, kommt es durch Dissoziation in das umgebende Medium zu meist negativen Resten auf der Oberfläche. Durch Anlagerung von Gegenionen aus dem Lösungsmittel entsteht, wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde, eine elektrische Doppelschicht, welche die Ladung des Kolloids abschirmt. Für zwei Kugeln mit Radius R und Schwerpunktsabstand r ergibt sich im Rahmen der DLVO-Theorie ein repulsives Yukawa-Potential [115]

$$V^{\text{el}}(r) = Z^2 \lambda_B \left(\frac{\exp(\kappa R)}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (5.2)$$

mit der Oberflächenladung Z und der Bjerrum-Länge λ_B . Die Debye'sche Abschirmlänge beträgt für das verwendete Lösungsmittel etwa $\kappa = 12$ nm [116] und ist somit äußerst kurzreichweitig. Die elektrostatische Wechselwirkung ist für die Stabilität der kolloidalen Suspension verantwortlich, beeinflusst jedoch aufgrund ihrer geringen Reichweite die Dynamik der Kolloide bei den hier durchgeführten Experimenten nicht.

5.4.3 Phoretische Wechselwirkungen

Da der Bewegungsmechanismus auf einer Entmischung der binären Flüssigkeit in der Umgebung des Teilchens basiert und ein lokaler Konzentrationsgradient erzeugt wird, können phoretische Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwimmern, wie diese bereits in anderen Systemen beobachtet werden konnten [43, 93], nicht ausgeschlossen werden. Zur experimentellen Untersuchung dieses Sachverhalts wird eine Probe aus vielen passiven Tracerteilchen mit Radius $R = 1,3 \mu\text{m}$ und einigen wenigen Janusteilchen mit $R = 4 \mu\text{m}$ hergestellt. Der Flächenanteil der passiven Kolloide beträgt $\eta_p \approx 0,3$.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung der Tracerteilchen mit einem aktiven Janusteilchen wurde ein Bereich innerhalb der Probe gewählt, welcher zufällig ein an der Probenwand klebendes Janusteilchen beinhaltet. Anschließend wurde für verschiedene Lichtintensitäten die Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ der passiven Teilchen berechnet, welche sich in der Umgebung des aktiven Janusteilchens aufhalten.

Zwischen den Fällen ausgeschalteter Beleuchtung und mittlerer Lichtintensität ($I \approx 4,4 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$) sind keine Unterschiede der Paarkorrelationsfunktionen erkennbar [Abb. 5.10 (a)]. Erst bei einer sehr hohen Laserleistung von $I \approx 11,3 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ ordnen sich die Tracerteilchen in Form von Clustern um das aktive Janusteilchen an und man erkennt ein klar ausgeprägtes Maximum bei $r \approx 6 \mu\text{m}$ in Abb. 5.10 (b).

Diese Untersuchungen zeigen die Existenz von attraktiven phoretischen Kräften zwischen aktiven Schwimmern bei hinreichend hohen Lichtintensitäten. Bei unseren Experimenten wird daher eine maximale Lichtintensität von $I = 5,0 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ niemals überschritten. Für diesen Parameterbereich sind die attraktiven phoretischen Wechselwirkungen so schwach, dass sie vernachlässigt werden können und Hartkugelwechselwirkungen zwischen den Teilchen angenommen werden.

5.4.4 Orientierungswechselwirkungen

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, ob die Orientierung benachbarter Janusteilchen mit Carbonkappen innerhalb eines Clusters zufällig ist oder durch bestimmte Wechselwirkungen aufgrund der Entmischungszone oder der Carbonkappe der Teilchen beeinflusst wird. Hierzu untersuchen wir eine dichte Suspension aktiver Janusteilchen mit $R = 3,88 \mu\text{m}$ bei einer Lichtintensität von $I = 1,88 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$. Die Mikroskopaufnahme in Abb. 5.11 zeigt die dichte Suspension mit eingezeichneten zweidimensionalen Projektionen der Orientierungen der Carbonkappen. Die Teilchenorientierung ist anscheinend zufällig ohne jegliche Vorzugsrichtung. Mittels einer detaillierten quantitativen Auswertung unter

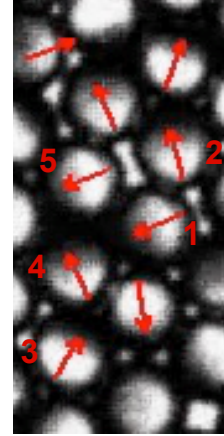


Abb. 5.11: Mikroskopaufnahme einer dichten Suspension aktiver Janusteilchen. Die Orientierungen der Carbonkappen sind durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die mit 1 - 5 gekennzeichneten Teilchen wurden für die weiteren Auswertungen verwendet. [102]

Einbeziehung der Korrelationsfunktionen der Kappenausrichtungen konnte kein systematischer Orientierungsmechanismus von Teilchen innerhalb dichter Suspensionen gefunden werden (für Details siehe [102]). Lediglich bei sehr geringen Teilchenabständen könnten vereinzelt schwache Wechselwirkungen nachgewiesen werden.

5.5 Kollektivverhalten aktiver und passiver Mikroschwimmer

5.5.1 Experimentelle Grundlagen

5.5.1.1 Herstellung der Proben und experimentelle Parameter

Eine Mischung aus aktiven und passiven Kolloiden identischer Größe wird unter Verwendung von Silicakügelchen mit $R = 2,0 \mu\text{m}$ hergestellt. Ein kleiner Anteil dieser Kolloide wird zuvor mit einer dünnen Carbonkappe bedampft und gemeinsam mit den unbehandelten Teilchen in eine kritische Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin überführt. Da Teilchen und Lösung anschließend in eine dünne Probenzelle mit einer Höhe ca. $6 \mu\text{m}$ eingebracht werden, führen sie eine auf zwei Dimensionen beschränkte Bewegung aus. Durch eine großflächige Beleuchtung der Zelle mit einem grünen Laser und Lichtintensitäten von $I \leq 5 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ wird Licht an den Carbonkappen der Janusteilchen absorbiert, was zu einer Erwärmung der Kappen führt. Daher kommt es zu einer lokalen Entmischung der Flüssigkeit in der Umgebung des Teilchens und damit zu einer aktiven Brown'schen Bewegung durch Diffusiophorese. Da die unbekappten Teilchen innerhalb der Probe jedoch keine absorbierenden Eigenschaften besitzen, ist ihre Bewegung weiterhin rein diffusiv. Aufgrund der Verwendung von Carbonkappen sowie hinreichend kleinen Lichtintensitäten kann entsprechend der Ausführungen in Abschnitt 5.4 davon ausgegangen werden, dass abgesehen von hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ausschließlich Hartkugelwechselwirkungen relevant sind und insbesondere Van-der-Waals sowie phoretische Attraktionen vernachlässigbar sind. Wir definieren die Péclet-Zahl in diesem System als $Pe = v/\sqrt{D_R \times D}$ mit der durch die externe Lichtintensität regelbaren Schwimmgeschwindigkeit v eines freien Teilchens sowie dessen Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizienten D_R und D . Die Schwimmgeschwindigkeit des Teilchens kann aus dem Kurzzeitverhalten des MSDs ermittelt werden (siehe 5.5.2), woraus sich ein Zusammenhang $v(I)$ ableiten lässt. Dieser ist für alle Teilchenkonzentrationen gültig, insbesondere auch in dichten Suspensionen, wo v aufgrund von häufigen Stößen mit benachbarten Objekten aus den Trajektorien nicht korrekt ermittelt werden kann. Der Flächenanteil aktiver und passiver Teilchen $\phi_{a,p} = A_{a,p}/A$ ist das Verhältnis der Querschnittsfläche aller Teilchen und der Fläche des Sichtfelds $A = 220 \times 290 \mu\text{m}^2$. Für die Summe der Querschnittsflächen aktiver bzw. passiver Teilchen mit Anzahl $N_{a,p}$ gilt $A_{a,p} = N_{a,p} \times \pi R^2$. Wir variieren bei den nachfolgenden Experimenten ϕ_p zwischen 0,1 und 0,9, während der Flächenanteil aktiver Teilchen bei einem konstanten Wert von $\phi_a \approx 0,01$ gehalten wird.

5.5.1.2 Videomikroskopisches Tracking der Teilchen

Analog zu den vorherigen Experimenten im Rahmen dieser Arbeit werden videomikroskopische Aufnahmen mit einer Bildrate von 7,5 fps durchgeführt. Eine Besonderheit

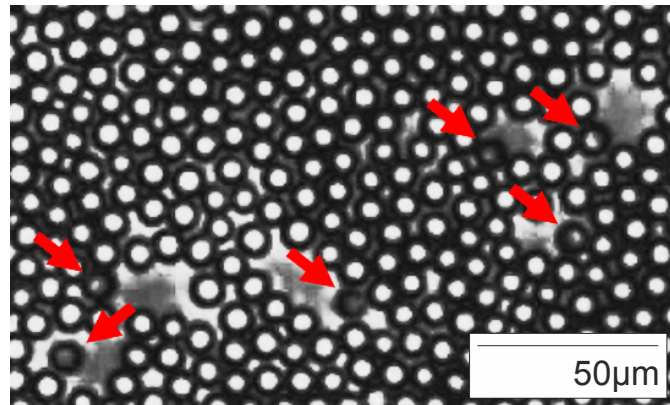


Abb. 5.12: Mikroskopaufnahme einer Mischung aus aktiven und passiven Teilchen bei $\phi_p = 0,62$. Aufgrund der Carbonkappen erscheinen die durch rote Pfeile markierten aktiven Teilchen in der Aufnahme deutlich dunkler und können durch diese Eigenschaft von den passiven Teilchen unterschieden werden. [117]

bei diesen Experimenten ist jedoch das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Teilchensorten, die durch ihre optischen Eigenschaften unterschieden werden sollen. Abb. 5.12 zeigt eine typische Mikroskopaufnahme des Experiments. Aktive Teilchen (markiert durch rote Pfeile) erscheinen aufgrund ihrer lichtabsorbierenden Carbonkappe deutlich dunkler im Bild als unbekappte passive Kolloide. Da die Kappe nur die Hälfte des Teilchens bedeckt und sich seine Orientierung aufgrund von Rotationsdiffusion und somit seine Helligkeit während eines Experiments ändert, stellt dies eine Schwierigkeit bei der Teilchendetektion dar. Aus diesem Grund werden zunächst beide Typen von Teilchen gleichzeitig unter Zuhilfenahme ihrer charakteristischen dunklen Begrenzungsringe getrackt. In einem nächsten Schritt wird die mittlere Helligkeit jedes Teilchens über die gesamte Länge des Videos berechnet. Falls dieser Mittelwert unterhalb eines bestimmten Schwellwerts liegt, welcher von den Details jedes Videos hinsichtlich Helligkeit und Kontrast abhängt, wird die Trajektorie des Objekts einem aktiven Teilchen zugeordnet. Diese Methode liefert verlässliche Ergebnisse für alle im Experiment verwendeten Teilchenkonzentrationen. Zur weiteren Verbesserung der Detektionsgenauigkeit wird als zusätzliches Kriterium die Dynamik des jeweiligen Teilchens herangezogen. Liegt seine Schwimmgeschwindigkeit v unterhalb eines bestimmten Schwellwerts, wird es trotz eines eventuell erfüllten Helligkeitskriteriums als passiv gewertet.

5.5.1.3 Optisches Auflösungsvermögen

Da für Auswertungen der nachfolgenden Abschnitte teilweise die Abstände von Teilchen bis auf mehrere zehn Nanometer genau aufgelöst werden müssen, soll an dieser Stelle auf das räumliche Auflösungsvermögen unseres Versuchsaufbaus eingegangen werden. Durch Eichung mit einem Gitter bekannter Gitterkonstante erfahren wir, welche physikalische Länge durch einen Pixel der Kamera in diesem Experiment aufgelöst wird: $1 \text{ Px} = 234 \text{ nm}$. Dieser Wert ist für die x- und y-Richtung aufgrund des Vorliegens von quadratischen Pixeln identisch. Da die Fläche eines Kolloids eine Vielzahl von Pixeln

enthält, ist die Genauigkeit der Positionsbestimmung jedoch wesentlich höher. Wichtige Fehlerquellen sind neben thermischem Rauschen des Kamerasensors noch sog. „clipping“-Effekte der Pixel an der Kante des Teilchens, welche sich negativ auf die Bestimmung der Schwerpunktsposition auswirken (für Details siehe [118]). Zur Abschätzung des experimentellen Messfehlers werden die Standardabweichungen der detektierten Positionen von unbeweglichen Teilchen herangezogen, welche an der Oberfläche des Substrats kleben. Hieraus ergibt sich ein Fehler von

$$\Delta x \approx \Delta y \approx 70 \text{ nm.} \quad (5.3)$$

5.5.2 Teilchendynamik in verdünnten Suspensionen

Die Dynamik der Schwimmer in verdünnten Suspensionen, in welchen gegenseitige Stöße selten vorkommen und vernachlässigbar sind, kann wie in Abschnitt 2.5.4 ausgeführt durch einen *Random Walk* mit *Persistenzlänge* $L = v\tau_r$ beschrieben werden, wobei v die Schwimmgeschwindigkeit und $\tau_r = 1/D_r$ ist. Für den Diffusionskoeffizienten wird der experimentell ermittelte Wert aus der Brown'schen Bewegung eines freien Teilchens bei ausgeschaltetem Antrieb verwendet ($D = 0,029 \mu\text{m}^2/\text{s}$) und der Rotationsdiffusionskoeffizient näherungsweise als $D_r = 3D/(2R)^2$ angenommen. Für sehr kurze Zeiten ($t \ll \tau_r$) erhält das MSD die Form

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2 \rangle = 4Dt + v^2 t^2. \quad (5.4)$$

In den nachfolgenden Experimenten wird die Teilchengeschwindigkeit v durch die externe Lichtintensität variiert. Durch Berechnung des MSDs für die Trajektorien der Schwimmer kann durch einen Fit an Gl. 5.4 mit dem freien Parameter v der Durchschnittswert für die Geschwindigkeit der aktiven Teilchen im System ermittelt werden. Aufgrund der besonders guten Statistik des MSDs bei kurzen Zeiten handelt es sich hierbei um eine stabile und wenig fehleranfällige Methode, welche auch zuverlässige Werte für v in dichteren Suspensionen liefert.

