

Transportprozesse in niedrig dimensionalen getriebenen kolloidalen Systemen

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

vorgelegt von
Stefan Bleil
aus Lörrach

Hauptberichter: Prof. Dr. Clemens Bechinger
Mitberichter: Prof. Dr. Jörg Wrachtrup

Tag der Einreichung:
26. Juli 2007

Tag der mündlichen Prüfung:
25. Oktober 2007

Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2007

Inhaltsverzeichnis

1	Introduction	7
2	Einleitung	9
3	Kolloide	12
3.1	Was sind Kolloide ?	12
3.1.1	Kolloide als Modell für atomare Systeme	12
3.1.2	Experimentelle Vorteile kolloidaler Systeme	14
3.2	Paarwechselwirkung in kolloidalen Suspensionen	15
3.2.1	Van-der-Waals Wechselwirkung	15
3.2.2	Abgeschirmte Coulombwechselwirkung	15
3.2.3	Sterische Stabilisation	18
3.2.4	Hydrodynamische Wechselwirkung	18
3.3	Wechselwirkung von Kolloiden mit äußeren Feldern	19
3.3.1	Wechselwirkung mit Lichtfeldern	20
3.3.2	Wechselwirkung mit externen Magnetfeldern	22
4	Experimenteller Aufbau	28
4.1	Optischer Aufbau	29
4.1.1	Videomikroskopie	29
4.1.2	Erfassung und Auswertung der Messdaten	29
4.1.3	Optische Pinzette	31
4.2	Ladungsstabilisierte Kolloide	34
4.2.1	Deionisationskreislauf	34
4.2.2	Vorbehandlung der Kolloidsuspension	35
4.2.3	Die Messzellen	35
4.2.4	Realisierung zweidimensionaler Systeme	36
4.3	Superparamagnetische Kolloide	37
4.4	Stabilität des Aufbaus	40
5	Giant Diffusion	42
5.1	Giant Diffusion in Einteilchensystemen: Theoretisches Modell	42
5.2	Giant Diffusion in Einteilchensystemen: Experimente	47
5.3	Potentialbestimmung im thermodynamischen Gleichgewicht	47
5.4	Potentialbestimmung im stationären Nichtgleichgewicht	48
5.5	Ergebnisse	49
5.5.1	Erzeugung und Charakterisierung des gekippten Potentials	49
5.5.2	Ergebnisse der Einteilchenmessungen	51
5.5.3	Giant Diffusion in Vielteilchensystemen	54
5.6	Zusammenfassung	64

6	Kontrolle der Brownschen Bewegung	65
6.1	Transport in thermischen Ratschen	65
6.2	Resonante Aktivierung	67
6.3	Ein neuer Ratschentyp, basierend auf einem pulsierenden Potential	68
6.4	Ergebnisse	72
6.4.1	Realisierung eines modulierten 1D Kanals	72
6.4.2	Resonante Aktivierung	73
6.4.3	Resonante Verstärkung der Diffusion	76
6.4.4	Gerichteter Transport	78
6.5	Zusammenfassung	82
7	Mikrofluidik	83
7.1	Motivation: Realisierung eines “Lab on the Chip“	83
7.2	Stand der Forschung: Realisierung von Mikrofluidikbauteilen	86
7.2.1	Realisierung mittels pneumatischer Ventile	86
7.2.2	Realisierung mittels Kolloiden und optischen Pinzetten	88
7.3	Hydrodynamik auf kleinen Längenskalen	89
7.4	Die Messzellen	94
7.4.1	Herstellung mittels Soft Lithography	94
7.4.2	Charakterisierung der Kanalstrukturen	96
7.5	Ergebnisse	98
7.5.1	Selbstanordnung der Mikrofluidikbauteile	98
7.5.2	Realisierung einer Pumpe	100
7.5.3	Realisierung eines Ventils	105
7.5.4	Weitere Perspektiven	106
7.6	Zusammenfassung und Ausblick	108
8	Zusammenfassung	113

Liste der Abkürzungen

1D:	Eindimensional
2D:	Zweidimensional
AOD:	Akusto-Optischer Deflektor
CCD:	Charge-Coupled Device
κ^{-1} :	Inverse Abschirmlänge
D_{eff} :	Effektiver Diffusionskoeffizient
DLVO:	Derjaguin Landau Verwey Overbeek
MWT:	Mittlere Wartezeit
PDMS:	Polydimethylsiloxan
RA:	Resonante Aktivierung
SDS:	Natriumdodecylsulfat
SFD:	Single-File Diffusion
WZV:	Wartezeitenverteilung

1 Introduction

Physics aims to understand matter. Beginning with Rutherford's scattering experiments in the early 1900's structural properties have been intensively studied and now the structure down to the atomic level of many solids and liquids is well understood. For this reason research activities have shifted in recent years to dynamical properties including chemical reactions, diffusion processes on the atomic level and separation processes. For example, since the development of epitaxy there has been a growing interest in two-dimensional (2D) atomic diffusion on crystal surfaces. In this thesis we study the dynamic behavior of particles in one-dimensional (1D) structures. Though, this sounds like a very special case, low-dimensional transport is important in many biological and physical phenomena.

In biology for example 1D transport appears in ion channels, molecular motors and in the translation of macromolecules through cell membranes where the transport is driven by an external force. Brownian motion also plays a prominent role in such small systems including single-file diffusion and thermal ratchets which can convert unbiased Brownian motion into directed transport. Another example is the size selective separation of DNA molecules by electrophoresis. In this, a tilted potential landscape is created by electric fields to manipulate individual molecules in order to separate due to their different effective diffusion coefficients.

In addition to the above examples from fundamental research there is a growing interest in application development. One must first mention the field of microelectronics where people are interested in minimizing the size of transistors to build faster computers. This trend to small devices has now reached other areas. In the last years significant effort has been spent in the development of micrometer-sized chemical analysis systems ($\mu T A S$, Micro Total Analysis Systems). Such systems manipulate extremely small amounts of liquids (typically 10^{-9} to 10^{-18} liters) making them particularly suitable for the handling of rare or expensive materials. Nowadays $\mu T A S$ devices consist of small channel networks that define the device function. For the careful manipulation of fluids however, one must implement pumps, valves and mixers into the channel network, a challenge due to the small sizes. Mixers, for example, are especially difficult because all flows are laminar on these scales.

We use colloidal particles to study transport properties in various one-dimensional potential landscapes. These are dispersed in water, have a typical size of a few nm to μm , and their trajectories can be imaged directly non-invasively by video microscopy in real space. This is an advantage compared to common techniques such as AFM or STM used on the atomic scale. These often provide only averaged quantities or have poor time resolution. In addition, with light fields (optical tweezers) it is very easy to either create arbitrary time-modulated potential landscapes or tune the pair interaction of colloidal particles over a wide range.

In this thesis we have both created different components for microfluidic devices and studied two 1D transport mechanisms based on Brownian motion, with results discussed in three independent chapters. We begin with the basics of colloidal systems and the experimental setup, summarizing the main results in the following:

Initially, we investigated the diffusion behavior of a single Brownian particle in a 1D periodic potential landscape, driven by an additional external force F . Here, the effective

diffusion coefficient D_{eff} of the particle demonstrated a maximum as a function of the force, a behavior known in the literature as giant diffusion. We then investigated the question of whether giant diffusion exists in a system of many particles with repulsive pair interaction. For this purpose we employed a system of charged particles interacting via a Yukawa potential. As in the single particle system D_{eff} showed a maximum as a function of F ; however in addition D_{eff} has an additional maximum as a function of the interaction strength. Also many particle effects may be useful in diffusion-based separation processes; a 2D potential landscape with a force in one direction should separate particles with different repulsion due to different D_{eff} .

Moreover we explore the behavior of a charged Brownian test particle in 1D time-modulated potential landscapes created by a channel of identical particles. Such a channel forms a good approximation to a sine potential as they are held and modulated with optical tweezers. By periodically modulating all channel particles in phase with the same frequency we are able to control the effective diffusion coefficient of test particles. In this, D_{eff} shows a resonance-like maximum as a function of the modulation frequency. We next modulated the channel particles with monotonically increasing frequency along the channel, biasing Brownian motion in one direction. We found the test particle moves in the direction with higher D_{eff} where the effective potential barriers decrease. This channel is also a simple model for transport in ion channels because it reacts to the size of the test particle and to the interaction strength between test and channel particles.

Finally we constructed pumps and valves for $\mu T A S$ applications. These were created from 2D clusters of super paramagnetic particles located inside specific channel structures. We drove the devices with a single external magnetic field that rotated in the sample plane, inducing attractive dipolar interactions between individual particles. The clusters then formed spontaneously due to a self-assembly process. The field also transferred a torque that led to cluster rotation and depending on the channel geometry, induced a liquid flow due to the hydrodynamic coupling between clusters and liquid. Because all devices were driven by a single external bulk field, the approach allows for very high device densities. Each of the individual devices however remains addressable with optical tweezers. The possibility to induce flows with magnetic particles elegantly solves the problem of energy transfer from the macro to the microscale. If the mixing device proposed in the outlook becomes a success, the present approach could lead to high-density device integration within simple $\mu T A S$.