5.5.3 Induzierte Clusterbildung

Zur systematischen Untersuchung des Systems fixieren wir in allen Experimenten die Péclet-Zahl mittels der externen Lichtintensität auf einen konstanten Wert von $Pe \approx 20$. Weiterhin wird der Flächenanteil aktiver Teilchen bei $\phi_a \approx 0,01$ gehalten, während derjenige für die passiven Kolloide variiert wird. Vor Beginn jeder Messung wird die Probe zunächst für einen Zeitraum von ca. 60 min bei ausgeschalteter Beleuchtung im Gleichgewicht gehalten, sodass bei $t = 0$ s eine homogene Verteilung der Kolloide vorliegt. Die zeitliche Entwicklung einer Mischung aus passiven und aktiven Teilchen bei geringer Teilchendichte ($\phi_p = 0,4$) ist in Abb. 5.13 dargestellt. Nach dem Einschalten der Beleuchtung bei $t = 0$ s [Abb. 5.13 (a)] führen die aktiven Kolloide eine aktive Brown'sche Bewegung aus und wechselwirken mit den umliegenden passiven Teilchen. Aufgrund von Kollisionen zwischen aktiven und passiven Teilchen werden letztere beiseitegeschoben und es entstehen Hohlräume, in welchen sich die aktiven Schwimmer bevorzugt aufhalten. Wie dies in Abb. 5.13 (c) und (d) deutlich sichtbar ist, werden die passiven Teilchen durch

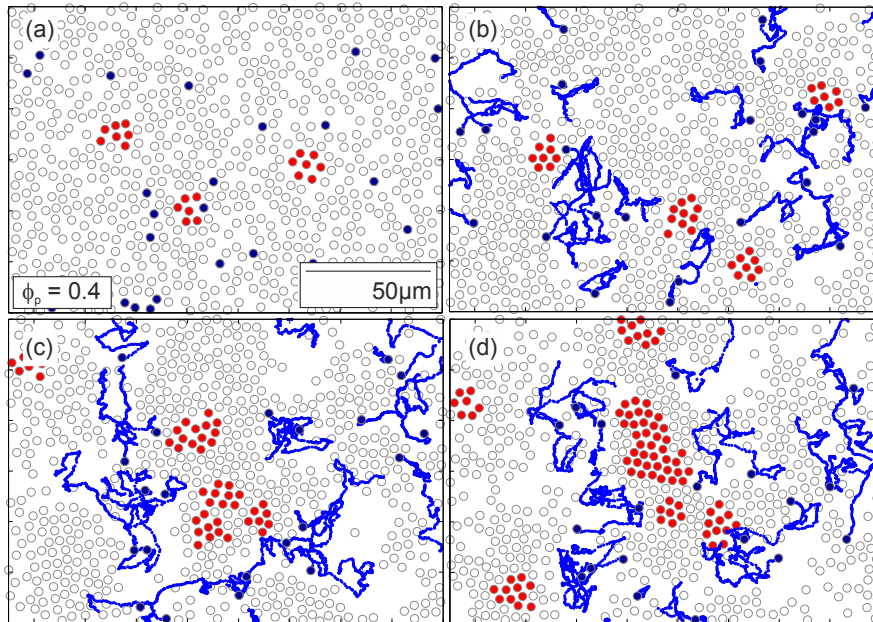


Abb. 5.13: Zeitliche Entwicklung einer Mischung aus aktiven und passiven Kolloiden bei $\eta_p = 0,4$ und $Pe \approx 20$ für $t = 0$ s (a), $t = 600$ s (b), $t = 900$ s (c) und $t = 1200$ s (d). Passive Kolloide sind durch offene graue Kreise dargestellt, während den Clustern zugehörige Teilchen zusätzlich rot eingefärbt sind. Aktive Kolloide sowie deren Trajektorien mit einer Länge von 300 s sind blau markiert bzw. als blaue Linien eingezeichnet. [117]

Stöße mit den aktiven räumlich eingengt und es kommt durch zunehmende Kompression zur Bildung zahlreicher kleiner Cluster, deren Form und Position zeitlich fluktuiert. Die typische Lebenszeit dieser Agglomerate beträgt mehrere hundert Sekunden. Jedes Teilchen, welches zu einem Cluster gehört, ist in Abb. 5.13 rot markiert und erfüllt die folgenden Kriterien:

1. Es besitzt die Koordinationszahl 6.
2. Die Abstände seinen nächsten Nachbarn mit Koordinationszahl 6 sind kleiner als $d = 7 \mu\text{m}$.
3. Es gehört einem zusammenhängenden Gebiet aus mindestens 7 Teilchen an, welche die Punkte 1 und 2 erfüllen.

Die Parameter dieser Kriterien sind derart gewählt, dass eine sinnvolle Erkennung von Clustern für alle untersuchten Teilchendichten gewährleistet ist. Punkt 1 des Kriteriums stellt sicher, dass kristalline Bereiche mit hexagonaler Ordnung vorliegen, während durch die zweite Bedingung die Kompaktheit des Clusters garantiert wird. Durch den dritten Punkt wird der Einfluss thermischer Fluktuationen reduziert, durch welche es auch ohne aktive Teilchen zur Bildung kurzlebiger kleiner Cluster kommen kann.

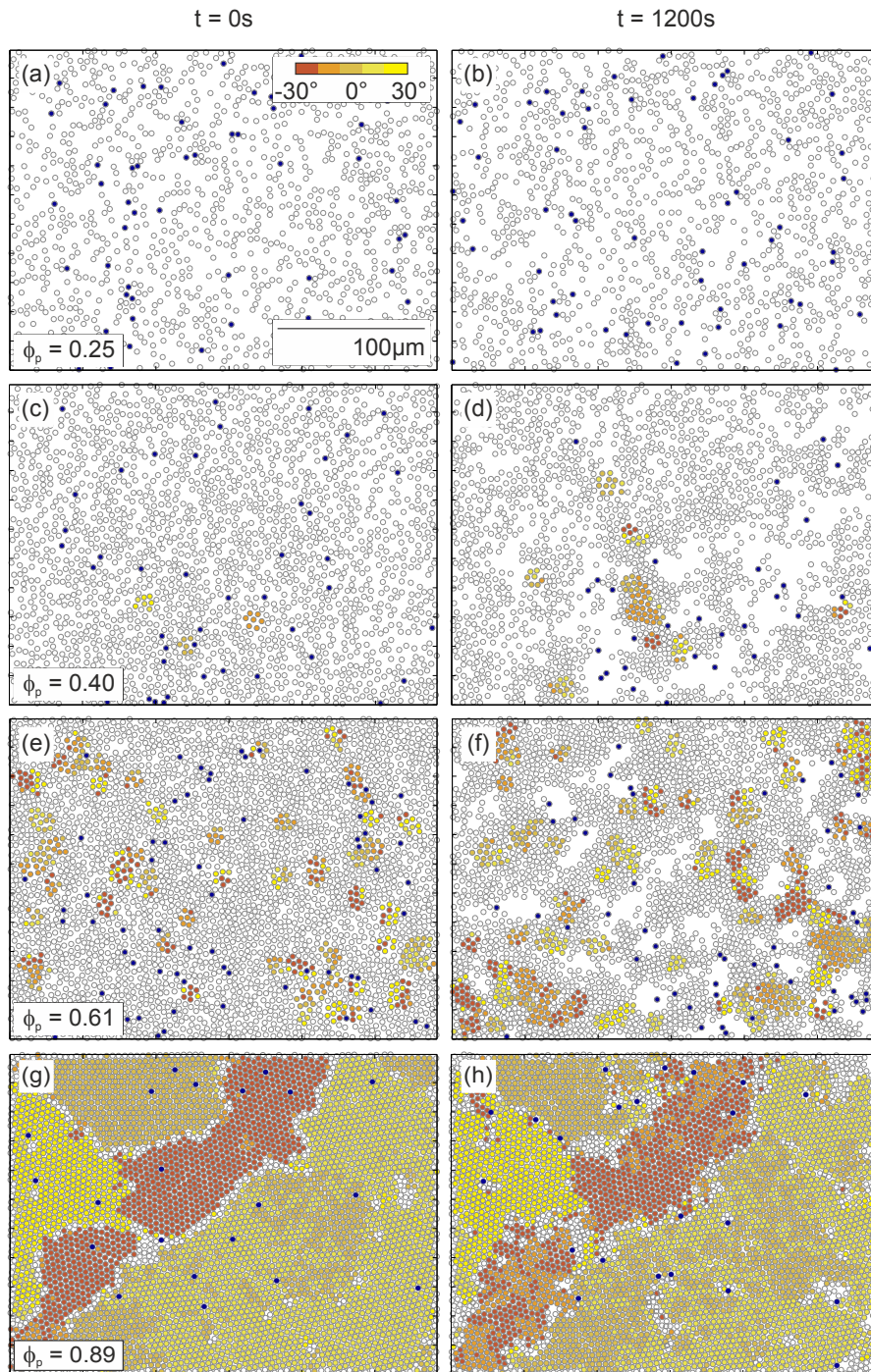


Abb. 5.14: Zeitliche Entwicklung einer Mischung aus aktiven und passiven Kolloiden bei unterschiedlichen Werten von ϕ_p für die Zeitpunkte $t = 0$ s und $t = 1200$ s. Die Parameter $Pe \approx 20$ und $\phi_a \approx 0,01$ werden konstant gehalten. Die Orientierung der Bildungswinkel von Teilchen innerhalb eines Clusters wird durch den Farbcode angegeben (siehe Text). Passive Kolloide, die nicht Teil eines Clusters sind, werden als offene graue Kreise dargestellt, aktive Kolloide sind blau markiert. [117]

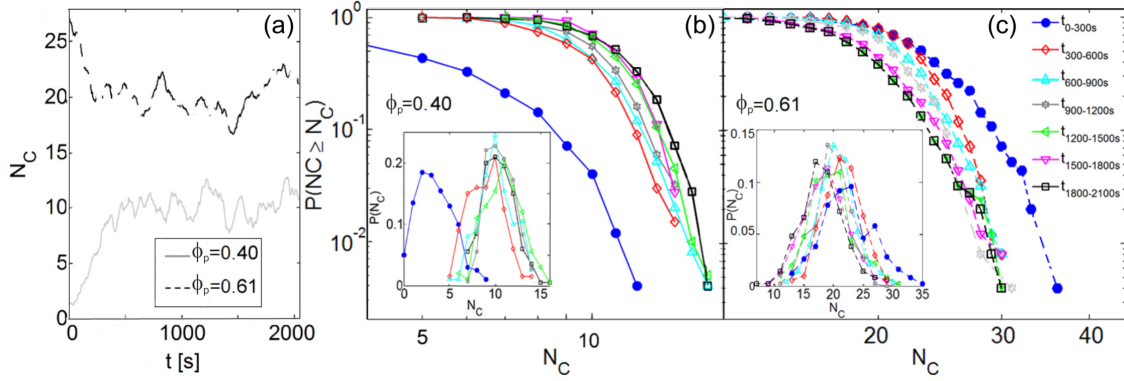


Abb. 5.15: (a) Zeitliche Entwicklung der Anzahl von Clustern N_C für $\phi_p = 0,40$ und $\phi_p = 0,61$ bei $Pe \approx 20$. (b), (c) Zugehörige „Complementary Cumulative Distribution Functions“ (CCDFs) von N_C für $\phi_p = 0,4$ bzw. $\phi_p = 0,61$, jeweils gemittelt über die angegebenen Zeitintervalle von 300 s. Die Innenteile der Abbildungen zeigen die zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen von N_C . [117]

5.5.4 Variation der passiven Teilchendichte

Die Experimente zeigen, dass der Effekt der aktiven Teilchen auf eine Suspension passiver Kolloide wesentlich von deren Dichte abhängt. Eine Übersicht der zeitlichen Entwicklung des Systems für unterschiedliche Werte von ϕ_p bei $\phi_a \approx 0,01$ zeigt Abb. 5.14. Hier ist für jede Teilchendichte das System sowohl im Gleichgewichtszustand bei $t = 0$ s als auch nach Erreichen eines stationären Zustands bei $t = 1200$ s dargestellt. Der Farbcode gibt die Orientierung der Bindungswinkel passiver Teilchen innerhalb von Clustern an. Diesen erhält man durch Auswertung des Orientierungsparameters

$$\psi_6(\mathbf{r}_j) = \frac{1}{6} \sum_{k=1}^6 \exp(6i\theta(\mathbf{r}_{jk})), \quad (5.5)$$

mit dem Winkel $\theta(\mathbf{r}_{jk})$ des Verbindungsvektors zwischen den Teilchen j , k und der x-Achse. Das Argument von $\psi_6(\mathbf{r}_j)$ gibt die Orientierung der Bindungswinkel des j -ten Teilchen zu seinen nächsten Nachbarn an, während der Betrag die Abweichungen der Bindungswinkel von denen eines perfekten Hexagons misst [119].

Obwohl man bei einer sehr niedrigen Teilchendichte ($\phi_p \leq 0,32$) gar keinen Effekt beobachtet [Abb. 5.14 (a), (b)], liegt bei leicht höherer Dichte ($0,32 < \phi_p \leq 0,48$) die zuvor diskutierte *induzierte Clusterbildung* vor [Abb. 5.14 (c), (d)]. Zur quantitativen Auswertung dieses Effekts betrachten wir die zeitliche Entwicklung der Anzahl an Clustern N_C innerhalb des Sichtfelds, siehe Abb. 5.15 (a). Diese Größe zeigt innerhalb der ersten 500 s einen starken Anstieg, bis sie bei größeren Zeiten anscheinend in Sättigung geht. Die starken Fluktuationen von $N_C(t)$, welche selbst bei großen Zeiten erhalten bleiben, spiegeln den dynamischen Charakter der Cluster aufgrund der Bewegung aktiver Teilchen wider. Wesentlich robuster gegen Fluktuationen sind entsprechende Wahrscheinlichkeitsverteilungen von N_C für verschiedene Zeitintervalle, wie in Abb. 5.15 (b) dargestellt. Der Innenteil dieser Abbildung zeigt die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(N_C)$ für das Vorliegen eines Clusters der Größe N_C innerhalb des Sichtfelds. Für $t > 300$ s liegt eine deutliche Konvergenz der Verteilungen vor, was nahe legt, dass das System nach diesen

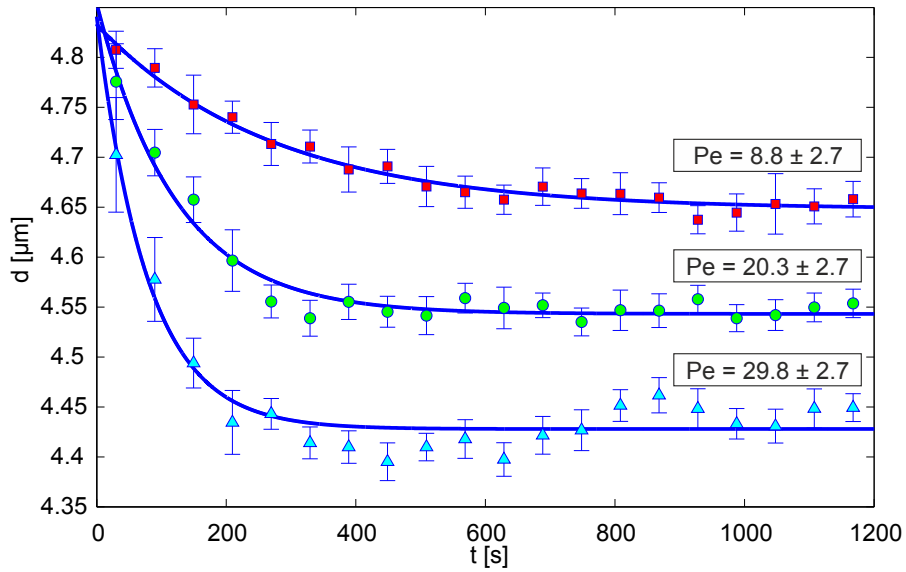


Abb. 5.16: Durchschnittlicher Abstand d von Teilchen innerhalb von Clustern in Abhängigkeit der Zeit für $\phi_p \approx 0,61$ bei unterschiedlichen Péclet-Zahlen. Jeder Datenpunkt repräsentiert einen zeitlich gemittelten Wert über 60 s. Die durchgezogenen Linien zeigen exponentielle Fit-Kurven mit den Zeitkonstanten $\tau = (270 \pm 24)$ s, (122 ± 14) s und (78 ± 12) s. [117]

Zeiten einen stationären Zustand erreicht hat. Des Weiteren sind die „Complementary Cumulative Distribution Functions“ (CCDFs) [120] für dieselben Zeitintervalle dargestellt, welche die Wahrscheinlichkeiten $P(N_C \geq N_C)$ dafür angeben, einen Cluster bestehend aus größer oder gleich N_C -Teilchen zu finden. Auch hier tritt für $t > 300$ s eine Konvergenz der Verteilungen ein.

In einem nächsten Schritt wird die Dichte der passiven Kolloide weiter angehoben. Bei $0,48 < \phi_p \leq 0,62$ liegen bereits im Gleichgewichtszustand zahlreiche kleine Cluster im Sichtfeld vor, wie das in Abb. 5.14 (e) dargestellte Beispiel zeigt. In diesem Regime ist die Kristallisation des Systems aufgrund der Bewegung der aktiven Mikroschwimmer noch effektiver. Die zu $t = 0$ s bereits vorhandenen Cluster werden komprimiert und verbinden sich zu größeren Einheiten, siehe Abb. 5.14 (e) und (f). Dieses *Verschmelzen von Clustern* hat mit zunehmender Zeit eine Abnahme von $N_C(t)$ zur Folge [Abb. 5.15 (a)]. Infolgedessen konvergieren die Wahrscheinlichkeitsverteilungen $P(N_C)$ und die entsprechenden CCDFs gegen kleinere Werte für N_C [Abb. 5.15 (c)]. Die Dynamik der Clusterbildung und die damit einhergehende *Kompression* existierender Agglomerate ist Abhängig von der Péclet-Zahl der aktiven Teilchen. In Abb. 5.16 ist der durchschnittliche Abstand d von Teilchen innerhalb von Clustern über der Zeit für unterschiedliche Werte von Pe aufgetragen. Die zeitliche Änderung von d kann offensichtlich gut durch einen exponentiellen Zerfall der Form $d(t) = A + B \times \exp(t/\tau)$ mit den Konstanten A und B beschrieben werden. Wie in Abb. 5.16 gezeigt ist, hängen sowohl die Sättigungswerte als auch die Abklingzeiten τ von der Péclet-Zahl ab.

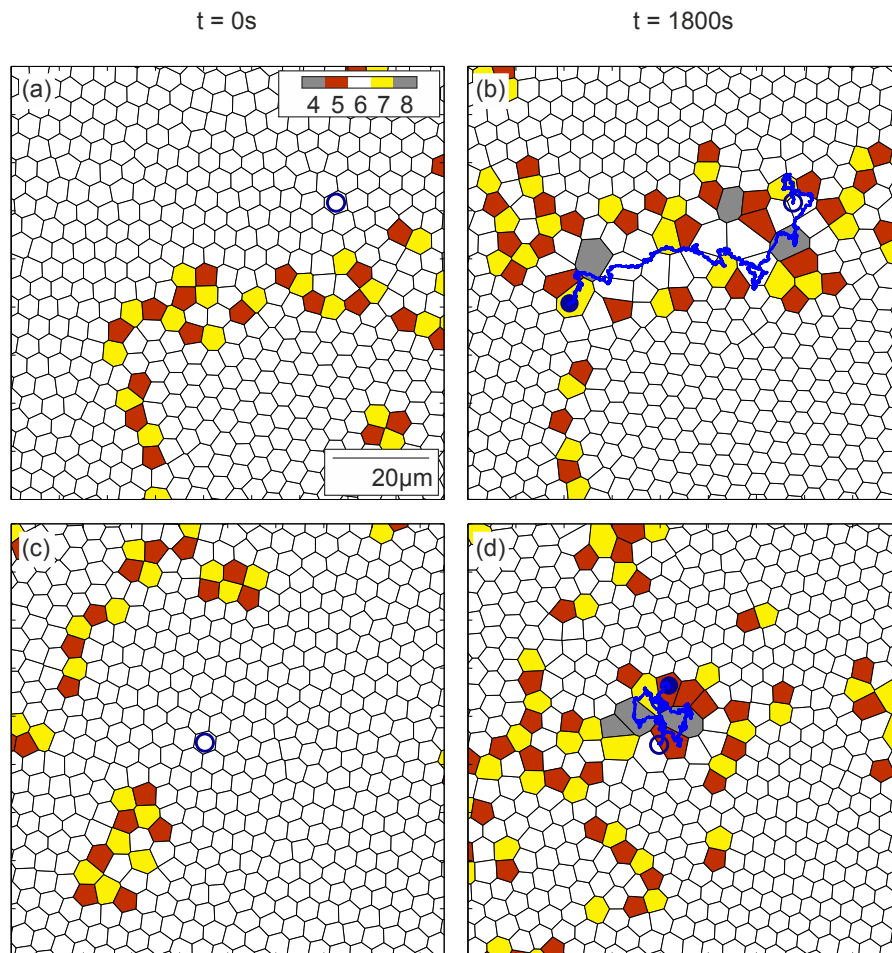


Abb. 5.17: Trajektorien aktiver Brown'scher Teilchen (blaue Linien) innerhalb einer dichten kolloidalen Suspension mit $\phi_p = 0,8$ und $Pe \approx 20$ nahe einer Korngrenze (a), (b) sowie innerhalb einer kristallinen Domäne (c), (d). Die Positionen der Kolloide werden durch die zugehörigen Voronoi-Zellen repräsentiert, deren Farbcode die Koordinationszahl des jeweiligen Teilchens angibt (siehe Legende). Die Koordinaten der aktiven Kolloide sind zu $t = 0\text{ s}$ und $t = 1800\text{ s}$ jeweils durch offene bzw. geschlossene Kreise gekennzeichnet. [117]

Flächenanteil aktiver Teilchen	Zustand
$\phi_p \leq 0,32 \pm 0,02$	Keine strukturellen Veränderungen
$0,32 \pm 0,02 < \phi_p \leq 0,48 \pm 0,08$	Induzierte Clusterbildung
$0,48 \pm 0,08 < \phi_p \leq 0,62 \pm 0,05$	Kompression und Verschmelzen von Clustern
$0,62 \pm 0,05 < \phi_p \leq 0,89 \pm 0,01$	Lokales Schmelzen und Bildung von Liniendefekten

Tab. 5.1: Durch die Bewegung aktiver Teilchen ($\phi_a \approx 0,01$, $Pe \approx 20$) verursachten strukturellen Veränderungen einer passiven kolloidalen Suspension mit Flächenanteil ϕ_p . [117]

5.5.5 Lokales Schmelzen und Liniendefekte

Eine weitere Erhöhung von ϕ_p führt, selbst ohne eine aktive Teilchenbewegung, zu einer spontanen Kristallisation des kolloidalen Systems. Für $\phi_p > 0,62$ beobachten wir einen sprunghaften Anstieg des Anteils von Teilchen innerhalb von Clustern, was beispielhaft in Abb. 5.14 (g) sichtbar ist. Hier liegen bereits zu Beginn des Experiments große kristalline Domänen vor. Bewegen sich aktive Teilchen durch den Kristall, kommt es zu einem *lokalen Schmelzen* der kristallinen Struktur und der Bildung von *Liniendefekten* entlang ihrer Trajektorien. Letzteres tritt verstärkt auf, wenn sich die aktiven Teilchen in der Nähe von Korngrenzen befinden. Vergleicht man deren Trajektorien [Abb. 5.17 (a), (b)] mit denen von Teilchen, welche sich tief innerhalb einer defektfreien kristallinen Region befinden [Abb. 5.17 (c), (d)], bemerkt man, dass Teilchen in der Nähe von Korngrenzen offenbar mehr Bewegungsfreiheit besitzen, schneller sind und daher innerhalb derselben Zeit deutlich größere Distanzen zurücklegen können. Durch die hohe Anzahl an Defekten in diesen Regionen erfahren die aktiven Teilchen offenbar einen geringeren Widerstand als diejenigen innerhalb einer kristallinen Domäne, welche nur ein *lokales Schmelzen*, jedoch keine oberflächlichen *Liniendefekte* verursachen. Eine weitere Konsequenz der Defektanfälligkeit von Korngrenzen ist die allmähliche Anhäufung aktiver Teilchen in diesen Regionen. Haben sie eine Korngrenze erreicht, ist aufgrund des Widerstands der kristallinen Bereiche ein erneutes Eindringen in diese äußerst unwahrscheinlich.

5.5.6 Überblick der strukturellen Veränderungen

Auf Basis von Experimenten mit mehr als 50 Proben bei unterschiedlichen passiven Teilchenkonzentrationen ϕ_p zwischen 0,10 und 0,90 konnten den Werten, wie in Tab. 5.1 dargestellt, entsprechende Zustände zugeordnet werden.

Für diese quantitative Auswertung wurde die Anzahl von Clustern innerhalb des Sichtfelds zu Beginn der Messung sowie nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes ausgewertet. In Abb. 5.18 sind beispielhaft einige Messwerte aufgetragen. Liegt die Dichte der passiven Kolloide unterhalb eines kritischen Wertes von $\phi_p = 0,32$, können keine strukturellen Änderungen im System beobachtet werden, daher ist $N_C = 0$ für die gesamte Messung. Erhöht man die Dichte der passiven Kolloide, führt die Bewegung der aktiven Teilchen zu einer *Induzierten Clusterbildung*, weshalb N_C ansteigt. Ab $\phi_p = 0,48$ tritt die *Kompression* sowie das *Verschmelzen von Clustern* in den Vordergrund, N_C sinkt. Für $\phi_a > 0,62$ kommt es zu einer spontanen Kristallisation des Systems und es liegen bereits zu Beginn der Messung große kristalline Bereiche vor. Entsprechend

unseres Clusterkriteriums liegt bei sehr hohen Dichten ein großer Cluster vor, welcher das gesamte Sichtfeld ausfüllt, siehe Abb. 5.14 (g), (h). Die aktiven Teilchen führen zwar zu einem *lokalen Schmelzen* und der *Bildung von Liniendefekten*, der große Cluster bleibt jedoch erhalten, weshalb während der gesamten Messung $N_C = 1$ ist (siehe Datenpunkt für $\phi_p = 0,89$ in Abb. 5.18).