2 Einleitung

Physik strebt nach dem Verständnis der Eigenschaften von Materie. Beginnend mit den Streuversuchen von Rutherford wurden strukturelle Eigenschaften intensiv untersucht. Die Volumenstruktur von vielen Festkörpern und Flüssigkeiten wird inzwischen bis hinunter auf das atomare Niveau sehr gut verstanden, deshalb ist das Studium dynamischer Vorgänge mehr und mehr ins Blickfeld geraten. Unter dynamischen Vorgängen sind so verschiedene Gebiete wie chemische Reaktionen, atomare Diffusionsprozesse oder Entmischungsprozesse zu verstehen. Mit der Entwicklung der Epitaxie ist auch das Interesse am Verständnis dynamischer Vorgänge in niedrig dimensionalen Systemen stark gestiegen. Bei der Epitaxie spielt die zweidimensionale (2D) Dynamik von Atomen auf Kristalloberflächen eine große Rolle. In dieser Arbeit werden die dynamischen Eigenschaften von Partikeln in eindimensionalen (1D) Strukturen untersucht. Dies klingt nach einem sehr exotischen Spezialfall, spielt aber in einer Vielzahl von biologischen und physikalischen Phänomenen eine große Rolle:

1D Transport kommt in der Biologie bei Protonenpumpen, molekularen Motoren, Ionenkanälen und beim Makromolekültransport durch Zellmembranen vor[1, 2, 3]. Im Allgemeinen sind die Prozesse nicht rein diffusiv. Meist werden sie durch verschiedene externe Kräfte angetrieben. Oft wird in solchen Systemen auch die Brownsche Molekularbewegung, die erstmals von Einstein[4, 5] beschrieben wurde, zur Verstärkung des Transports genutzt. Beispiele aus der Physik sind die Single-File Diffusion[6, 7, 8], die Bewegung von Flussquanten in Supraleitern[9] und thermische Ratschen[5, 10]. Letztere sind in der Lage, die ungerichtete Brownsche Bewegung in gerichteten Transport umzuwandeln. In [11] wird ein auf Elektrophorese basierender, größenselektiver Mechanismus zur Trennung von DNA Molekülen vorgeschlagen. Dazu ist eine durch elektrische Felder erzeugte Potentiallandschaft nötig, die die Diffusionskoeffizienten der Moleküle dahingehend beeinflusst, dass eine diffusive Trennung erfolgt.

Neben den obigen eher grundlagenorientierten Beispielen werden Transporteigenschaften in den letzten Jahrzehnten auch immer mehr im Zusammenhang mit potentiellen Anwendungen erforscht. Hier ist zuerst das Feld der Mikroelektronik zu nennen, dort werden Transistoren immer weiter verkleinert, um schnellere und energiesparendere Computer zu entwickeln. Der Trend zur Miniaturisierung hat jedoch längst auch andere Anwendungsbereiche erfasst. Starkes Interesse gilt derzeit der Miniaturisierung chemischer Analysesysteme ($\mu T A S$, Micro Total Analysis Systems), die biochemische Synthese- und Analyseverfahren auf kleinstem Raum durchführen sollen. Solche 'Labs on the Chip' manipulieren extrem kleine Probenvolumina und sind deshalb für die Analyse teurer oder seltener Materialien ideal geeignet (Übersichtsartikel [12, 13]). Heutzutage bestehen sie üblicherweise aus mikroskopischen Kanalnetzwerken, durch die kleinste Flüssigkeitsvolumen (10^{-9} bis 10^{-18} Liter) transportiert werden. Zur Durchführung komplizierter Analyseprozesse sind Mechanismen nötig, die Flüssigkeiten auf diesen Skalen bewegen und lenken können. Hinzu kommt, dass Trägheitskräfte auf den kleinen Längenskalen vernachlässigbar sind und die Strömung damit völlig turbulenzfrei verläuft. Dies macht neue Strategien zur Durchmischung von Flüssigkeiten nötig.

Wir nutzen kolloidale Partikel zur experimentellen Untersuchung von Transportprozessen in 1D Potentiallandschaften. Die Partikel sind in Wasser dispergiert und besitzen eine

typische Größe von einigen nm bis μm . Will man Moleküle z.B. direkt in Zellmembranen beobachten, stößt man typischerweise auf das Problem, nicht schnell genug zeitaufgelöst messen zu können oder nur gemittelte Informationen zu erhalten. Zur Lösung dieses Problems bieten sich Kolloide als Modellsystem an, da sie groß und langsam genug sind, um sie mittels Videomikroskopie[14] in Echtzeit im Konfigurationsraum zu beobachten. Zudem lassen sich mittels Lichtkräften (optische Pinzetten[15]) nahezu beliebige Potentiallandschaften für Kolloide erzeugen.

In dieser Arbeit werden verschiedene, auf magnetischen Kolloiden aufbauende Bauteile für Mikrofluidikchips vorgestellt. Zudem werden zwei, auf thermischem Rauschen basierende Transportmechanismen diskutiert. Die Präsentation der Ergebnisse erfolgt in drei unabhängigen Kapiteln. Zuvor werden die Grundlagen kolloidaler Systeme und der experimentelle Aufbau erläutert. Die Arbeit ist im Folgenden kurz zusammengefasst.

Wir studieren das Diffusionsverhalten eines Brownschen Partikels in einer 1D Potentiallandschaft. Das Partikel wird mit einer externen Kraft durch das Potential gezogen. Von einem naiven Standpunkt aus würde man erwarten, dass sich das Partikel ab einem Schwellwert der Kraft mit konstanter mittlerer Geschwindigkeit durch die Potentiallandschaft bewegt. Solch ein Verhalten würde den Diffusionskoeffizienten des Partikels nicht verändern. Man beobachtet jedoch ein Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Kraft. Der Effekt ist als Giant Diffusion bekannt. Als neuer Aspekt wird hier die Diffusion mehrerer repulsiv wechselwirkender Partikel untersucht. Der effektive Diffusionskoeffizient durchläuft ein Maximum als Funktion der Kraft. Zudem existiert ein Maximum, wenn der Diffusionskoeffizient als Funktion der Teilchenwechselwirkung betrachtet wird. Der Vielteilcheneffekt kann als Modellsystem für Teilchenseparationsprozesse dienen, weil der Mechanismus stark von der Teilchenwechselwirkung und dem freien Diffusionskoeffizienten abhängt. Werden verschiedene Partikelsorten in eine 2D Potentiallandschaft gebracht, sollte sich aufgrund der unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten eine Teilchentrennung einstellen, falls zusätzlich eine Kraft entlang einer Richtung wirkt.

Zudem befassen wir uns mit dem Diffusionsverhalten eines Testpartikels in einem 1D zeitlich modulierten Kanal. Der Kanal wird aus identischen Kanalpartikeln gebildet, die in gleichen Abständen angeordnet sind und aufgrund ihrer Repulsion eine 1D Potentiallandschaft für das Testpartikel darstellen. Sie werden mittels optischer Pinzetten festgehalten und senkrecht zur Kanalrichtung moduliert. Die Modulation ändert direkt die Übergangsraten des Testteilchens über die Potentialbarrieren. Der effektive Diffusionskoeffizient des Testpartikels durchläuft als Funktion der Modulationsfrequenz ein Maximum, wenn alle Partikel entlang des Kanals mit gleicher Frequenz moduliert werden. Bei entlang einer Kanalrichtung ansteigender Frequenz diffundiert das Teilchen im Kanal bevorzugt in die Richtung, in die der Diffusionskoeffizient zunimmt. Der Kanal stellt ein einfaches Modell für Ionentransportkanäle in Zellen dar. Er reagiert selektiv auf Partikelgröße und Paarwechselwirkung.

Der letzte Teil der Arbeit befasst sich mit der Realisierung verschiedener Mikrofluidikbauteile (Pumpen, Ventile und Mischer) in Kanalnetzwerken. Sie bestehen aus 2D Clustern von magnetischen Kolloiden, die durch ein externes Magnetfeld in Rotation versetzt werden. Dadurch wird aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung mit dem umgebenden Wasser ein Fluss induziert. Das Magnetfeld liegt in der Kolloidebene. Es

bewirkt außer der Rotation eine attraktive Dipolwechselwirkung, die zu einem Selbstanordnungsprozess der Cluster führt. Da alle Bauteile von einem einzigen externen Feld getrieben werden, sind sehr hohe Bauteildichten möglich. Einzelne Bauteile bleiben mit Hilfe der optischen Pinzette manipulierbar. Die Kanalnetzwerke werden mittels lithographischer Methoden[16, 17] in einem Polymer realisiert. Die Möglichkeit, Flüssigkeiten mittels rotierender Partikel zu bewegen, löst das Problem der Energieübertragung von der makroskopischen Skala auf die mikroskopischen Flüssigkeitsmengen sehr elegant.