5.5.7 Numerische Simulationen

Zur Verifizierung der experimentellen Resultate und der Demonstration des generischen Charakters unserer Erkenntnisse führen wir Computersimulationen unter Verwendung eines Minimalmodells durch. Wir betrachten ein zweidimensionales System bestehend aus 3000 Brown'schen Teilchen mit Hartkugelwechselwirkungen. Diese befinden sich innerhalb einer quadratischen Box mit harten Wänden. Die Bewegung der Kolloide wird durch deren Langevin-Gleichungen beschrieben. Für die Schwerpunktskoordinaten des k -ten passiven Teilchens gilt

$$\dot{\mathbf{r}}_k = \mathbf{f}_k, \quad (5.6)$$

mit dem Rauschterm \mathbf{f}_k (analoge Notation zu 3.5.1). Für das j -te aktive Brown'sche Teilchen gilt entsprechend

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_j &= v\hat{\mathbf{u}}_j + \mathbf{f}_j, \\ \dot{\phi}_j &= \tau_j, \end{aligned} \quad (5.7)$$

mit der Geschwindigkeit v , welche für alle aktiven Teilchen identisch ist. Zur Berücksichtigung der Substratoberflächen führen wir eine kurzreichweitige (< 50 nm) Abstoßung zwischen den Teilchen und der Wand ein. Weiterhin werden hydrodynamische Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden in die Simulation einbezogen. Ist ein Teilchen in seiner näheren Umgebung von anderen umgeben, führt dies zu einer Verringerung des effektiven Diffusionskoeffizienten aufgrund zusätzlicher „no-slip“ Randbedingungen seines Flussfelds mit den umgebenden Kolloiden, was als hydrodynamische Abschirmung bezeichnet wird [121]. Dies entspricht der Situation eines Teilchens in einem homogenen Medium mit erhöhter Viskosität. Durch Anpassung der lokalen Viskosität der Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Teilchendichte kann dieser Vielteilcheneffekt in die Simulationen integriert werden.

Die Ergebnisse der Computersimulationen in den Abb. 5.19 und 5.20 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten experimentellen Resultaten. Alle in Tab. 5.1 definierten Zustände des Systems treten auch in den Simulationen auf. Insbesondere ist sowohl die *induzierte Clusterbildung* als auch die *Kompression* und das *Verschmelzen von*

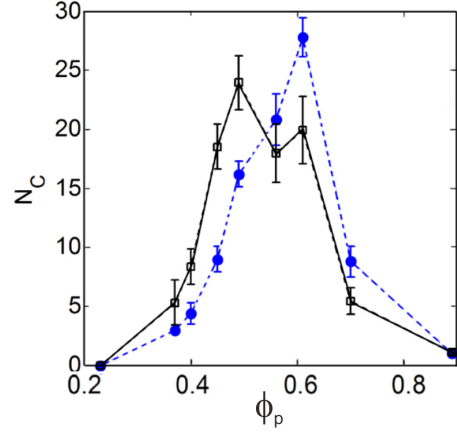


Abb. 5.18: Anzahl von Clustern N_C innerhalb des Sichtfelds zu Beginn der Messung (blaue Symbole) sowie nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei $t = 1200$ s (schwarze Symbole) bei $\phi_a \approx 0,01$ und $Pe \approx 20$.

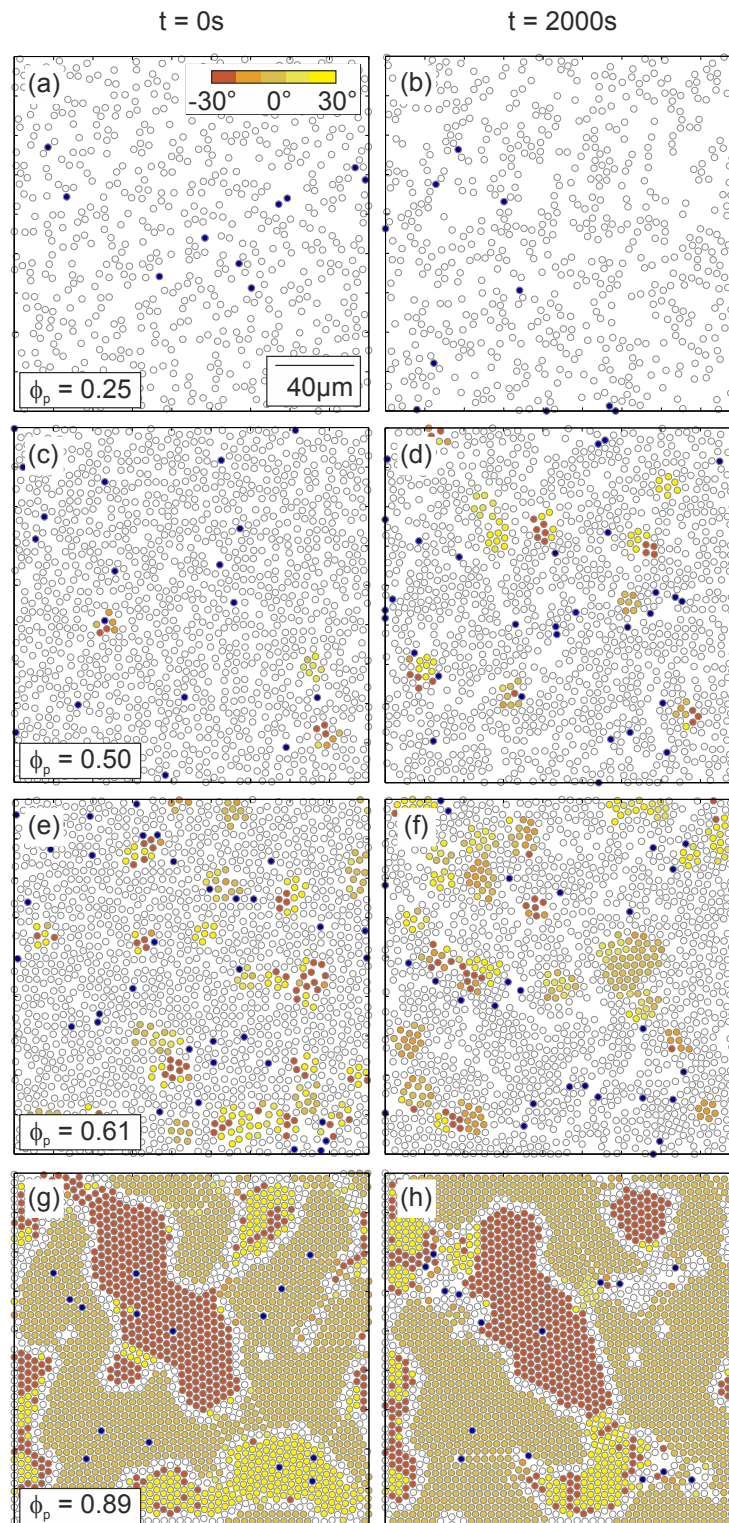


Abb. 5.19: Numerische Simulationen der zeitlichen Entwicklung einer Mischung aus aktiven und passiven Kolloiden (vgl. Abb. 5.14) bei unterschiedlichen Werten von ϕ_p für die Zeitpunkte $t = 0$ s und $t = 1200$ s. Die Parameter $Pe = 20$ und $\phi_a = 0,01$ werden konstant gehalten. Die Orientierung der Bildungswinkel von Teilchen innerhalb eines Clusters wird durch den Farbcode angegeben (siehe Text). Passive Kolloide, die nicht Teil eines Clusters sind, werden als offene graue Kreise dargestellt, aktive Kolloide sind blau markiert. [117]

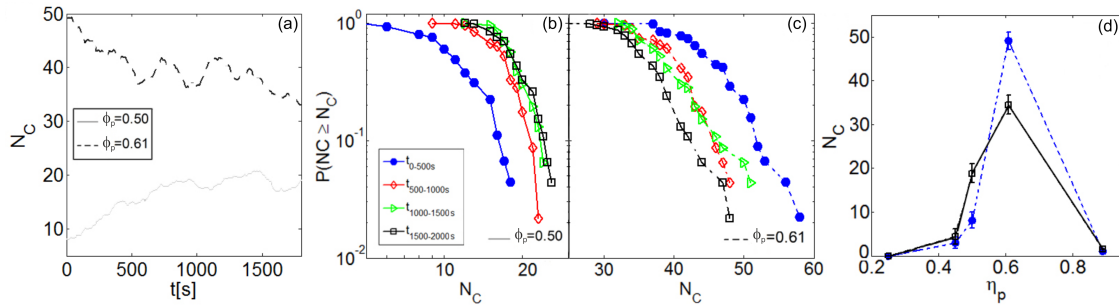


Abb. 5.20: Numerische Simulationen zu Fig. 5.15 und 5.18. (a) Zeitliche Entwicklung der Anzahl von Clustern N_C für $\phi_p = 0,50$ und $\phi_p = 0,61$ bei $Pe = 20$. (b), (c) Zugehörige „Complementary Cumulative Distribution Functions“ (CCDFs) von N_C für $\phi_p = 0,5$ bzw. $\phi_p = 0,61$, jeweils gemittelt über die angegebenen Zeitintervalle von 500 s. (d) Anzahl von Clustern N_C innerhalb des Sichtfelds zu Beginn der Messung (blaue Symbole) sowie nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes bei $t = 2000$ s (schwarze Symbole) bei $\phi_a = 0,01$ und $Pe = 20$. [117]

Clustern zu beobachten [Abb. 5.19 und 5.20], wenngleich die Werte für den passiven Flächenanteil ϕ_p nicht exakt mit den experimentellen Werten übereinstimmen. So setzt z. B. die *induzierte Clusterbildung* erst bei etwas höheren passiven Teilchendichten ein als in den Experimenten.

Dies ist wahrscheinlich auf die unvollständige Behandlung hydrodynamischer Effekte in den Simulationen zurückzuführen. Um deren Einfluss auf die Resultate zu überprüfen wurden testweise Simulationen ohne die Berücksichtigung der hydrodynamischen Abschirmung durchgeführt. In diesem Fall konnte keine *induzierte Clusterbildung* beobachtet werden, was die Bedeutung hydrodynamischer Wechselwirkungen innerhalb dieses Systems unterstreicht. Weiterhin konnte die experimentelle Beobachtung der präferentiellen Akkumulation aktiver Teilchen an den Korngrenzen der Domänen durch die Simulationen bestätigt werden. Der in Abb. 5.19 (g) gezeigte Gleichgewichtszustand wurde so präpariert, dass sich zu Beginn der Simulation zahlreiche aktive Kolloide tief im Innern der kristallinen Domänen befinden. Wie im Experiment beobachtet man nach einiger Zeit neben Kolloiden, die sich nur sehr wenig bewegen, auch das *lokale Schmelzen* und die *Bildung von Liniendefekten* [Abb. 5.19 (h)]. Letztere Effekte führen zu einer Akkumulation der aktiven Kolloide an den Korngrenzen der Domänen.

Eine Ausführung der Simulationen für deutlich größere Zeiten ($t = 8000$ s) offenbart bei sehr hohen Teilchendichten ($\phi_p = 0,89$) noch einen weiteren interessanten Effekt, siehe Abb. 5.21. Durch das ständige *lokale Schmelzen* und die anschließende Relaxation der kristallinen Struktur kommt es zu einer Vergrößerung bzw. Homogenisierung der Domä-

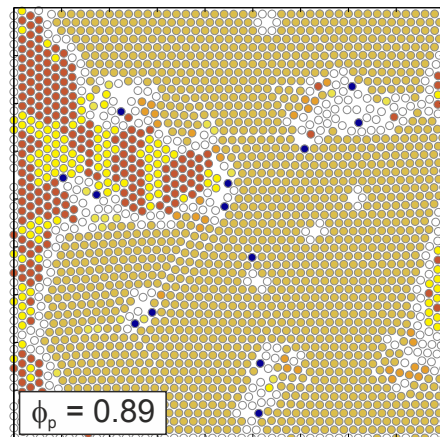


Abb. 5.21: Zeitliche Fortsetzung der Numerischen Simulation zu Abb. 5.19 (g) und (h) für $t = 8000$ s. [117]

nen. Die Bewegung der aktiven Teilchen führt dem System Energie zu, was zunächst zur Bildung von Störungen in der Kristallstruktur führt. Beim nachfolgenden Ausheilen nehmen die Kolloide mit hoher Wahrscheinlichkeit einen energetisch optimalen hexagonalen Zustand ein und es kommt langfristig zur Bereinigung von Defekten. Ähnliche Effekte konnten bereits beim lokalen Schmelzen eines kolloidalen Kristalls mittels optischer Pinzetten beobachtet werden [122].

5.6 Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wurden dichte Suspensionen aktiver Brown'scher Teilchen untersucht, welche lediglich Hartkugelwechselwirkungen ohne zusätzliche attraktive Wechselwirkungen aufweisen. Bei geringen Teilchendichten kommt es zur Entstehung kleiner *dynamischer Cluster*, die aus nur wenigen Kolloiden aufgebaut sind und ihre Form und Position schnell ändern. Bei höheren Teilchendichten kommt es zu einer Phasenseparation in eine feste Phase bestehend aus wenigen großen Clustern, die von einzelnen Kolloiden in einer verdünnten Gasphase umgeben sind. Ursächlich für die Entstehung der Cluster ist ein *Self-trapping* Mechanismus, bei welchem die gegenseitige Blockade der Schwimmer zur Bildung von Agglomeraten führt. Der Hauptteil dieses Kapitels befasst sich mit der Wechselwirkung von aktiven und passiven Strukturen. Hierbei ist es von Bedeutung, ob die passiven Strukturen im Raum fixiert oder frei beweglich sind. Feste Hindernisse konnten bereits in vorherigen Experimenten effektiv dazu genutzt werden, um aktive Schwimmer einzufangen oder entsprechend ihrer Aktivität zu sortieren. Völlig andere Resultate ergeben sich jedoch im Fall von beweglichen Hindernissen, was unsere experimentellen und numerischen Untersuchungen zeigen. Demnach beeinflusst eine sehr kleine Anzahl aktiver Schwimmer wesentlich die Dynamik einer passiven kolloidalen Suspension, was zu erheblichen strukturellen Veränderungen führen kann. Während bei kleineren passiven Teilchendichten die Bewegung der Mikroschwimmer zur Kristallisation der Kolloide in Form von *induzierten Clustern* führt, ist bei höheren Dichten tendenziell das Gegenteil der Fall und man beobachtet ein *lokales Schmelzen* und die *Bildung von Liniendefekten* innerhalb eines bestehenden kolloidalen Kristalls. Diese Experimente geben einerseits Aufschluss darüber, wie sich aktive Mikroschwimmer in Anwesenheit von passiven Hindernissen verhalten. Andererseits konnte gezeigt werden, dass die aktiven Teilchen im System zur Förderung der Kristallisation passiver Kolloide genutzt werden können, da insbesondere in dichten Suspensionen das *lokale Schmelzen* und die anschließende Relaxation eines kolloidalen Kristalls zu dessen Defektbereinigung und der Vergrößerung vorhandener kristalliner Domänen führen kann. Dies eröffnet potentielle Möglichkeiten zur Herstellung hochqualitativer Kristalle.