Folgende Ergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. sind zur Publikation vorgesehen:

- S. Bleil, H.H.v. Grünberg, J. Dobnikar, R. Castaneda-Priego and C. Bechinger: *Strain-induced domain formation in two-dimensional colloidal systems* Europhys. Lett., **73**, 450 (2006)
- S. Bleil, D.W.M. Marr and C. Bechinger: *Field-mediated self-assembly and actuation of highly-parallel microfluidic devices* Appl. Phys. Lett., **88**, 263515 (2006)
- S. Bleil, P. Reimann and C. Bechinger: *Directing Brownian motion by oscillating barriers* Phys. Rev. E, **75**, 031117 (2007)
- S. Bleil, O. Zvyagolskaya, P. Reimann and C. Bechinger: *Giant Diffusion in many particle systems* To be published
- S. Bleil, T. Sawetzki, D.W.M. Marr and C. Bechinger: *Pumps, Valves and Mixers: A complete set of devices for a Lab on the Chip based on rotating magnetic colloids.* To be published

3 Kolloide

In diesem Abschnitt wird zunächst definiert was eine kolloidale Suspension ist. Kolloide sind in mancherlei Hinsicht mit atomaren Systemen vergleichbar, sie sind jedoch experimentell leichter zu beobachten und zu manipulieren. Kolloidale Partikel können über verschiedene Wechselwirkungen untereinander und mit externen Feldern interagieren. Sämtliche für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungen werden in diesem Kapitel erläutert.

3.1 Was sind Kolloide ?

Als Kolloide werden Systeme bezeichnet, in denen kleine Teilchen einer bestimmten Substanz in einer anderen dispergiert sind. Dabei können sowohl Teilchen als auch Dispersionsmedium in unterschiedlichen Aggregatzuständen vorliegen. Beispielsweise besteht ein Aerosol aus flüssigen Teilchen, die in einem Gas dispergiert sind. Im Folgenden sollen feste Kolloidkügelchen betrachtet werden, die in Wasser gelöst sind (Kolloidsuspensionen). Kolloidale Partikel haben eine typische Größe von 10 nm bis zu einigen μm . Für Teilchen dieser Größe stellen die Moleküle des Lösungsmittels (hier Wasser) einen homogenen Hintergrund dar. Andererseits führen Partikel dieser Größe noch eine signifikante Brownsche Molekularbewegung aus.

Kolloide finden heute vielfältig Anwendung, z.B. als Klebstoffe und Lacke bis hin zu Arznei- und Nahrungsmitteln. Aber auch biologische Systeme wie Viren und DNA-Moleküle fallen in obige Größeneinordnung. Die genannten Beispiele sind sehr komplexe Systeme, da die Kolloide selbst eine komplizierte innere Struktur haben bzw. das Lösungsmittel komplexe Eigenschaften hat. Bestimmte generelle physikalische Eigenschaften, wie z.B. das Kristallisationsverhalten oder Transporteigenschaften der Partikel, können jedoch mit einfachen Modellkolloiden, wie sie in dieser Arbeit Verwendung finden, erforscht werden. Es kommen optisch transparente Glas- oder Kunststoffpartikel mit einem Durchmesser von $1,6$ bis $4,5 \mu\text{m}$ zum Einsatz. Die hier verwendeten Kolloide sind monodispers, d.h. ihre Größe variiert nur um wenige Prozent. Dasselbe trifft auch auf die Wechselwirkung der Partikel untereinander zu. Man kann deshalb alle Partikel als identisch betrachten, dies erleichtert den Vergleich mit der Theorie wesentlich. Die Eigenschaften dieser Partikel werden im Folgenden im Detail erläutert.

3.1.1 Kolloide als Modell für atomare Systeme

Thermische Energieverteilung

Die Moleküle des Lösungsmittels führen aufgrund ihrer thermischen Energie zufällige Fluktuationen aus (Brownsche Bewegung [4, 18, 19, 20]). Ihre kinetische Energie ist nach Boltzmann verteilt:

$$P(E_{Kin}) \sim \exp\left(-\frac{E_{Kin}}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Die Moleküle führen Stöße mit Kolloiden aus, es gilt Impuls- und Energieerhaltung. Deshalb ist auch die kinetische Energie der Kolloide boltzmannverteilt. Aufgrund dieser Stöße

führen die Kolloide ebenfalls eine Brownsche Bewegung aus. In Anwesenheit eines externen Potentials ist die potentielle Energie wegen des Virialtheorems auch Boltzmannverteilt:

$$P(E_{Pot}(x)) \sim \exp\left(-\frac{E_{Pot}(x)}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

Die räumliche Verteilung der potentiellen Energie definiert somit die räumliche Verteilung der Kolloide.

Auch atomare Systeme gehorchen der Boltzmannverteilung, falls die Temperatur hoch genug ist. In diesem Regime überwiegen die thermischen Fluktuationen die Quantenfluktuationen. Atome und Kolloide besitzen dieselben thermodynamischen Eigenschaften.

Diffusion

Die Bewegung eines einzelnen Brownschen Teilchens der Masse m wird in einer Dimension durch die Langevin Gleichung beschrieben:

$$m\ddot{x} + \gamma\dot{x} = \xi(t). \quad (3.3)$$

γ ist der Reibungskoeffizient. Der Term $\gamma\dot{x}$ beschreibt die viskosen Kräfte des Mediums, in dem sich das betrachtete Teilchen befindet. $\xi(t)$ ist eine sogenannte stochastische Zufallskraft. Sie beschreibt die stochastischen Stöße der Wassermoleküle gegen das Teilchen. Die Kraft wird durch folgende Bedingungen unter Beachtung des Fluktuations-Dissipations-Theorems [21, 22] näher charakterisiert:

$$\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2k_B T \delta(t - t'). \quad (3.4)$$

Zusätzlich muss der Mittelwert der Kraft $\langle \xi(t) \rangle = 0$ verschwinden. In diesem Kapitel beschreibt $\langle \dots \rangle$ das Ensemblemittel. Die Fluktuationen finden auf einer viel kleineren Zeitskala statt, als die diffusiven Bewegungen des Teilchens. Für eine überdämpfte Bewegung kann man den ersten Term in Gl. 3.3 vernachlässigen und die Lösung direkt angeben:

$$\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = \frac{2k_B T}{\gamma} t. \quad (3.5)$$

Dies ist das mittlere Verschiebungsquadrat für x . Der Vergleich mit der Definition des Diffusionskoeffizienten

$$D := \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\langle (x(t) - x(0))^2 \rangle}{2t} \quad (3.6)$$

liefert die Einsteinrelation

$$D = \frac{k_B T}{\gamma}. \quad (3.7)$$

Um den Zusammenhang zwischen atomarer und kolloidaler Dynamik herzustellen, muss man zunächst die mittleren freien Weglängen betrachten. In verdünnten Gasen liegen die mittleren Teilchenabstände in der Größenordnung mehrerer Atomdurchmesser. Gasatome

bewegen sich deshalb ballistisch, solange die betrachtete Zeitskala so kurz ist, dass keine Stöße stattfinden. Nehmen die Stöße zu, wird die Atombewegung diffus, dies wird als Erreichen des Diffusionslimits bezeichnet. Bei Kolloiden beträgt die mittlere freie Weglänge aufgrund der Gegenwart des Lösungsmittels nur einen Bruchteil des Durchmessers. Die Dynamik atomarer und kolloidaler Systeme ist also vergleichbar, falls sich beide Systeme im diffusiven Regime befinden. In diesem Regime ist die Reibung die dominierende Kraft.

Das Lösungsmittel bewirkt in kolloidalen Systemen hydrodynamische Effekte, die in atomaren Systemen nicht auftreten. Sie können sowohl zwischen Partikeln als auch zwischen einem Partikel und einer Wand auftreten (vgl. Abschnitt 3.2.4) und beeinflussen den Diffusionskoeffizienten.

3.1.2 Experimentelle Vorteile kolloidaler Systeme

Kolloide haben zwei große Vorteile, die sie neben den vielen technischen Anwendungen als Modellsysteme interessant machen:

- Es ist möglich, die Wechselwirkungen zwischen individuellen Partikeln detailliert einzustellen und während des Experiments zu ändern. Zudem lassen sich mit Lichtfeldern (optische Pinzetten) Partikel im Raum bewegen, sowie nahezu beliebige, auch zeitabhängige Substratpotentiale erzeugen. Diese Möglichkeiten werden in den nächsten Unterabschnitten detailliert beschrieben. Sie stehen in dieser Vielfalt in atomaren Systemen nicht zur Verfügung.
- Zudem sind Kolloide experimentell leichter zugänglich, z.B. mittels Videomikroskopie. Diese Methode findet auch in dieser Arbeit Anwendung. Die diffusive Dynamik der Partikel lässt sich mit der verwendeten Kamera, die eine Aufnahmezeit von maximal 25 Bildern pro Sekunde erlaubt, problemlos erfassen [23]. Man kann dies mittels der Selbstdiffusionszeit τ_s der Partikel zeigen. Die Selbstdiffusionszeit ist die charakteristische Zeit, die ein System braucht, um ins Gleichgewicht zu relaxieren. Sie ist definiert als die Zeit, die ein Partikel braucht um seinen eigenen Radius R zu diffundieren

$$R^2 = 6D\tau_s. \quad (3.8)$$

Mit der Einsteinrelation 3.7 und der Viskosität von Wasser folgt $\tau_s \sim 1s$. Die Aufnahmezeit der Kamera ist wesentlich schneller, es ist damit möglich die Partikeltrajektorien zeitaufgelöst aufzunehmen. Für atomare Systeme liegt τ_s bei etwa $1ps$. Es ist heute prinzipiell möglich, jedoch sehr schwierig, solche Zeitskalen mit einem AFM (Atomic Force Microscope) oder STM (Scanning Tunneling Microscope) zu messen. Außerdem ist Videomikroskopie eine nicht invasive Technik.

Mit dem Videomikroskopieaufbau beobachten wir überdämpfte Brownsche Teilchen. Ein Blick auf die relevanten Zeitskalen verdeutlicht dies [24]. Typische Relaxationszeiten für Flüssigkeiten liegen bei etwa $10^{-14} s$. Für größere Zeiten kann mit einer gemittelten stochastischen Kraft der Lösungsmittelmoleküle auf die Teilchen gerechnet werden. Es lässt sich zeigen, dass die Impulsordinate der Kolloidpartikel für Zeiten größer $t \gg \frac{M}{\gamma}$ (mit $\gamma = 6\pi\eta a$, Teilchendurchmesser a und der Teilchenmasse M) im Gleichgewicht mit dem

Lösungsmittel ist. Für diese langen Zeitskalen ändert sich die Partikelkoordinate nicht mehr proportional zur Zeit, wie bei ballistischer Bewegung, sondern proportional zu \sqrt{t} . Für Mikrometer große Teilchen in Wasser ist die Bedingung etwa für $t > 10^{-7}$ s erfüllt, im Experiment werden in der Tat überdämpfte Teilchen beobachtet.

3.2 Paarwechselwirkung in kolloidalen Suspensionen

In diesem Abschnitt sollen die Wechselwirkungen, die zwischen den in dieser Arbeit verwendeten Kolloiden auftreten, vorgestellt werden. Die attraktive, kurzreichweitige van-der-Waals Wechselwirkung ist in kolloidalen Suspensionen immer präsent. Sie führt zu einem irreversiblen Verkleben der Partikel (Koagulation). Um das Koagulieren zu verhindern werden die Partikel speziell präpariert, so dass eine längerreichweitige repulsive Wechselwirkung entsteht. Hierzu werden wahlweise identisch geladene Partikel (abgeschirmte Coulombwechselwirkung), eine sterische Stabilisation (entspricht harten Kugeln) oder die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung verwendet. Eine Sonderrolle nimmt die Hydrodynamik ein. Sie kann zwar direkte Wechselwirkungen zwischen Partikeln bewirken. Allerdings wird sie nicht durch spezielle Partikeleigenschaften hervorgerufen, sondern entsteht durch das Strömungsfeld, welches die Partikel durch ihre Bewegung im Lösungsmittel hervorrufen. Zusätzlich wird das Strömungsfeld auch von Wänden beeinflusst. Deshalb ändert die Hydrodynamik das Diffusionsverhalten der Partikel vor einer Wand. Dies ist hier wichtig, da die später vorgestellten Experimente in niedrig dimensionalen Systemen durchgeführt werden, d.h. es ist immer mindestens eine Wand präsent.

3.2.1 Van-der-Waals Wechselwirkung

Als Kolloide werden polarisierbare Teilchen verwendet. Sie wechselwirken unter anderem über die van-der-Waals-Wechselwirkung. Für das Potential V_{vdW} ergibt sich ein analytischer Ausdruck [25]:

$$V_{vdW} = -\frac{A}{6} \left[\frac{2R^2}{r^2 - 4R^2} + \frac{2R^2}{r^2} + \ln \left(1 + \frac{4R^2}{r} \right) \right] \quad (3.9)$$

Diese Näherung gilt für sphärische Partikel mit Radius R . r ist der Partikelabstand und A die Hamakerkonstante. Sie hängt von den Suszeptibilitäten von Kolloiden und Lösungsmittel ab und ist im Allgemeinen positiv. Für die verwendeten, in Wasser dispergierten Kolloide hat die Hamakerkonstante den Wert $1,4 \cdot 10^{-20} J$ [26], d.h. die van-der-Waals-Wechselwirkung ist anziehend und führt deswegen zu einem Koagulieren der Kolloide. Die im Experiment verwendeten Kolloide koagulieren ab einem Abstand von ca. 100 nm.

3.2.2 Abgeschirmte Coulombwechselwirkung

Die in den Kapiteln 5 und 6 besprochenen Experimente werden mit geladenen Partikeln durchgeführt. Es werden mit Sulfatgruppen beschichtete Silicateilchen verwendet. Diese Teilchen sind an sich elektrisch neutral, in Kontakt mit Wasser dissoziiert jedoch ein Teil der Sulfatgruppen ab ($SO_4H \rightarrow SO_4^- + H^+$). Dabei hängt der Grad dieses Prozesses von der Zahl der in Lösung befindlichen H^+ Ionen und damit vom pH-Wert ab. Die negative

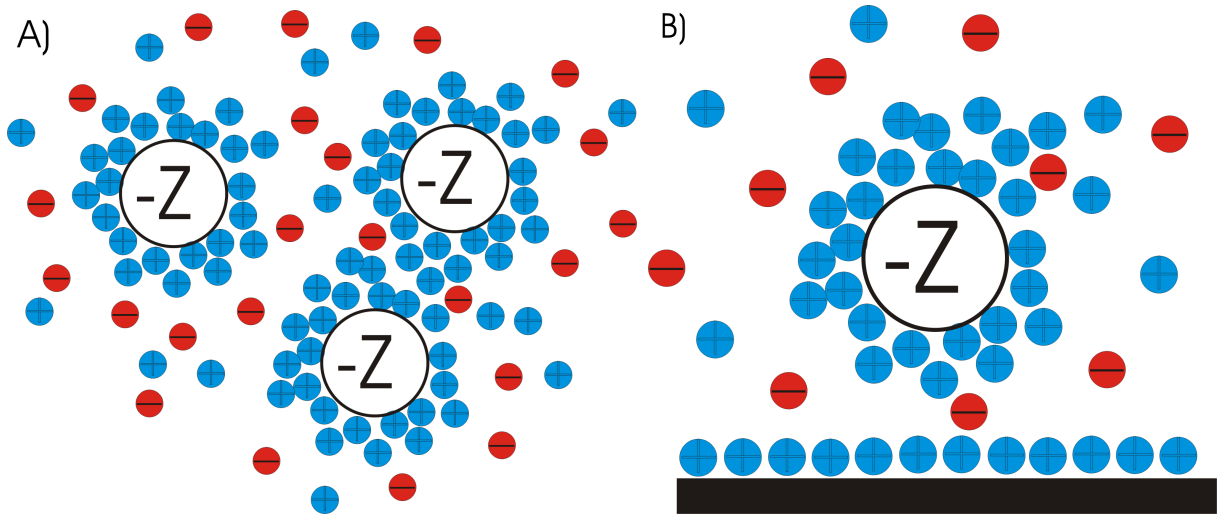


Abbildung 3.1. A) Aufgrund der hohen negativen Ladung der Kolloide (schwarz) lagert sich ein Großteil der positiven Ionen (blau) um die Kolloide herum an. Die negativen (rot) und einige positive Ionen diffundieren frei. In diesem Bild hängt die Stärke der Kolloidwechselwirkung vom Überlappen der positiven Ladungswolken ab. B) Die Wechselwirkung mit der Wand (schwarzer Balken) folgt demselben Prinzip. Vor der negativ geladenen Wand bildet sich eine Ladungswolke aus positiven Ionen, die Wechselwirkung zwischen Kolloid und Wand hängt wiederum vom Überlappen der Ladungswolken ab.

Ladung der Partikel kann in der Größenordnung von 10000 Elementarladungen liegen [27]. Bei neutralem pH-Wert sind auch die Quarzglaswände der Messzellen stark negativ geladen ($SiOH \rightarrow Si^- + H^+$).

Im Wasser der Kolloidsuspension überwiegen die positiv geladenen Ionen. Sie haben die Tendenz sich um die Kolloide herum und entlang der Wand anzulagern, da sie dadurch ihre potentielle Energie verringern können. Dem wirkt jedoch die Entropie entgegen. Sie versucht die Ionen gleichmäßig im Konfigurationsraum (d.h. in der gesamten Suspension) zu verteilen. Resultat dieser zwei konkurrierenden Tendenzen ist eine sogenannte Doppelschicht aus Ladungen. Sie besteht aus der negativen Kolloidoberfläche (bzw. der Glaswand) und einer sphärischen positiven Ionenwolke um die Kolloide herum (bzw. einer Ionenschicht entlang der Oberfläche). Aufgrund der Entropie diffundieren auch noch einige positive Ionen frei in der Lösung. Auch die von der Eigendissoziation des Wassers stammenden Ionen diffundieren frei. Die Verhältnisse sind in Abb. 3.1 angedeutet. In diesem anschaulichen Bild entspricht die Stärke der Abstoßung der Kolloide dem Überlappen der positiven Ionenwolken.