6 Mikroschwimmer in räumlichen Antriebsgradienten

Die bisherigen Untersuchungen beschränkten sich auf Mikroschwimmer mit räumlich konstanter Aktivität innerhalb des Sichtfelds. Wie theoretische und experimentelle Arbeiten zeigen, führt eine ortsabhängige Variation der ballistischen Geschwindigkeit aktiver Brown'scher Teilchen zu einer Änderung ihrer Dichteverteilung und kann daher zur gezielten Manipulation einer kolloidalen Suspension aus aktiven Mikroschwimmern eingesetzt werden. Dies ermöglicht beispielsweise die gezielte Akkumulation aktiver Kolloide in zuvor festgelegten Bereichen. Andererseits erhält man hierdurch Einblicke in das Verhalten realer Systeme, da die Bewegungsmuster biologischer Schwimmer häufig von räumlich variierenden Konzentrationsverteilungen beeinflusst werden. Ein bekanntes Beispiel in diesem Zusammenhang ist die *Chemotaxis* des *E. coli*-Bakteriums.

6.1 Chemotaxis von Bakterien

Bakterien zeigen ein *chemotaktisches* Verhalten und können gezielt einem chemischen Signal folgen, wie dies bereits in Abschnitt 1.2 am Beispiel des *E. coli*-Bakteriums diskutiert wurde. Erfolgt die Rotation seiner Flagellen im „run“-Modus, bewegt es sich geradlinig mit konstanter Geschwindigkeit v entlang seiner Achse $\hat{\mathbf{u}}$ voran. Nach einer bestimmten Zeit τ in der Größenordnung einiger Sekunden wechseln die Flagellen in den „tumble“-Modus, was zu einem Zittern des Bakteriums und einer zufälligen Richtungsänderung führt. Während seiner Bewegung detektiert das Bakterium ständig die Konzentration des chemischen Gradienten $\nabla\phi$. Bewegt es sich in die gewünschte Richtung, behält es den „run“-Zustand durch Verlängerung von τ bei. Andernfalls wird τ verkürzt und schneller in den „tumble“-Zustand übergegangen. Dieses Verhalten führt zu einer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Bakteriums in Regionen großer Konzentrationen der präferierten chemischen Substanz. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit von τ mit dem Konzentrationsgradienten ergibt sich

$$\tau^* = \tau + \alpha \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla\phi, \quad (6.1)$$

mit der modifizierten Zeit τ^* des „run“-Modus sowie der Konstanten α , welche die Kopplungsstärke von τ^* an das chemische Signal angibt [123]. Aufgrund der Abhängigkeit von τ^* vom Konzentrationsgradienten erhält man für die mittlere Ausrichtung des Bakteriums $\hat{\mathbf{u}}_{\text{eq}} = \alpha/3 \times \nabla\phi$. Diese *Polarisation* des Objekts resultiert in einer *effektiven Driftgeschwindigkeit* entlang des chemischen Gradienten

$$\mathbf{v}_{\text{eff}} = v \hat{\mathbf{u}}_{\text{eq}} = v\alpha/3 \times \nabla\phi. \quad (6.2)$$

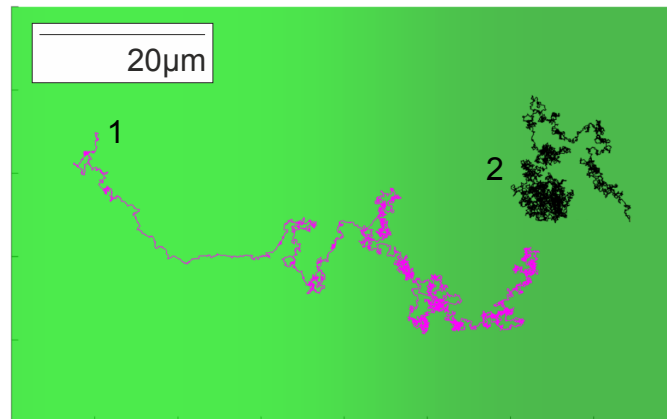


Abb. 6.1: Trajektorien sphärischer aktiver Brown'scher Teilchen innerhalb eines Beleuchtungsgradienten. Befinden sich die Schwimmer in beleuchteten Bereichen (helles grün), zeigen sie aktive Brown'sche Bewegung (Trajektorie 1), während diejenigen in dunklen Bereichen eine rein diffusive Bewegung ausführen (Trajektorie 2). [70]

6.2 Aktive Janusteilchen innerhalb eines sinusförmigen Antriebsfeldes

Zur Untersuchung künstlicher aktiver Schwimmer mit räumlich variablen Geschwindigkeitsverteilungen verwenden wir sphärische Janusteilchen in einer kritischen Mischung aus Wasser und 2,6-Lutidin, welche innerhalb einer dünnen Probenzelle eine zweidimensionale Bewegung ausführen können. Im Gegensatz zu den vorherigen Experimenten erfolgt die Ausleuchtung der Probenzelle nun mit einem räumlich inhomogenen Lichtfeld¹, dessen ortsabhängige Intensität proportional zur ballistischen Teilchengeschwindigkeit v ist. In Abb. 6.1 ist die Bewegung zweier aktiver Mikroschwimmer innerhalb eines Helligkeitsgradienten in x-Richtung dargestellt. Hält sich ein Teilchen im hellen Bereich des Sichtfelds auf, führt es eine aktive Brown'sche Bewegung aus, was gut anhand des linken Teils von Trajektorie 1 erkennbar ist. Je weiter sich das Teilchen jedoch nach rechts zu geringeren Lichtintensitäten hin bewegt, desto schwächer wird der diffusiophoretische Antrieb und es erfolgt der Übergang zu einer rein Brown'schen Bewegung (siehe rechter Teil von Trajektorie 1 und Trajektorie 2).

Um zu verstehen, wie eine räumlich variable Antriebskraft eine Verteilung aktiver Schwimmer beeinflusst, betrachten wir deren Bewegung innerhalb eines Sichtfelds mit sinusförmiger Helligkeitsmodulation in x-Richtung [Abb. 6.2 (a) und (b)]. Zu Beginn der Messung sind die aktiven Teilchen in Form einer Gleichgewichtsverteilung statistisch angeordnet. Zur Vermeidung gegenseitiger Wechselwirkungen zwischen den Mikroschwimmern wird deren Flächenanteil bei geringen Werten von $\phi_a \approx 0,1 - 0,2$ gehalten. Nach Einschalten der Beleuchtung beobachten wir eine systematische Bewegung der aktiven Teilchen in die dunklen Regionen des Sichtfelds, bis sie dort nach ca. 500 s akkumulieren und das System einen stationären Zustand erreicht.

Zur weiteren Auswertung wird das Sichtfeld in vertikale Streifen gleicher Größe unterteilt

¹Für experimentelle Details hinsichtlich der Erzeugung des Lichtfelds siehe Abschnitt 3.3 in [70].

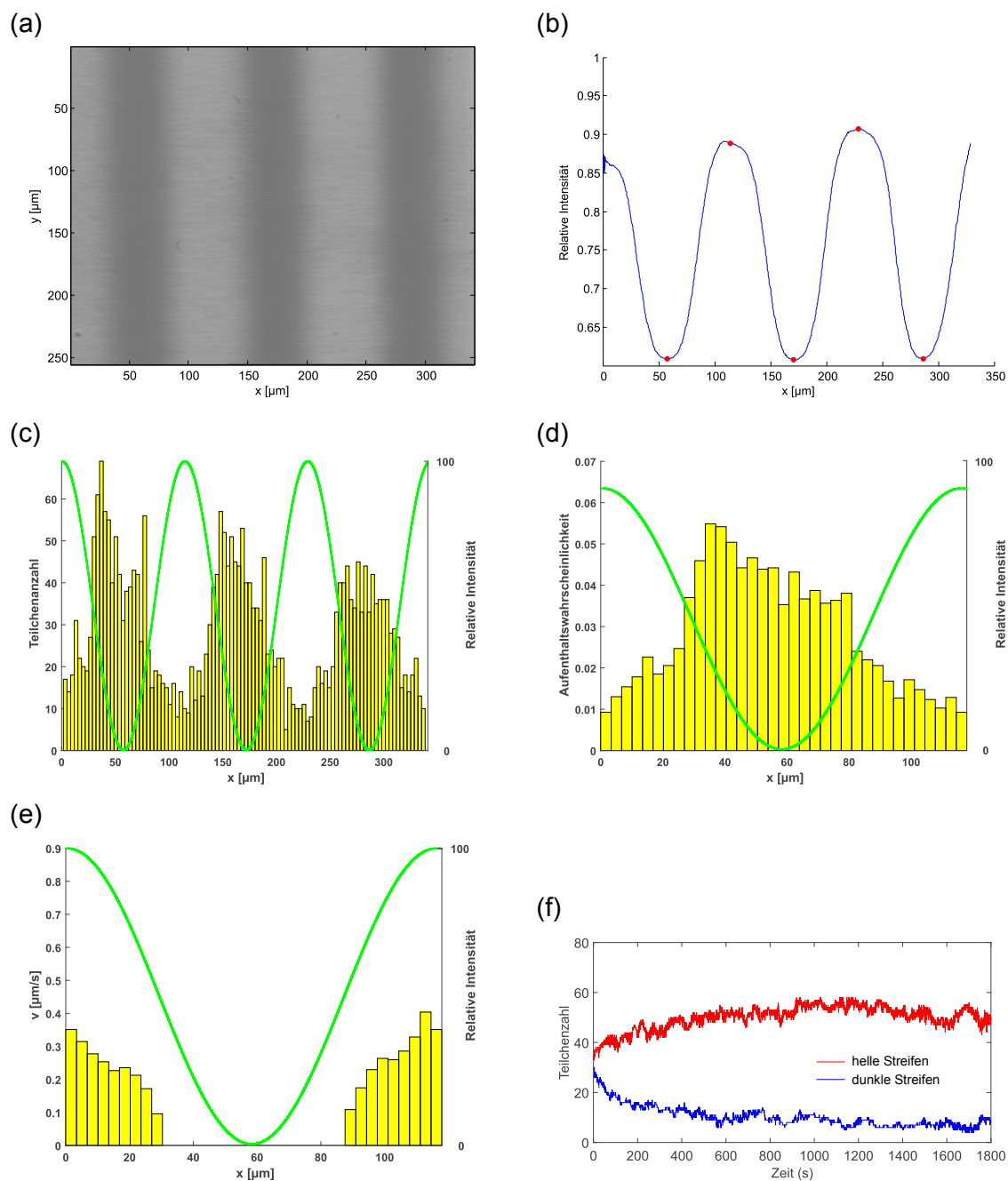


Abb. 6.2: (a) Sichtfeld mit sinusförmiger Helligkeitsmodulation in x-Richtung. (b) Zugehörige Intensitätsverteilung (Maxima und Minima sind durch rote Punkte markiert). (c) Verteilung aktiver Kolloide bei $t = 1800$ s. (d) Auf eine Periode projizierte Aufenthaltswahrscheinlichkeit der aktiven Kolloide. (e) Mittlere Teilchengeschwindigkeit innerhalb einer Periode. In (c) - (e) wird die relative Lichtintensität des Lasers durch die grüne Kurve angegeben. (f) Zeitliche Entwicklung der Teilchenanzahl in beleuchteten und unbeleuchteten Bereichen. [70]

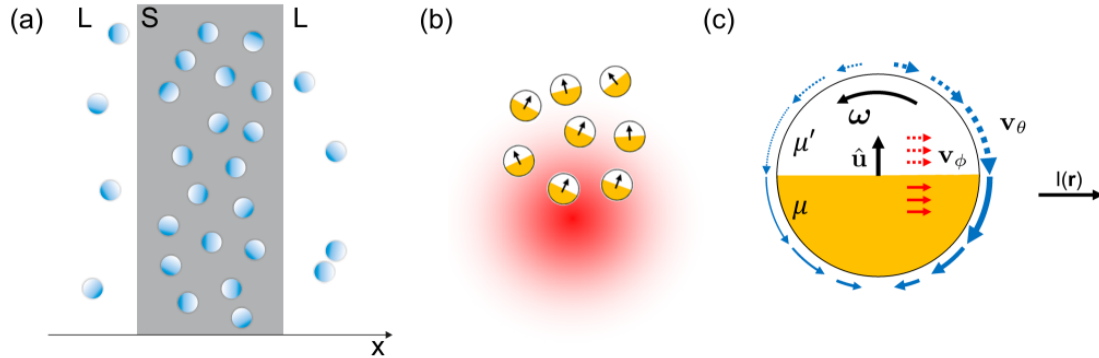


Abb. 6.3: (a) Skizze zur theoretischen Beschreibung eines in zwei Regionen unterteilten Systems: Im Bereich L führen die Teilchen eine aktive Brown'sche Bewegung aus, während sie sich im Bereich S rein diffusiv bewegen. [70] (b) Polarisation von aktiven sphärischen Janusteilchen durch einen Gradienten der Lichtintensität. [123] (c) Sphärisches Janusteilchen mit den Mobilitätskonstanten μ und μ' innerhalb eines inhomogenen Lichtfelds $I(\mathbf{r})$. Die Gleitgeschwindigkeit hat sowohl polare als auch azimutale Beiträge \mathbf{v}_θ und \mathbf{v}_ϕ , was zu einer Rotation des Teilchens mit der resultierenden Winkelgeschwindigkeit ω führt. [123]

und die jeweilige Anzahl der sich darin befindlichen Teilchen ermittelt. In Abb. 6.2 (c) ist auf diese Art und Weise die Verteilung der Kolloide nach einer Messdauer von 1800 s dargestellt. Wie anhand der Abbildung klar erkennbar ist, existiert eine Korrelation zwischen der ortsabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen sowie der relativen Lichtintensität des Lasers. Zur Verdeutlichung dieses Effekts und zwecks besserer Statistik summieren wir die ermittelten Teilchenanzahlen auf und projizieren diese auf eine Periode. Die sich hieraus ergebenden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, ein Teilchen innerhalb eines vertikalen Streifens anzutreffen, sind in Abb. 6.2 (d) dargestellt. Abb. 6.2 (e) zeigt die zugehörige Verteilung der ortsabhängigen ballistischen Teilchengeschwindigkeiten, welche aus deren MSDs nach der in Abschnitt 5.5.2 beschriebenen Methode ermittelt wurden. Die zeitliche Entwicklung der Teilchenanzahl in hellen und dunklen Streifen ist in Abb. 6.2 (e) dargestellt. Deutlich sichtbar ist die zügige Umverteilung der Teilchen von hellen in dunkle Streifen innerhalb der ersten 500 s und der anschließende Übergang in einen stationären Zustand. Diese Ergebnisse bestätigen die zuvor geäußerte These der Akkumulation der Schwimmer in den dunklen Bereichen des Sichtfelds, wo sie aufgrund der geringen Lichtintensität eine rein diffusive Bewegung ausführen. Für den Versatz zwischen dem Maximum der Verteilung und dem Minimum der relativen Lichtintensität in Abb. 6.2 (d) war bei diesen Messungen eine Dejustage des Lasers verantwortlich.