Das elektrostatische Potential einer Ladungsverteilung lässt sich durch die nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung beschreiben. Aus der Poisson-Gleichung

$$\epsilon_0 \epsilon_W \Delta \Phi = -e\rho \quad (3.10)$$

folgt durch Einsetzen der Ladungsdichte

$$\rho = \sum_i z_i c_i \exp\left(-\frac{z_i e \Phi}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

die nichtlineare Poisson-Boltzmann-Gleichung. Die negative Ladung der Kolloide wird in den Randbedingungen der Differentialgleichung berücksichtigt. ϵ_W ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers. Das Potential hängt von allen geladenen Partikeln in der Suspension ab (Ionensorte i , Valenz z_i und Konzentration c_i). Die spezielle Ladungsdichte ρ berücksichtigt die thermische Verteilung der mobilen Ladungen und die Entropie. Die Gleichung kann allgemein nur für spezielle Geometrien gelöst werden. Deshalb wird die Poisson-Boltzmann-Gleichung linearisiert:

$$\Delta\Phi = -\frac{e}{\epsilon_0\epsilon_W} \sum_i z_i c_i \left(1 - \frac{z_i e \Phi}{k_B T} + \dots\right) \sim -\kappa^2 \Phi \quad (3.12)$$

Dies stellt eine gute Näherung dar falls $e\Phi \ll k_B T$ gilt. Hier wurde die Debye'sche Abschirmlänge

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0\epsilon_W k_B T}{\sum_i (z_i e)^2 c_i}} \quad (3.13)$$

eingeführt. Nimmt man eine sphärische Verteilung der Ionen um die Kolloide mit Ladung Z_{Kol} an, so folgt das Debye-Hückel-Potential:

$$\Phi(r) = \frac{Z_{Kol} e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_W} \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (3.14)$$

Am ersten Faktor der Gleichung ist zu erkennen, dass das Potential linear mit der Kolloidladung wächst. Der zweite Faktor berücksichtigt die Ausdehnung des Kolloids. Es kann kein Ion in die Kolloide eindringen. Setzt man den Durchmesser der Partikel $a = 0$ gelangt man zum Punktteilchen. Am dritten Faktor zeigt sich die Abschirmung der Kolloidladung durch die positive Ladungswolke. Aus dieser Gleichung folgt auch das oben erwähnte Konzept der geladenen Doppelschicht. Die Abschirmlänge gibt die charakteristische Dicke der positiven Ladungswolke an, die die Kolloide umgibt.

Der Ausdruck für die Paarwechselwirkung $V(r)$ zweier Kolloide folgt durch lineare Superposition aus dem Debye-Hückel-Potential [28]:

$$V(r) = \frac{(Z_{Kol} e)^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_W} \frac{\exp(\kappa a)}{1 + \kappa a} \frac{\exp(-\kappa r)}{r} \quad (3.15)$$

r ist hier der Abstand der zwei beteiligten Kolloide. Dies ist das DLVO-Potential (nach Derjaguin, Landau, Verveij und Overbeek) [29]. Die tatsächliche Anzahl Z_{eff} der von den Kolloiden abdiffundierten Ionen liegt unter Z_{Kol} , da im thermischen Gleichgewicht nicht alle Sulfatgruppen abgelöst werden [30]. Aus Gl. 3.13 erkennt man, dass für die Abschirmlänge nicht nur die von den Kolloiden abgelösten Ladungen verantwortlich sind. Die von der Selbstdiffusion des Wassers stammenden Ionen gehen ebenso ein. Wie in Abschnitt 4.2 später beschrieben wird, wird experimentell einiger Aufwand betrieben, um die Ionenkonzentration des Wassers zu minimieren. Daraus resultiert eine stark repulsive Wechselwirkung der Kolloide.

Auch die Wechselwirkung der Partikel mit der negativ geladenen Wand folgt unter bestimmten Bedingungen aus der Poisson-Boltzmann-Gleichung. Es gilt für das Potential

$V(z)$ zwischen Kugel und Wand [31, 32]

$$V(z) = \frac{16R\epsilon_0\epsilon_r k_B T}{e^2} \gamma_P \gamma_W \exp(-\kappa z) \quad (3.16)$$

mit

$$\gamma_{P/W} = \tanh \left[\frac{1}{2} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{2\pi e^2 \sigma_{P/W}}{\kappa \epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right) \right] \quad (3.17)$$

unter der Annahme, dass $R \gg z \gg \kappa^{-1}$ gilt. z ist die Entfernung des Partikels von der Wand, κ^{-1} die Abschirmlänge und $\sigma_{P/W}$ die Oberflächenladungsdichte des Partikels bzw. der Wand. Solche Partikel-Wand-Potentiale lassen sich direkt mittels der Methode der Total Internal Reflection Microscopy (TIRM) messen [31]. Die Partikel-Wand-Wechselwirkung ist wichtig, da sie den Diffusionskoeffizienten maßgeblich mitbestimmt (vgl. 3.2.4).

3.2.3 Sterische Stabilisation

Sterische Stabilisation ist eine Methode mit der Partikel am Koagulieren gehindert werden können. In dieser Arbeit findet die Methode bei den superparamagnetischen Kolloiden Anwendung, die im Abschnitt 7 Verwendung finden.

Zur Stabilisation wird der Stammsuspension deionisiertes Wasser und Natriumdodecylsulfat (SDS) zugegeben. SDS ist ein ionisches Tensid mit einem hydrophilen und einem hydrophoben Ende. Die Partikeloberfläche besteht aus Epoxidharz. Das hydrophobe Ende der länglichen SDS-Moleküle besetzt die Kolloidoberfläche, so dass das hydrophile Ende vom Kolloid absteht. Zwei so präparierte Oberflächen wechselwirken nicht, falls die Entfernung größer ist als zwei Moleküllängen. Kommen sich die Oberflächen näher, werden die Moleküle entweder plattgedrückt, oder die hydrophilen und hydrophoben Enden vermischen sich. In beiden Fällen wird der den Molekülen zur Verfügung stehende Konfigurationsraum eingeschränkt, d.h. es entsteht eine abstoßende entropische Kraft [33] zwischen den Oberflächen.

3.2.4 Hydrodynamische Wechselwirkung

Kolloidpartikel die sich im Lösungsmittel bewegen verursachen ein Strömungsfeld im Lösungsmittel. Dieses Strömungsfeld kann zu Wechselwirkungen mit anderen Partikeln oder Wänden führen. Der Effekt kann für Systeme wichtig sein, die sich nicht im thermischen Gleichgewicht befinden. Im Gleichgewicht mittelt sich der Effekt weg. Falls sich ein Partikel einer Wand nähert, führt die hydrodynamische Wechselwirkung generell zu einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten.

Teilchen-Teilchen Wechselwirkung

Auf durch Hydrodynamik hervorgerufene Teilchen-Teilchen Effekte wird, falls sie wichtig sind, direkt im jeweiligen Kapitel eingegangen.

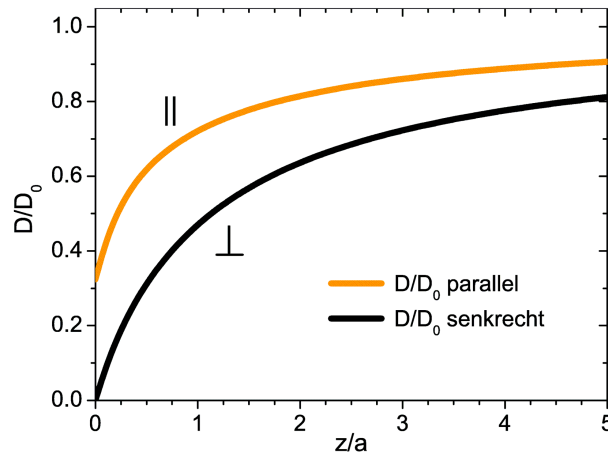


Abbildung 3.2. Berechnete abstandsabhängige Diffusionskoeffizienten $D_{\parallel}(z)$ und $D_{\perp}(z)$ für eine Kugel mit Radius $R = 4\mu\text{m}$. Beide werden durch die Wand unterschiedlich stark beeinflusst. $D_{\parallel}(z)$ wird auch bei Wandberührung nicht null (Bild aus [36]).

Teilchen-Wand Wechselwirkung

Die Gegenwart einer Wand hat entscheidenden Einfluss auf die Dynamik eines Teilchens. Die Modifikationen des Diffusionskoeffizienten wurden erstmals von Brenner et al. quantitativ beschrieben [34, 35]. Das Modell unterscheidet zwei abstandsabhängige Diffusionskoeffizienten $D_{\parallel}(z)$ und $D_{\perp}(z)$, parallel und senkrecht zur Wand. z ist die Distanz zur Wand.

Für diese Arbeit ist nur D_{\parallel} von Interesse. Fluktuationen in z -Richtung werden durch die Gravitation und einen von einem Laserstrahl stammenden Strahlungsdruck sehr stark unterdrückt (vgl. Kap. 4.2.4). Für D_{\parallel} gilt:

$$D_{\parallel} = D_0 \left[1 - \frac{9}{16} \left(\frac{R}{z+R} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{R}{z+R} \right)^2 - \frac{45}{256} \left(\frac{R}{z+R} \right)^4 - \frac{1}{16} \left(\frac{R}{z+R} \right)^5 + \dots \right] \quad (3.18)$$

D_0 ist der freie Diffusionskoeffizient in drei Dimensionen. Abb. 3.2 zeigt ein gerechnetes Beispiel für $D_{\parallel}(z)$ und $D_{\perp}(z)$.

3.3 Wechselwirkung von Kolloiden mit äußeren Feldern

Mittels von außen angelegter Magnet- oder Lichtfelder [37] lassen sich Paarwechselwirkungen zwischen Kolloiden erzeugen. Zusätzlich lassen sich die Partikel auch dreidimensional im Raum bewegen, die Technik wird als magnetische (Übersichtsartikel [38, 39]) bzw. optische (Übersichtsartikel [15, 40, 41, 42]) Pinzette bezeichnet. Voraussetzung ist, dass sich in den Partikeln ein magnetisches Moment erzeugen lässt bzw. dielektrische Eigenschaften vorhanden sind.

In dieser Arbeit werden optische Pinzetten benutzt, um Kanäle, bestehend aus Teilchen (vgl. Kapitel 6), sowie eindimensionale Potentiallandschaften für Kolloide (vgl. Kapitel 5) zu erzeugen. In Kapitel 7 werden Magnetfelder benutzt, um wahlweise Repulsion, Attraktion und Rotation von Teilchen zu realisieren.

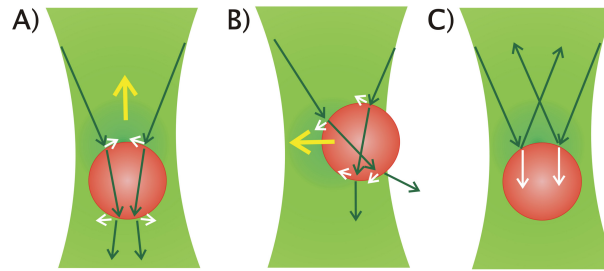


Abbildung 3.3. Anschauliche Erklärung einer optischen Pinzette im Bereich der geometrischen Optik. *A, B) Gradientenkraft:* Auf das Teilchen (rot) wird von den an ihm gebrochenen Lichtstrahlen (grün) ein Impuls übertragen (weiße Pfeile). Da der Laserstrahl eine Gaußsche Intensitätsverteilung besitzt, haben die durch ihn übertragenen Impulse unterschiedliche Beträge, so dass die resultierenden Kräfte (gelb) das Teilchen in Richtung maximaler Lichtintensität ziehen. *C) Strahlungsdruck:* Durch Reflexion des Lichts am Partikel wird eine Kraft übertragen, die parallel zur Richtung des einfallenden Strahls gerichtet ist.

3.3.1 Wechselwirkung mit Lichtfeldern

Lichtkräfte auf Teilchen werden prinzipiell in zwei Anteile unterteilt. In die Gradientenkraft, sie zieht das Partikel in Richtung des Ortes größter Lichtintensität und in den Lichtdruck, der parallel zum Lichtstrahl wirkt [43, 44, 45]. Er wird durch Reflexion bzw. Streuung des Lichts am Partikel verursacht. Lichtkräfte gewinnen in letzter Zeit auch immer mehr Bedeutung bei der Erforschung der Eigenschaften biologischer Zellen. Beispielsweise lassen sich mit Lichtkräften die elastischen Eigenschaften von Zellen messen [46, 47].

Im Bereich der geometrischen Optik (Objektgröße groß gegen Lichtwellenlänge) gibt es eine besonders anschauliche Erklärung für Lichtkräfte. Die Verhältnisse sind schematisch in Abb. 3.3 gezeigt. Die auf ein dielektrisches Objekt (rot) treffenden Lichtstrahlen (grün) werden am Objekt teilweise reflektiert bzw. gebrochen. Dadurch übertragen sie Kräfte auf das Objekt. Die gezeichneten Verhältnisse gelten nur, falls der Brechungsindex des Objekts größer ist als der des umgebenden Mediums. Ist das Verhältnis der Brechungsindizes umgekehrt, dreht sich das Vorzeichen der Gradientenkraft. In den nächsten zwei Unterabschnitten sollen zunächst allgemein die Kräfte abgeleitet werden, auf die experimentelle Realisierung wird in Kapitel 4.1.3 eingegangen.

Gradientenkraft

Befindet sich ein dielektrischer Festkörper in einem äußeren Feld \mathbf{E}_0 , so wird in ihm ein Dipolmoment induziert, das sich durch die Polarisation (Dipoldichte) $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}_i$ ausdrücken lässt. Dabei ist $\chi = \frac{1}{4\pi}(\epsilon_K - \epsilon_a)$ die dielektrische Suszeptibilität, \mathbf{E}_i das reduzierte Gesamtfeld im Inneren (s.u) und ϵ_K bzw. ϵ_a die dielektrische Konstante von Kugel bzw. Außenraum. Durch die Ausrichtung der Dipole entsteht eine Energiedichte $-\frac{1}{2} \mathbf{P} \mathbf{E}_0$ im

Festkörper. Für das Volumen V_K des Körpers folgt die Energie:

$$W = -\frac{1}{2} \int_{V_K} \mathbf{P} \mathbf{E}_0 dV \quad (3.19)$$

In dieser Formel ist die Gradientenkraft schon komplett enthalten: Das Objekt will seine potentielle Energie minimieren. Es wird sich also, falls $\epsilon_K > \epsilon_a$ gilt, in Richtung der maximalen Feldstärke bewegen. Falls die dielektrischen Konstanten gleich sind, wirken keine Gradientenkräfte. Die gezielte Anpassung nennt man Indexmatching. Die Kraft auf das Teilchen ist der negative Gradient der Energie:

$$\mathbf{F} = -\nabla W \quad (3.20)$$

Die Kraft zeigt also in Richtung des Gradienten des äußeren Feldes \mathbf{E}_0 . Löst man das Randwertproblem (Laplace-Gleichung) einer dielektrischen Kugel in einem parallelen äußeren E-Feld, so folgt für das reduzierte Gesamtfeld E_i im Kugellinneren [48]:

$$\mathbf{E}_i = \frac{3\epsilon_a}{\epsilon_K + 2\epsilon_a} \mathbf{E}_0 \quad (3.21)$$

mit dem äußeren, ungestörten Feld \mathbf{E}_0 . Das äußere Feld \mathbf{E}_0 induziert in der dielektrischen Kugel Polarisationsladungen, d.h. die Kugel besitzt im äußeren Feld ein Dipolmoment. Die Polarisationsladungen können räumlich so verteilt sein, dass sie das Feld im Kugellinneren verstärken oder abschwächen, abhängig davon, ob die dielektrische Konstante von Kugel oder umgebendem Medium größer ist. Die Kraft beruht auf dem induzierten Dipolmoment der Kugel. Einsetzen in (3.19) ergibt:

$$W = -\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi} (\epsilon_K - \epsilon_a) \frac{3\epsilon_a}{\epsilon_K + 2\epsilon_a} \int_{V_K} \mathbf{E}_0^2 dV \quad (3.22)$$

Integration und anschließende Bildung des Gradienten nach (3.20) ergibt

$$\mathbf{F}_{Grad} = -\frac{n_a^2 r^3}{2} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \nabla \mathbf{E}_0^2 \quad (3.23)$$

mit dem Brechungsindex n_a des umgebenden Mediums. Außerdem wurde $n^2 = \frac{\epsilon_K}{\epsilon_a}$ gesetzt. Die Kugel entspricht einem parallel zum einfallenden Feld \mathbf{E}_0 gerichteten Dipol mit der Polarisierbarkeit $\alpha = r^3 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$. (3.23) lässt sich also allgemein auch folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{F}_{Grad} = -\frac{n_a^2}{2} \alpha \nabla \mathbf{E}_0^2 \quad (3.24)$$

Die Gradientenkraft ist also dem Partikelvolumen, der Polarisierbarkeit und dem Gradienten der Intensität $\nabla I_0 \sim \nabla E_0^2$ des eingestrahlteten Laserlichtes proportional.

Die in dieser Arbeit realisierte optische Pinzette beruht ausschließlich auf der Gradientenkraft. Der im nächsten Unterabschnitt erläuterte Strahlungsdruck drückt die Partikel lediglich gegen den Boden der Messzelle (vgl. Abschnitt 4.2.4) und trägt damit zur Erzeugung niedrig dimensionaler Systeme bei. Die Komponente der Gradientenkraft, die parallel zum Strahlungsdruck gerichtet ist, kann im hier verwendeten Aufbau stets vernachlässigt werden.

Strahlungsdruck

Die Kraft durch Strahlungsdruck auf ein Teilchen mit Radius r ist durch $F_{Rad} = \frac{I_0}{c} D_{Rad}$ gegeben [49]. I_0 ist die eingestrahlte Intensität, c die Lichtgeschwindigkeit und D_{Rad} der Streuquerschnitt des Partikels. Die an einem solchen Partikel in den ganzen Raum gestreute Intensität ist nach [48, 50] im Abstand a

$$I = \frac{16\pi^4 r^6}{a^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \sin^2 \theta \quad (3.25)$$

mit dem Polarwinkel θ und dem Teilchenradius r . Man erhält den Streuquerschnitt, indem man I über die Kugeloberfläche integriert:

$$D_{Rad} = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (3.26)$$

Die Kraft durch Strahlungsdruck ist also:

$$F_{Rad} = \frac{I_0}{c} \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} n_a \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \quad (3.27)$$

Dies lässt sich wie oben umschreiben: $F_{Rad} = \frac{128\pi^5}{3} \frac{n_a}{c} \frac{\alpha^2 I_0}{\lambda^4}$. Der letzte Faktor entspricht dabei der gestreuten Leistung bei der Rayleigh-Streuung. Der Strahlungsdruck trägt im Experiment nicht zum Substratpotential bei. Er bewirkt aber den Einschluss der Kolloide zu einem 2D System (vgl Abschnitt 4.2.4).