6.3 Theoretische Modelle

Zur Akkumulation der Mikroschwimmer in Bereichen geringer Aktivität tragen mehrere Effekte bei. Wir betrachten ein theoretisches System, welches in zwei Regionen unterschiedlicher Teilchenaktivität gegliedert ist, siehe Abb. 6.3 (a). Die sich in L befindlichen Teilchen führen eine aktive Brown'sche Bewegung mit effektiver Diffusionskonstante D_L aus, während sich diejenigen in S rein diffusiv mit D_S bewegen. Aufgrund der unter-

schiedlichen Diffusionskonstanten kommt es zu einer Anhäufung der Kolloide im Bereich geringerer Diffusion, die im Folgenden mittels der Überschussdichte α beschrieben wird, welche über die zweidimensionalen Flächenanteile ϕ_S und ϕ_L innerhalb der Bereiche S und L durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{\phi_S}{\phi_L} - 1 \quad (6.3)$$

definiert ist. Ausgehend vom Fick'schen Gesetz der Diffusion lässt sich ein Ausdruck für α in Abhängigkeit der effektiven Diffusionskonstanten herleiten [124]. Aus $\rho_S/\rho_L = \sqrt{D_L/D_S}$ folgt

$$\alpha = \sqrt{\frac{D_L}{D_S}} - 1. \quad (6.4)$$

Die Bewegung von Kolloiden in einem inhomogenen System mit zwei unterschiedlichen effektiven Diffusionskonstanten führt demnach zu einer erhöhten Teilchendichte innerhalb des Bereichs mit geringeren Werten von D . Die hier betrachtete theoretische Situation weist eine klare Analogie zu den oben beschriebenen Experimenten auf, wenngleich in diesen eine sinusförmige Modulation der effektiven Diffusionskonstanten vorgenommen wurde. Diese Ergebnisse bestätigen die experimentellen Beobachtungen qualitativ.

Bei den bisherigen theoretischen Betrachtungen wurde von punktförmigen Teilchen ausgegangen. Es gibt allerdings einen weiteren Effekt, welcher den Antriebsmechanismus der Schwimmer aufgrund ihrer Kugelform beeinflusst. Eine räumlich variierende Lichtintensität kann dazu führen, dass je nach Orientierung des Teilchens innerhalb des Gradienten bestimmte Bereiche der Carbonkappe stärker erhitzt werden als andere. Dies führt zu einem Bruch der axialen Symmetrie der Entmischungszone bezüglich der beiden Hälften des Janusteilchens. Wie in den Experimenten zu beobachten ist, führt dies vorzugsweise zu einer antiparallelen Ausrichtung der Normalenvektoren der Teilchenkappen bezüglich des Lichtgradienten [Abb. 6.3 (b)].

Wie aus einer theoretischen Arbeit von Bickel et al. [123] hervorgeht, besitzt in einem solchen Fall die Gleitgeschwindigkeit sowohl eine polare als auch eine azimutale Komponente, welche in Verbindung mit den beiden unterschiedlichen Mobilitätskonstanten μ' und μ von Teilchen und Kappe zu einem Drehmoment bzw. einer Rotation mit Winkelgeschwindigkeit

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{n} \times CI(\mathbf{r}_0)\nabla \ln(I(\mathbf{r}_0)) \equiv \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{A} \quad (6.5)$$

führt. $I(\mathbf{r}_0)$ ist die Lichtintensität am Ort des Teilchens [Abb. 6.3 (c)]. Die Konstante C enthält neben Termen, welche proportional zu $\mu' \pm \mu$ sind, die Wärmeleitfähigkeiten von Teilchen und Lösungsmittel. Das Vorzeichen dieser Konstante hängt folglich von Materialeigenschaften ab und bestimmt, ob sich der Schwimmer parallel oder antiparallel zum Lichtgradienten ausrichtet. Analog zu der *Chemotaxis* des *E. coli*-Bakteriums folgt hieraus eine *Polarisation* der Teilchen, die durch den Vektor $\hat{\mathbf{u}}_{\text{eq}} = \mathbf{A}/(3D_r)$ gegeben ist. Die zugehörige *effektive Driftgeschwindigkeit* der Schwimmer innerhalb des Lichtgradienten lautet

$$\mathbf{v}_{\text{eff}} = v\hat{\mathbf{u}}_{\text{eq}}. \quad (6.6)$$

In diesem Zusammenhang ist v die ballistische Geschwindigkeit des Teilchens und D_r seine Rotationsdiffusionskonstante.

6.4 Zusammenfassung

Findet die diffusiophoretische Bewegung aktiver Brown'scher Teilchen innerhalb eines räumlich inhomogenen Lichtfelds statt, beobachtet man eine Akkumulation der Schwimmer in den dunklen Bereichen mit geringer Teilchengeschwindigkeit. Dies ist einerseits auf ihre unterschiedlichen effektiven Diffusionskonstanten in den verschiedenen Regionen des Systems zurückzuführen. Weiterhin entsteht aufgrund der asymmetrischen Erwärmung der lichtabsorbierenden Kappen ein Drehmoment, was eine *Orientierungspolarisation* der Schwimmer zur Folge hat. Wegen ihrer antiparallelen Ausrichtung bezüglich des Gradienten Schwimmen die Teilchen aktiv in Richtung geringerer Lichtintensitäten. Dieser Mechanismus weist interessante Parallelen zur *Chemotaxis* von *E. coli*-Bakterien auf, die sich ebenfalls auf einen chemischen Gradienten zubewegen können. Die *Polarisation* aktiver Brown'scher Schwimmer bietet Potential für weitere Anwendungen, wie z.B. die Realisierung einer kolloidalen Ratsche, die den gezielten Transport von Teilchen in eine bestimmte Richtung ermöglichen könnte.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die aktive Brown'sche Bewegung von Janusteilchen in Abhängigkeit ihrer Geometrie und ihren Wechselwirkungen mit festen und dynamischen Strukturen untersucht. In diesem Zusammenhang konnte am Beispiel L-förmiger Schwimmer gezeigt werden, dass sie aufgrund ihrer asymmetrischen Form einem zusätzlichen Drehmoment unterliegen, welches zu einer kreisförmigen Bewegung führt. Dieses wird einerseits durch einen effektiven Hebelarm aufgrund der relativen Lage der Antriebskraft hinsichtlich des Schwerpunkts des Teilchens erzeugt. Ein weiterer, jedoch deutlich schwächerer Beitrag entsteht aufgrund der viskosen Reibung des asymmetrischen Objekts mit der umgebenden Flüssigkeit. Da beide Beiträge linear mit der Geschwindigkeit des Schwimmers skalieren, ist der Kreisradius konstant und hängt nur von seinen geometrischen Eigenschaften ab. Wechselwirken solche Teilchen mit einer ebenen Wand, kommt es in Abhängigkeit des Auftreffwinkels entweder zu einer stabilen Gleitbewegung oder einer Reflexion. Diese Erkenntnisse könnten Aufschluss darüber geben, wie sich asymmetrische biologische Schwimmer in beengten Geometrien verhalten. Weiterhin könnte die stabile Gleitbewegung zum effektiven Transport von Schwimmern innerhalb von Kanälen genutzt werden. In einem nächsten Schritt wurden L-förmige Schwimmer zur Untersuchung der negativen Gravitaxis eingesetzt, welche in zahlreichen biologischen Zellen auftritt und Gegenstand der aktuellen Forschung ist. Bei diesem Phänomen liegt eine der Schwerkraft entgegengerichtete geradlinige Bewegung nach oben vor. Allerdings ist es im Fall einiger Organismen unklar, ob hierfür passive physikalische oder aktive physiologische Mechanismen verantwortlich sind. Wie durch unsere Experimente und numerische Simulationen mit zwei gekoppelten Langevin-Gleichungen gezeigt werden konnte, stellt die geometrische Asymmetrie eines Schwimmers mit homogener Massendichte eine hinreichende Bedingung zur Erzeugung der negativen Gravitaxis dar. Durch die Asymmetrie des Objekts entsteht aufgrund der Gravitationskraft ein Drehmoment, welches unter geeigneten Bedingungen dem Antriebsdrehmoment des Schwimmers entgegengerichtet ist. Diese Drehmomentfreiheit ermöglicht ihm eine zum Gravitationsvektor antiparallele Bewegung mit konstanter Orientierung. Eine weitere Erhöhung der Antriebskraft wird zunächst durch eine stärkere Verkippung des L-förmigen Teilchens kompensiert, bis dies nach Überschreiten eines kritischen Wertes nicht mehr möglich ist und es zur Ausführung einer zyklodischen Kreisbewegung nach unten kommt. Neben der Erhöhung der Antriebskraft kann auch eine Vergrößerung des effektiven Hebelarms das Auftreten der negativen Gravitaxis verhindern, weil in diesem Fall das Antriebsdrehmoment nicht mehr durch das Gravitationsdrehmoment kompensiert werden kann. Der hier demonstrierte passive Rückstellmechanismus, welcher aus der Formasymmetrie eines Schwimmers innerhalb eines externen Kraftfelds resultiert, könnte zukünftig zur Orientierungssynchronisation von Objekten und zu ihrem systematischen Transport eingesetzt werden. Weiterhin ergeben sich potentielle Möglichkeiten, um aktive Mikroschwimmer innerhalb eines Gravitationsfelds entsprechend ihrer

Eigenschaften wie Chiralität oder Antriebsstärke zu sortieren.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit kollektiven Phänomenen aktiver Mikroschwimmer. Es wurden zunächst unterschiedlich dichte Suspensionen aus sphärischen Schwimmern betrachtet, welche näherungsweise wie harte Kugeln miteinander wechselwirken. Bei geringeren Dichten kommt es zur Bildung kleiner dynamischer Cluster, deren Form und Position starken Fluktuationen unterworfen ist. Die Größe dieser Agglomerate nimmt linear mit der Geschwindigkeit der Teilchen zu. Bei hinreichend hoher Teilchendichte zeigt sich eine Phasenseparation in eine feste Phase aus wenigen großen Clustern und eine verdünnten Gasphase. Durch Untersuchungen der Orientierungen der Janusteilchen konnte festgestellt werden, dass für die Entstehung der Cluster ein self-trapping Mechanismus verantwortlich ist, welcher auf einer gegenseitigen Blockade der Antriebskräfte der Schwimmer beruht. Im Hauptteil dieses Abschnitts wurde ausgehend von diesen Resultaten die Interaktion aktiver und passiver Kolloide studiert. Wie dies bereits aus früheren Experimenten hervorgeht, kann beispielsweise die Wechselwirkung von aktiven Mikroschwimmern mit festen, periodisch angeordneten Hindernissen dazu genutzt werden, diese einzufangen oder sie entsprechend ihrer Aktivität zu sortieren. Eine gänzlich andere Situation liegt jedoch vor, falls diese Hindernisse beweglich sind und eine eigene Dynamik besitzen. Zur Untersuchung dieses Falls wurde eine kolloidale Suspension aus sphärischen passiven Kolloiden mit sehr wenigen ($<1\%$) aktiven Mikroschwimmern gleicher Form und Größe versetzt. Bei kleinen passiven Teilchendichten führen die aktiven Kolloide zur Bildung neuer oder der Vergrößerung vorhandener kristalliner Cluster. Bei hohen Dichten liegt hingegen bereits zu Beginn der Messung ein kolloidaler Kristall vor. Hier bewirken die aktiven Teilchen auf kurzen Zeitskalen genau das Gegenteil und führen zu einem lokalen Schmelzen und der Bildung von Liniendefekten innerhalb der kristallinen Struktur. Das wiederholte lokale Schmelzen und Erstarren des Kristalls bewirkt jedoch längerfristig ein systematisches Wachstum sowie eine Defektbereinigung vorhandener kristalliner Domänen, woraus sich potentielle Möglichkeiten zur effizienten Produktion qualitativer kolloidaler Kristalle ergeben, welche in vielen Bereichen der Industrie benötigt werden. Andererseits könnten Mikroschwimmer zur beabsichtigten Erzeugung von lokalen Störstellen in vorhandenen kristallinen Strukturen eingesetzt werden.