3.3.2 Wechselwirkung mit externen Magnetfeldern

Eigenschaften superparamagnetischer Kolloide

Im Kapitel 7 werden superparamagnetische Partikel der Firma Dynal verwendet. Die Basis der Partikel besteht aus porösem Polystyrol. Die Basispartikel werden in einer Lösung aus Eisenoxid eloxiert. Die Eisenoxidlösung dringt dabei in die Poren ein. Anschließend werden die Partikel mit Epoxidharz versiegelt.

Die Herstellungsparameter sind so gewählt, dass die Partikel homogen mit sehr kleinen Eisenoxidclustern durchsetzt sind. Der typische Durchmesser der Eisenoxidcluster beträgt weniger als 32 nm . Ein Cluster dieser Größe ist nach [51] eine einzelne ferromagnetische Domäne. Verglichen mit der thermischen Energie ist die Wechselwirkung der einzelnen ferromagnetischen Cluster klein, da der Herstellungsprozess eine ausreichende Entfernung zwischen ihnen gewährleistet. Es existiert somit keine kollektive Ausrichtung der Domänen und kein resultierendes magnetisches Moment der Partikel. Erst wenn ein externes Magnetfeld \mathbf{B}_{ext} anwesend ist, besitzen die Partikel ein magnetisches Moment $\mathbf{M}(\mathbf{B}_{ext})$. Die Magnetisierungskurve der Partikel besitzt keine Hysterese, da die thermische Energie alle Korrelationen zwischen den ferromagnetischen Domänen zerstört. Abb. 3.4 A) zeigt eine gemessene Magnetisierungskurve der Partikel. Das mit unserem Aufbau maximal erreichbare Feld beträgt etwa 10 mT , d.h. wir befinden uns immer in dem Bereich der Kurve, in dem $\mathbf{M}(\mathbf{B}_{ext})$ in guter Näherung proportional \mathbf{B}_{ext} ist. Um Koagulation der Partikel und Verkleben mit der Wand zu verhindern, werden die Partikel, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, sterisch stabilisiert.

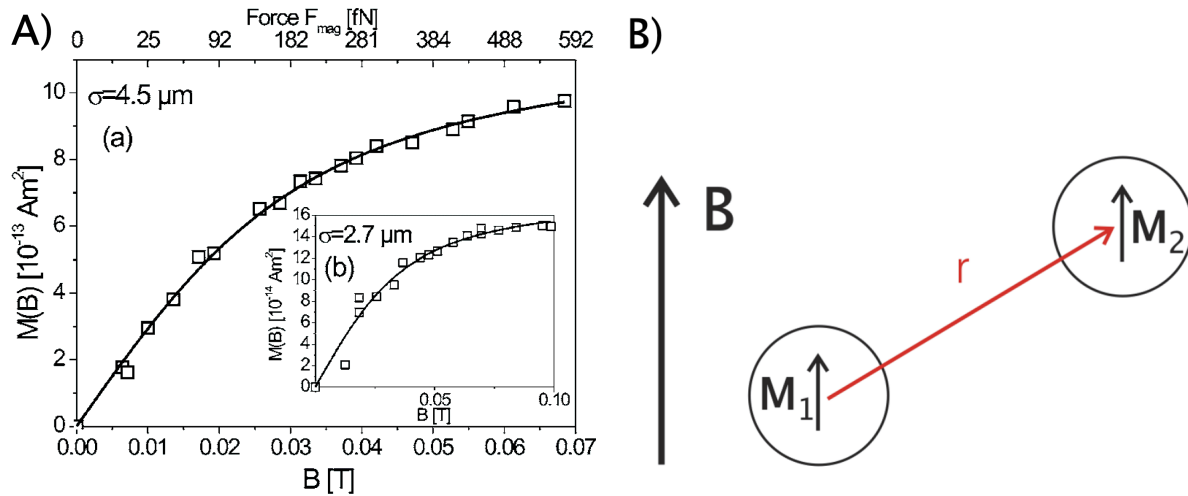


Abbildung 3.4. A) Typische Magnetisierungskurve der verwendeten Partikel mit Durchmesser $d = 4,5 \mu\text{m}$ im externen Feld (Einschub: Partikel mit $d = 2,7 \mu\text{m}$). Abb. entnommen aus [52]. B) Zur Ableitung der magnetischen Dipolwechselwirkung. Zwei Partikel mit Abstand r wechselwirken über die magnetischen Momente $M_{1,2}$, die vom externen Feld B_{ext} induziert werden und sich parallel zu ihm ausrichten.

Das induzierte magnetische Moment M hängt wie folgt vom externen Feld ab:

$$M(B_{ext}) = M_0 L\left(\frac{\mu B_{ext}}{k_B T}\right) = M_0 L(\alpha B_{ext}) \quad (3.28)$$

mit der Langevin-Funktion $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$. Das maximale Moment M_0 ist erreicht, wenn alle Eisenoxidcluster parallel zu B_{ext} magnetisiert sind. μ ist das magnetische Moment eines Eisenoxidclusters. Blickle et al. [52] haben M_0 und die Anfangssteigung α für die hier verwendeten Partikel (Dynabeads der Firma Dynal, Durchmesser $d = 4,5 \mu\text{m}$) gemessen:

$$M_0 = 1,204 * 10^{-12} \text{ Am}^2; \quad \alpha = 76 \quad (3.29)$$

Es wurde mit Hilfe der TIRM-Methode die Wechselwirkung zwischen einem Partikel und einer magnetischen Wand gemessen. Dabei stellte sich heraus, dass einzelne Teilchen aus demselben Batch Variationen von bis zu 20% in der Magnetisierung besitzen können.

Magnetische Dipol-Dipol Wechselwirkung

Besitzen die Partikel durch ein von außen angelegtes Feld magnetische Momente, wechselwirken sie miteinander. Im einfachsten Fall großer Partikelentfernung kann die Wechselwirkung in guter Näherung durch eine Dipol-Dipol-Näherung beschrieben werden. Für eine korrekte Beschreibung bei kleinen Distanzen müssen in der Multipolentwicklung höhere Terme berücksichtigt werden. Hier soll kurz die Dipolnäherung besprochen werden, mit ihr lassen sich alle für das Experiment relevanten Eigenschaften beschreiben.

Ausgangspunkt sind zwei Partikel in einem externen Feld, eines sitzt im Koordinatensprung. Der Abstand ist durch den Abstandsvektor r gegeben (vgl. Abb. 3.4 B)).

Die Partikel besitzen im externen Feld die Momente \mathbf{M}_1 und \mathbf{M}_2 . Ein Partikel induziert am Ort des Anderen ein magnetisches Feld \mathbf{B}_1 (nach [53]):

$$\mathbf{B}_1(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mathbf{r}\mathbf{M}_1)\mathbf{r} - r^2\mathbf{M}_1}{r^5} \quad (3.30)$$

Daraus folgt die Wechselwirkungsenergie des Moments \mathbf{M}_2 mit dem Feld \mathbf{B}_1 :

$$V(\mathbf{r}) = -\mathbf{M}_2\mathbf{B}_1 = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mathbf{r}\mathbf{M}_1)(\mathbf{r}\mathbf{M}_2) - r^2\mathbf{M}_1\mathbf{M}_2}{r^5} \quad (3.31)$$

Hier wurde vernachlässigt, dass \mathbf{B}_1 \mathbf{M}_2 zusätzlich vergrößert. Das externe Feld ist in guter Näherung homogen über mehrere Partikelabstände. Man kann $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2$ setzen, unter der Annahme, dass die Partikel magnetisch monodispers sind. Es folgt

$$V(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{r^2M^2 - 3(\mathbf{r}\mathbf{M})^2}{r^5}. \quad (3.32)$$

Aufgrund des Terms $\mathbf{r}\mathbf{M}$ ist die Wechselwirkung direkt von der Orientierung des Moments relativ zum Abstandsvektor abhängig. Es gibt zwei Extremfälle der relativen Ausrichtung. Falls $\mathbf{r} \perp \mathbf{B}_{\text{ext}}$ gilt ist die Wechselwirkung rein repulsiv:

$$V(r) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{M^2}{r^3}. \quad (3.33)$$

Für $\mathbf{r} \parallel \mathbf{B}$ gilt

$$V(r) = -\frac{2\mu_0}{4\pi} \frac{M^2}{r^3}. \quad (3.34)$$

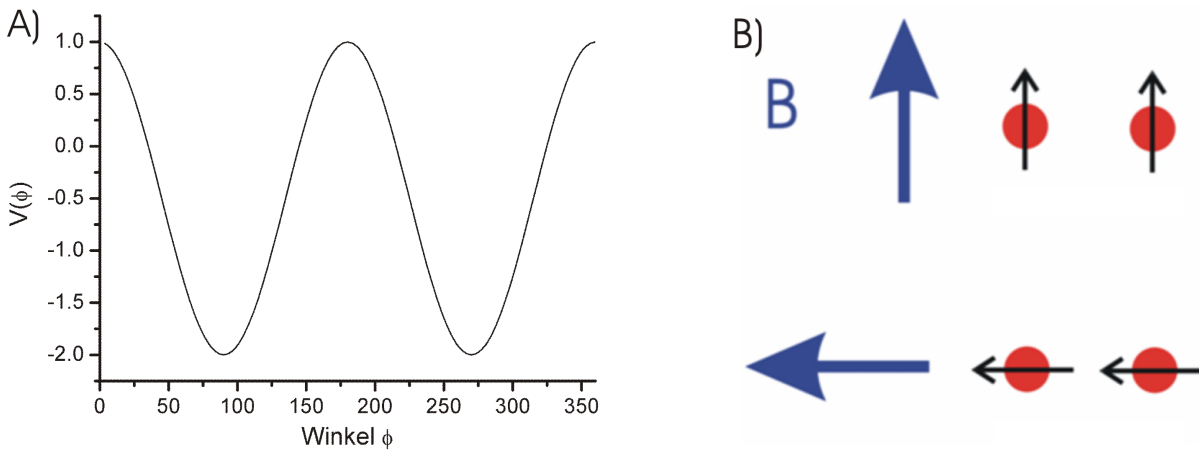


Abbildung 3.5. A) Wechselwirkungsenergie $V(\phi)$ zwischen zwei Dipolen in beliebigen Einheiten als Funktion des Azimutalwinkels ϕ berechnet nach Gl. 3.32 bei konstantem Abstand. B) Die Dipole orientieren sich parallel zum externen Feld. *Oben:* $\phi = 0$ bzw. 180 Grad: Repulsive Partikelwechselwirkung. *Unten:* $\phi = 90$ bzw. 270 Grad: Attraktive Partikelwechselwirkung.