Im letzten Abschnitt dieser Arbeit wurde die Bewegung von Mikroschwimmern untersucht, deren Geschwindigkeit sich ortsabhängig ändert. Hierzu wurden erste Messungen mit einem sinusförmigen Licht- bzw. Geschwindigkeitsfeld herangezogen. Unsere Experimente zeigen eine Akkumulation der aktiven Brown'schen Teilchen innerhalb der Bereiche geringer Teilchengeschwindigkeit. Die Einbeziehung kürzlich erschienener theoretischer Arbeiten legt nahe, dass dies sowohl auf ihre unterschiedlichen effektiven Diffusionskonstanten als auch auf Polarisierungseffekte ihrer Orientierung zurückzuführen ist. Letztere können durch asymmetrisches Heizen der Carbonkappen der Teilchen innerhalb des Lichtgradienten begründet werden, welche für ihren diffusiophoretischen Antrieb verantwortlich sind. Das Verhalten der künstlichen Mikroschwimmer zeigt interessante Parallelen zur Chemotaxis von Bakterien, welche sich ebenfalls in Richtung eines externen (chemischen) Gradientenfelds bewegen können. Außerdem kann mit dieser Methode die Dichteverteilung von Mikroschwimmern beliebig modifiziert werden. Dies ermöglicht einerseits, aktive Teilchen innerhalb bestimmter Regionen dynamisch einzufangen. Andererseits könnte durch Ausnutzung der Polarisierungseffekte mittels einer kolloidalen Ratsche der systema-

tische Transport von aktiven Teilchen in eine bestimmte Richtung realisiert werden.

Erklärung

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

Stuttgart, den 06.07.2015

Felix Kümmel

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen herzlich, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Bechinger, der mich nach Abschluss meiner Diplomarbeit weiter für die Forschung begeistern konnte und mir meine Promotion ermöglicht hat. Durch seine zahlreichen konstruktiven Ideen und sein offenes Ohr hat er zum Erfolg meiner Experimente wesentlich beigetragen. Außerdem war seine Unterstützung beim Verfassen von Publikationen und Erstellen von Vorträgen für mich eine große Hilfe.

Weiterhin bedanke ich mich bei Giovanni Volpe und Ivo Buttinoni, deren frühere Forschung in vielen Teilen das experimentelle Fundament meiner Arbeit darstellt. Ivo Buttinoni danke ich insbesondere für die hilfreichen Diskussionen und Ratschläge, welche mir bei der Durchführung und Auswertung meiner Experimente sehr geholfen haben. Seine Experimente an dichten Suspensionen aktiver Brown'scher Schwimmer waren für mich von besonderer Wichtigkeit, da sie maßgeblich zum Gelingen der in Kapitel 5 präsentierten Experimente beigetragen haben.

Ich bedanke mich bei Parmida Shabestary und Jannick Fischer, die im Rahmen ihrer Masterarbeiten Experimente für Kapitel 5 und 6 durchgeführt haben. Mein weiterer Dank gilt Andreas Topp und Jens Mäbert, die mir während der Durchführung ihrer Bachelorarbeiten ebenfalls bei meiner Forschung behilflich waren.

Bei Professor Fischer bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Bei Hans-Jürgen Kümmerer für seine Unterstützung bei der Auswertung von Videos und sonstige Hilfe bei Problemen mit Hard- und Software jeglicher Art.

Allen (ehemaligen) Postdoktoranden, Doktoranden, Master- und Bachelorstudenten, insbesondere Frank Wirner, Christian Scholz, Jakob Mehl, Christoph July, Thomas Bohlein, Maria Aristov, Olga Zvyagolskaya, Laurent Helden, Daniel Maier, Thorsten Brazda, Tobias Bäuerle und Lamiss Zaidouny danke ich für die gemeinsame Zeit am 2. Physikalischen Institut.

Bei Dr. Arthur Grupp bedanke ich mich für die lustigen und gleichermaßen hilfreichen Gespräche während der Mittagspausen.

Bei Uwe Rau für die Unterstützung bei der Fertigung mechanischer Teile und Aufbauten, bei Christa Mayer für ihre Hilfe bei der Teilchenproduktion und im Chemieraum. Ulrike Offenbeck danke ich für ihre Hilfe bei der Überwindung sämtlicher bürokratischer Hürden. Ich danke im Besonderen meiner Freundin Melanie für ihre allgegenwärtige Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt meinen Eltern für deren uneingeschränkte Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg.

Nicht zuletzt möchte ich all meinen langjährigen Freunden für die abwechslungsreichen Freizeitaktionen danken.

Literaturverzeichnis

- [1] H. C. Berg, *E. coli in Motion*. Springer, 2004. 11, 17
- [2] P. A. Schilpp, *Albert Einstein: philosopher-scientist*. Harper & Row, 1959. 11, 35
- [3] R. M. Berry, “Bacterial flagella: Flagellar motor,” *Encyclopedia of Life Sciences*, 2001. 11, 18, 19
- [4] J. Elgeti and G. Gompper, “Emergence of metachronal waves in cilia arrays,” *PNAS*, vol. 110, no. 12, pp. 4470–4475, 2013. 11, 19
- [5] H. C. Berg, D. A. Brown, *et al.*, “Chemotaxis in escherichia coli analysed by three-dimensional tracking,” *Nature*, vol. 239, no. 5374, pp. 500–504, 1972. 11, 17, 18
- [6] M. Ntefidou, M. Iseki, M. Watanabe, M. Lebert, and D.-P. Häder, “Photoactivated adenyl cyclase controls phototaxis in the flagellate euglena gracilis,” *Plant Physiology*, vol. 133, no. 4, pp. 1517–1521, 2003. 11, 19, 57
- [7] Spiegel Online, “Schwarmforschung: Wie fische karriere machen,” 2011. [Spiegel Online; heruntergeladen am 02. Februar 2015]. 11, 75
- [8] P. R. Richter, M. Schuster, M. Lebert, C. Streb, and D.-P. Häder, “Gravitaxis of euglena gracilis depends only partially on passive buoyancy,” *Advances in Space Research*, vol. 39, no. 7, pp. 1218–1224, 2007. 11, 59
- [9] W. F. Paxton, P. T. Baker, T. R. Kline, Y. Wang, T. E. Mallouk, and A. Sen, “Catalytically induced electrokinetics for motors and micropumps,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 46, pp. 14881–14888, 2006. 12, 26, 34
- [10] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga, and M. Sano, “Active motion of a janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, no. 26, p. 268302, 2010. 12, 28, 34
- [11] G. Volpe, I. Buttinoni, D. Vogt, H.-J. Kümmerer, and C. Bechinger, “Microswimmers in patterned environments,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, pp. 8810–8815, 2011. 12, 29, 31, 34, 38, 39, 45, 46, 47, 83, 84
- [12] J. Burdick, R. Laocharoensuk, P. M. Wheat, J. D. Posner, and J. Wang, “Synthetic nanomotors in microchannel networks: Directional microchip motion and controlled manipulation of cargo,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 26, pp. 8164–8165, 2008. 12, 33, 35
- [13] H. Stark, “Immer in bewegung bleiben,” *Physik Journal*, vol. 6, no. 11, p. 31, 2007. 15, 16

- [14] P. Constantin, *Navier-stokes equations*. University of Chicago Press, 1988. 16
- [15] E. M. Purcell, “Life at low reynolds number,” *Am. J. Phys*, vol. 45, no. 1, pp. 3–11, 1977. 16, 17
- [16] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforder-te bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905. 16
- [17] J. G. Mitchell and K. Kogure, “Bacterial motility: links to the environment and a driving force for microbial physics,” *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 55, no. 1, pp. 3–16, 2006. 17, 18
- [18] F. Matthäus, M. Jagodič, and J. Dobnikar, “Superdiffusion and chemotaxis—search strategy, precision, and motility,” *Biophysical Journal*, vol. 97, no. 4, pp. 946–957, 2009. 18
- [19] H. C. Berg and R. A. Anderson, “Bacteria swim by rotating their flagellar fila-ments,” 1973. 18
- [20] S. H. Larsen, R. W. Reader, E. N. Kort, W.-W. Tso, and J. Adler, “Change in direction of flagellar rotation is the basis of the chemotactic response in escherichia coli,” 1974. 18
- [21] A. Roberts, “The mechanics of gravitaxis in paramecium,” *The Journal of Experi-mental Biology*, vol. 213, no. 24, pp. 4158–4162, 2010. 18, 19, 20, 57, 59, 60
- [22] C. K. Omoto and C. Kung, “The pair of central tubules rotates during ciliary beat in paramecium,” 1979. 19
- [23] M. A. Sleigh *et al.*, “The biology of cilia and flagella.,” *Int. Ser. Monogr. pure appl. Biol., Div. zool.*, 12., 1962. 19
- [24] H. S. Jennings, “Heredity, variation and evolution in protozoa. ii. heredity and variation of size and form in paramecium, with studies of growth, environmental action and selection,” *Proceedings of the American Philosophical Society*, pp. 393–546, 1908. 19
- [25] D.-P. Häder, P. R. Richter, M. Schuster, V. Daiker, and M. Lebert, “Molecular analysis of the graviperception signal transduction in the flagellate euglena gracilis: Involvement of a transient receptor potential-like channel and a calmodulin,” *Advances in Space Research*, vol. 43, no. 8, pp. 1179–1184, 2009. 20, 57, 59
- [26] D.-P. Häder and R. Hemmersbach, “Graviperception and graviorientation in flagel-lates,” *Planta*, vol. 203, no. 1, pp. S7–S10, 1997. 20
- [27] A. Roberts, “Mechanisms of gravitaxis in chlamydomonas,” *The Biological Bulletin*, vol. 210, no. 2, pp. 78–80, 2006. 20, 57, 59, 60

-
- [28] W. M. Durham, J. O. Kessler, and R. Stocker, "Disruption of vertical motility by shear triggers formation of thin phytoplankton layers," *Science*, vol. 323, no. 5917, pp. 1067–1070, 2009. 20, 60
- [29] J. O. Kessler, "Hydrodynamic focusing of motile algal cells," 1985. 20, 60
- [30] Y. Mogami, J. Ishii, and S. A. Baba, "Theoretical and experimental dissection of gravity-dependent mechanical orientation in gravitactic microorganisms," *The Biological Bulletin*, vol. 201, no. 1, pp. 26–33, 2001. 20, 60
- [31] A. Roberts and F. Deacon, "Gravitaxis in motile micro-organisms: the role of fore-aft body asymmetry," *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 452, pp. 405–423, 2002. 20, 60, 61, 62
- [32] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, and J. Bibette, "Microscopic artificial swimmers," *Nature*, vol. 437, no. 7060, pp. 862–865, 2005. 21, 22, 34
- [33] A. Ghosh and P. Fischer, "Controlled propulsion of artificial magnetic nanostructured propellers," *Nano Letters*, vol. 9, no. 6, pp. 2243–2245, 2009. 22, 34
- [34] J. L. Anderson, "Colloid transport by interfacial forces," *Annual Review of Fluid Mechanics*, vol. 21, no. 1, pp. 61–99, 1989. 22, 23, 24, 25, 26
- [35] R. W. O'Brien and L. R. White, "Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 74, pp. 1607–1626, 1978. 22, 23
- [36] B. Derjaguin, N. Churaev, and V. Muller, "Surface forces, 1987," *Consultants Bureau, New York*. 24
- [37] J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics: with special applications to particulate media*, vol. 1. Springer, 1983. 25, 61, 62
- [38] S. Dühr and D. Braun, "Why molecules move along a temperature gradient," *PNAS*, vol. 103, no. 52, pp. 19678–19682, 2006. 26
- [39] F. Kümmel, "Aktive brownische bewegung von partikeln mit metallkappen und verschiedenen geometrien," Master's thesis, Universität Stuttgart, 2012. 26, 38, 42, 43, 44
- [40] W. F. Paxton, A. Sen, and T. E. Mallouk, "Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces," *Chemistry - A European Journal*, vol. 11, no. 22, pp. 6462–6470, 2005. 26
- [41] A. Brown and W. Poon, "Ionic effects in self-propelled pt-coated janus swimmers," *Soft Matter*, vol. 10, no. 22, pp. 4016–4027, 2014. 26, 34
- [42] R. Laocharoensuk, J. Burdick, and J. Wang, "Carbon-nanotube-induced acceleration of catalytic nanomotors," *ACS Nano*, vol. 2, no. 5, pp. 1069–1075, 2008. 27

- [43] J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, and P. M. Chaikin, “Living crystals of light-activated colloidal surfers,” *Science*, vol. 339, no. 6122, pp. 936–940, 2013. 27, 77, 87
- [44] J. Palacci, S. Sacanna, S.-H. Kim, G.-R. Yi, D. Pine, and P. Chaikin, “Light-activated self-propelled colloids,” *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 372, no. 2029, p. 20130372, 2014. 27
- [45] R. Piazza and A. Parola, “Thermophoresis in colloidal suspensions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, no. 15, p. 153102, 2008. 27, 28
- [46] I. Buttinoni, *Self-Propelled Particles driven by Light*. PhD thesis, Universität Stuttgart, 2014. 29, 38
- [47] R. Andon and J. Cox, “896. phase relationships in the pyridine series. part i. the miscibility of some pyridine homologues with water,” *J. Chem. Soc.*, pp. 4601–4606, 1952. 30
- [48] J. Cox, “Phase relationships in the pyridine series. part iv. the miscibility of the ethylpyridines and dimethylpyridines with water,” *J. Chem. Soc.*, pp. 3183–3187, 1954. 30
- [49] F. Vnuk, “Phase equilibria in binary mixtures. part 1.—miscibility gap with upper or lower critical point,” *J. Chem. Soc., Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, vol. 79, no. 1, pp. 41–55, 1983. 30
- [50] A. Gambassi, A. Maciolek, C. Hertlein, U. Nellen, L. Helden, C. Bechinger, and S. Dietrich, “Critical casimir effect in classical binary liquid mixtures,” *Phys. Rev. E*, vol. 80, no. 6, p. 061143, 2009. 30
- [51] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, vol. 3. Academic press, 1998. 30
- [52] I. Buttinoni, G. Volpe, F. Kümmel, G. Volpe, and C. Bechinger, “Active brownian motion tunable by light,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, no. 28, p. 284129, 2012. 30, 31, 34, 46
- [53] W. Wang, L. A. Castro, M. Hoyos, and T. E. Mallouk, “Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound,” *ACS Nano*, vol. 6, no. 7, pp. 6122–6132, 2012. 32, 34
- [54] A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, and D. Bartolo, “Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids,” *Nature*, vol. 503, no. 7474, pp. 95–98, 2013. 32, 34
- [55] Z. Izri, M. N. van der Linden, S. Michelin, and O. Dauchot, “Self-propulsion of pure water droplets by spontaneous marangoni-stress-driven motion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 113, no. 24, p. 248302, 2014. 32, 33, 34

-
- [56] M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, and T. Sugawara, "Fatty acid chemistry at the oil-water interface: Self-propelled oil droplets," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 30, pp. 9386–9391, 2007. 33, 34
- [57] Y. Hong, N. M. Blackman, N. D. Kopp, A. Sen, and D. Velegol, "Chemotaxis of nonbiological colloidal rods," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 17, p. 178103, 2007. 34
- [58] S. Sundararajan, P. E. Lammert, A. W. Zudans, V. H. Crespi, and A. Sen, "Catalytic motors for transport of colloidal cargo," *Nano Letters*, vol. 8, no. 5, pp. 1271–1276, 2008. 33, 34
- [59] E. Nelson, E. Nelson, E. Nelson, and E. Nelson, *Dynamical theories of Brownian motion*, vol. 17. Princeton university press Princeton, 1967. 35
- [60] J. K. Dhont, *An introduction to dynamics of colloids*. Elsevier, 1996. 35
- [61] P. Saffman and M. Delbrück, "Brownian motion in biological membranes," *PNAS*, vol. 72, no. 8, pp. 3111–3113, 1975. 35
- [62] S. van Teeffelen and H. Löwen, "Dynamics of a brownian circle swimmer," *Phys. Rev. E*, vol. 78, no. 2, p. 020101, 2008. 37, 53, 54
- [63] B. ten Hagen, S. van Teeffelen, and H. Löwen, "Brownian motion of a self-propelled particle," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, no. 19, p. 194119, 2011. 37, 38
- [64] J. R. Howse, R. A. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, and R. Golestanian, "Self-motile colloidal particles: from directed propulsion to random walk," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 4, p. 048102, 2007. 37
- [65] J. Elgeti, U. B. Kaupp, and G. Gompper, "Hydrodynamics of sperm cells near surfaces," *Biophysical Journal*, vol. 99, no. 4, pp. 1018–1026, 2010. 41, 42
- [66] E. Lauga, W. R. DiLuzio, G. M. Whitesides, and H. A. Stone, "Swimming in circles: motion of bacteria near solid boundaries," *Biophysical Journal*, vol. 90, no. 2, pp. 400–412, 2006. 41, 42
- [67] R. E. Goldstein, A. Goriely, G. Huber, and C. W. Wolgemuth, "Bistable helices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 7, p. 1631, 2000. 41, 42
- [68] P. D. Frymier, R. M. Ford, H. C. Berg, and P. T. Cummings, "Three-dimensional tracking of motile bacteria near a solid planar surface," *PNAS*, vol. 92, no. 13, pp. 6195–6199, 1995. 41
- [69] S. Badaire, C. Cottin-Bizonne, J. W. Woody, A. Yang, and A. D. Stroock, "Shape selectivity in the assembly of lithographically designed colloidal particles," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 1, pp. 40–41, 2007. 42, 43
- [70] J. Fischer, "Aktive brownische bewegung," Master's thesis, Universität Stuttgart, 2014. 42, 102, 103, 104

- [71] F. Kümmel, B. ten Hagen, R. Wittkowski, I. Buttinoni, R. Eichhorn, G. Volpe, H. Löwen, and C. Bechinger, “Circular motion of asymmetric self-propelling particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 19, p. 198302, 2013. 45, 46, 47, 48, 49, 53, 54
- [72] Y. Han, A. Alsayed, M. Nobili, J. Zhang, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh, “Brownian motion of an ellipsoid,” *Science*, vol. 314, no. 5799, pp. 626–630, 2006. 49
- [73] A. Chakrabarty, A. Konya, F. Wang, J. V. Selinger, K. Sun, and Q.-H. Wei, “Brownian motion of boomerang colloidal particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 16, p. 160603, 2013. 49
- [74] B. Ten Hagen, F. Kümmel, R. Wittkowski, D. Takagi, H. Löwen, and C. Bechinger, “Gravitaxis of asymmetric self-propelled colloidal particles,” *Nature Communications*, vol. 5, 2014. 50, 51, 65, 66, 68, 70, 71
- [75] G. Batchelor, “Slender-body theory for particles of arbitrary cross-section in stokes flow,” *Journal of Fluid Mechanics*, vol. 44, no. 03, pp. 419–440, 1970. 50
- [76] J. García de la Torre, G. del Rio Echenique, and A. Ortega, “Improved calculation of rotational diffusion and intrinsic viscosity of bead models for macromolecules and nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 5, pp. 955–961, 2007. 52
- [77] B. Carrasco and J. G. de la Torre, “Improved hydrodynamic interaction in macromolecular bead models,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 10, pp. 4817–4826, 1999. 52
- [78] G. de la Torre, “Promgramm hydro++ zur berechnung hydrodynamischer koeffizienten,” 9 2011. 53
- [79] R. Tirri, J. Lethonen, R. Lemmetyinen, S. Pihakaski, and P. Portin, *Elsevier’s Dictionary of Biology*. Elsevier, 1998. 57
- [80] R. Hemmersbach and D.-P. Häder, “Graviresponses of certain ciliates and flagellates,” *The FASEB Journal*, vol. 13, no. 9001, pp. S69–S75, 1999. 57, 58, 59
- [81] Wikinut, “Paramecium,” 2006. [Online; heruntergeladen am 23. Februar 2015]. 58
- [82] Wikipedia, “Chlamydomonas,” 2007. [Online; heruntergeladen am 23. Februar 2015]. 58
- [83] Plingfactory, “Loxodes striatus,” 2008. [Online; heruntergeladen am 23. Februar 2015]. 58
- [84] R. Hemmersbach, D. Volkmann, and D.-P. Häder, “Gravioorientation in protists and plants,” *Journal of Plant Physiology*, vol. 154, no. 1, pp. 1–15, 1999. 58

-
- [85] H. Machemer, S. Machemer-Röhnisch, R. Bräucker, and K. Takahashi, “Gravikinesis in paramecium: theory and isolation of a physiological response to the natural gravity vector,” *Journal of Comparative Physiology A*, vol. 168, no. 1, pp. 1–12, 1991. 58
- [86] C. Streb, P. Richter, M. Ntefidou, M. Lebert, and D.-P. Häder, “Sensory transduction of gravitaxis in euglena gracilis,” *Journal of Plant Physiology*, vol. 159, no. 8, pp. 855–862, 2002. 59
- [87] K. Wolff, A. M. Hahn, and H. Stark, “Sedimentation and polar order of active bottom-heavy particles,” *The European Physical Journal E*, vol. 36, no. 4, pp. 1–6, 2013. 63
- [88] A. I. Campbell and S. J. Ebbens, “Gravitaxis in spherical janus swimming devices,” *Langmuir*, vol. 29, no. 46, pp. 14066–14073, 2013. 63, 64
- [89] R. C. Yates, *A Handbook on curves and their properties*. JW Edwards, 1947. 67
- [90] Wikipedia, “Moofushi kandu fish,” 2006. [Online; heruntergeladen am 02. Februar 2015]. 76
- [91] Wikipedia, “Schwarze sonne (vogelflug),” 2006. [Online; heruntergeladen am 02. Februar 2015]. 76
- [92] J. L. Silverberg, M. Bierbaum, J. P. Sethna, and I. Cohen, “Collective motion of humans in mosh and circle pits at heavy metal concerts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 22, p. 228701, 2013. 75, 76
- [93] I. Theurkauff, C. Cottin-Bizonne, J. Palacci, C. Ybert, and L. Bocquet, “Dynamic clustering in active colloidal suspensions with chemical signaling,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 26, p. 268303, 2012. 76, 78, 87
- [94] S. S. Killen, S. Marras, J. F. Steffensen, and D. J. McKenzie, “Aerobic capacity influences the spatial position of individuals within fish schools,” *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, p. rspb20111006, 2011. 75
- [95] O. Pohl and H. Stark, “Dynamic clustering and chemotactic collapse of self-phoretic active particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, no. 23, p. 238303, 2014. 76, 77
- [96] D. Chandler, “Introduction to modern statistical mechanics,” *Introduction to Modern Statistical Mechanics, by David Chandler, pp. 288. Foreword by David Chandler. Oxford University Press, Sep 1987. ISBN-10: 0195042778. ISBN-13: 9780195042771*, vol. 1, 1987. 76
- [97] D. Helbing, I. J. Farkas, and T. Vicsek, “Freezing by heating in a driven mesoscopic system,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 6, p. 1240, 2000. 76
- [98] Y. Fily and M. C. Marchetti, “Athermal phase separation of self-propelled particles with no alignment,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 23, p. 235702, 2012. 77

- [99] G. S. Redner, M. F. Hagan, and A. Baskaran, “Structure and dynamics of a phase-separating active colloidal fluid,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 5, p. 055701, 2013. 77
- [100] J. Bialké, T. Speck, and H. Löwen, “Crystallization in a dense suspension of self-propelled particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 16, p. 168301, 2012. 77
- [101] D. Levis and L. Berthier, “Clustering and heterogeneous dynamics in a kinetic monte carlo model of self-propelled hard disks,” *Phys. Rev. E*, vol. 89, no. 6, p. 062301, 2014. 77, 82
- [102] I. Buttinoni, J. Bialké, F. Kümmel, H. Löwen, C. Bechinger, and T. Speck, “Dynamical clustering and phase separation in suspensions of self-propelled colloidal particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 23, p. 238301, 2013. 77, 78, 79, 80, 81, 86, 87, 88
- [103] F. Sciortino, S. Mossa, E. Zaccarelli, and P. Tartaglia, “Equilibrium cluster phases and low-density arrested disordered states: the role of short-range attraction and long-range repulsion,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 5, p. 055701, 2004. 81
- [104] P. J. Lu, J. C. Conrad, H. M. Wyss, A. B. Schofield, and D. A. Weitz, “Fluids of clusters in attractive colloids,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 2, p. 028306, 2006. 81
- [105] J. Tailleur and M. Cates, “Statistical mechanics of interacting run-and-tumble bacteria,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 21, p. 218103, 2008. 82
- [106] P. Galajda, J. Keymer, P. Chaikin, and R. Austin, “A wall of funnels concentrates swimming bacteria,” *Journal of Bacteriology*, vol. 189, no. 23, pp. 8704–8707, 2007. 82, 83
- [107] A. Kaiser, H. Wensink, and H. Löwen, “How to capture active particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, no. 26, p. 268307, 2012. 83
- [108] N. Koumakis, A. Lepore, C. Maggi, and R. Di Leonardo, “Targeted delivery of colloids by swimming bacteria,” *Nature Communications*, vol. 4, 2013. 84, 85
- [109] X.-L. Wu and A. Libchaber, “Particle diffusion in a quasi-two-dimensional bacterial bath,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, p. 3017, 2000. 84
- [110] R. Ni, M. A. C. Stuart, and M. Dijkstra, “Pushing the glass transition towards random close packing using self-propelled hard spheres,” *Nature Communications*, vol. 4, 2013. 84
- [111] R. Ni, M. A. C. Stuart, M. Dijkstra, and P. G. Bolhuis, “Crystallizing hard-sphere glasses by doping with active particles,” *Soft Matter*, vol. 10, no. 35, pp. 6609–6613, 2014. 84
- [112] J. Stenhammar, R. Wittkowski, D. Marenduzzo, and M. E. Cates, “Activity-induced phase separation and self-assembly in mixtures of active and passive particles,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 114, no. 1, p. 018301, 2015. 84

-
- [113] V. A. Parsegian, *Van der Waals forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists*. Cambridge University Press, 2005. 85
- [114] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces: revised third edition*. Academic press, 2011. 85
- [115] W. Vielstich and C. H. Hamann, *Elektrochemie*. Wiley-VCH verlag, 2005. 86
- [116] C. Hertlein, L. Helden, A. Gambassi, S. Dietrich, and C. Bechinger, “Direct measurement of critical casimir forces,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 172–175, 2008. 86
- [117] F. Kümmel, P. Shabestari, C. Lozano, G. Volpe, and C. Bechinger, “Formation, compression and surface melting of colloidal clusters by active particles,” *Soft matter*, vol. 11, no. 31, pp. 6187–6191, 2015. 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 98, 99
- [118] J. C. Crocker and D. G. Grier, “Methods of digital video microscopy for colloidal studies,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 179, no. 1, pp. 298–310, 1996. 90
- [119] P. Dillmann, G. Maret, and P. Keim, “Two-dimensional colloidal systems in time-dependent magnetic fields,” 2013. 93
- [120] A. Clauset, C. R. Shalizi, and M. E. Newman, “Power-law distributions in empirical data,” *SIAM Review*, vol. 51, no. 4, pp. 661–703, 2009. 94
- [121] H. Diamant, B. Cui, B. Lin, and S. Rice, “Hydrodynamic interaction in quasi-two-dimensional suspensions,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 31, p. S2787, 2005. 97
- [122] P. T. Korda and D. G. Grier, “Annealing thin colloidal crystals with optical gradient forces,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 17, pp. 7570–7573, 2001. 100
- [123] T. Bickel, G. Zecua, and A. Würger, “Polarization of active janus particles,” *Phys. Rev. E*, vol. 89, no. 5, p. 050303, 2014. 101, 104, 105
- [124] M. P. Magiera and L. Brendel, “Trapping of interacting propelled colloidal particles in inhomogeneous media,” 2014. 105