Die experimentelle Situation: Wechselwirkung bei rotierendem Feld

In der realen Situation der in Abschnitt 7 beschriebenen Experimente sind die Partikel durch geometrische Einschränkungen (harte Kanäle) in zwei Dimensionen lokalisiert. Um die dort beschriebenen Pumpen, Ventile und Mixer anzutreiben, wird ein in der Ebene der Partikel rotierendes Magnetfeld verwendet. Es induziert eine Attraktion zwischen den Partikeln und eine Rotation einzelner Partikel bzw. ganzer Partikelcluster.

Die Attraktion lässt sich auf die oben beschriebene Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückführen. Die magnetischen Momente der Partikel versuchen der Rotation des externen Feldes zu folgen. Der Winkel ϕ zwischen \mathbf{r} und \mathbf{M} durchläuft folglich mit der Zeit periodisch alle Winkel von 0 bis 2π . Deswegen wechselt die Partikelwechselwirkung periodisch zwischen Attraktion und Repulsion (Abb. 3.5). Bei den verwendeten Rotationsfrequenzen des externen Feldes von 100 Hz spüren die Partikel allerdings nur eine gemittelte Attraktion. Das Resultat sind Ketten bzw. Cluster von Kolloiden.

Ob lange Ketten oder kompakte Kolloidcluster entstehen, hängt von der Viskosität des Lösungsmittels, der Rotationsfrequenz und dem Betrag des magnetischen Moments der Partikel ab (und damit auch von der externen Feldstärke). Dieser Zusammenhang wird in der Literatur [54, 55, 56, 57] durch die Masonzahl $M_a \sim \frac{\eta\omega}{M^2}$ beschrieben. η ist die Viskosität des Lösungsmittels und ω die Rotationsfrequenz des Feldes. M_a beschreibt das Verhältnis von viskosen und magnetischen Kräften. Anschaulich erzeugt ein hohes magnetisches Moment steife, lange Ketten, die mit dem rotierenden Feld mitrotieren. Die Ketten brechen auseinander, sobald die viskosen Kräfte durch das Lösungsmittel zu groß werden, also bei hoher Rotationsfrequenz oder sehr viskosen Lösungsmitteln. Der Sachverhalt wird detailliert in [58] und [59] untersucht. Für die später vorgestellten Experimente sind nur kleinere, symmetrische Cluster relevant. Es ist davon auszugehen, dass Ketten bei den verwendeten Frequenzen $\omega \sim 100 \text{ Hz}$ auseinanderbrechen und symmetrische Cluster günstiger werden. Außerdem verwenden wir für die Mikrofluidikbauteile schmale



Abbildung 3.6. Verschiedene im Experiment realisierte Clustertypen. Cluster hoher Symmetrie sind rot markiert.

Kanalstrukturen, Ketten brechen deshalb schon durch Kollision mit den Wänden.

Die Clusterrotation entsteht durch ein Drehmoment $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{ext}$ auf die Cluster. Es tritt auf, da \mathbf{B}_{ext} und \mathbf{M} durch die Rotation immer einen Phasenversatz haben. Ihm wirkt das durch die Viskosität des Lösungsmittels hervorgerufene Drehmoment $\Gamma_{visk} \sim \eta\omega$ entgegen. Die Rotation lässt sich erklären, falls die magnetische Suszeptibilität des betrachteten Clusters räumlich anisotrop ist. Nur dann kann das rotierende Moment einen Drehimpuls auf den Cluster übertragen [60, 61].

Wir arbeiten im Experiment mit den in Abb. 3.6 gezeigten Clustern. Für die schwarzen länglichen Cluster ist unmittelbar klar, dass das magnetische Moment eine Vorzugsrichtung besitzt. Bei den symmetrischen Objekten ist dies nicht erkennbar. Man beobachtet jedoch experimentell ein schnelles Rotieren einzelner Partikel. Dies ist nur mit einer anisotropen Verteilung der in das Partikel eingearbeiteten Eisenoxidcluster zu erklären. Einzelne Partikel haben somit eine anisotrope Suszeptibilität, dasselbe gilt auch für Cluster beliebiger Form. Die Anisotropie wird bei Clustern durch die oben erwähnte Beobachtung von Blickle et al. [52] verstärkt: Jedes Partikel hat eine individuelle Magnetisierungskurve, dadurch wird im Cluster eine zusätzliche Anisotropie hervorgerufen.

Tierno et al. [62] geben eine andere Erklärung für die Rotation des hexagonalen Clusters: Sie stellen experimentell fest (vgl. Abb. 3.7), dass die Rotationsfrequenz ω eines hexagonalen Clusters ab einer Rotationsgeschwindigkeit Ω des externen Feldes von einigen 100 Hz beginnt quadratisch mit der externen Frequenz zu steigen. Für kleinere Ω ändert sich ω des Hexagons kaum. Die ω -Kurve des simultan gemessenen Doublets hat dagegen ein Maximum bei einer externen Frequenz unter 100 Hz. Für schnellere Felder fällt ω des Doublets rapide.

Tierno et al. geben als Grund für die Rotation des Doublets die oben schon erwähnte Asymmetrie in der magnetischen Suszeptibilität des Clusters an. Bei hohen Frequenzen kann das Doublet der externen Frequenz nicht mehr folgen, es beginnt deshalb über das externe Feld zu mitteln. ω beginnt zu fallen.

Das symmetrische Hexagon rotiert schneller bei großen Ω -Werten, weil das externe Feld dissipative Scherwellen im äußeren Partikelring des Clusters hervorruft. Sie lassen sich direkt mittels einer schnellen Videokamera beobachten. Betrachtet man den 2D Cluster als ein inkompressibles Kontinuum, so lassen sich die Scherwellen durch den Schermodul G beschreiben. Er hängt von Ω , ω und den magnetischen Eigenschaften der Partikel ab. Die Scherwellen rufen eine räumliche Anisotropie des magnetischen Moments eines Clusters hervor.

Tierno et al. verwendeten in ihren Experimenten superparamagnetische Partikel der Firma Dynal, allerdings mit einem Radius von 1,4 μm . Diese Partikel haben ein wesentlich schwächeres magnetisches Moment verglichen mit den hier verwendeten größeren Partikeln

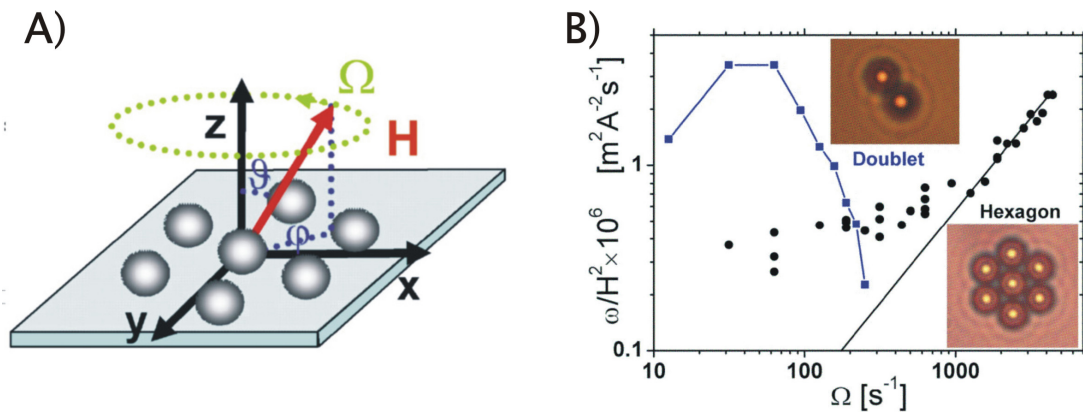


Abbildung 3.7. A) Experimentelle Konfiguration: Das Magnetfeld rotiert in der x - y -Ebene. Zusätzlich kann ein statisches Feld parallel zur z -Achse angelegt werden. B) Clusterrotationsfrequenz ω über der Rotationsfrequenz des externen Feldes Ω für ein Doublet und ein Hexagon. Abb. aus [62]

(vgl. Abb. 3.4 A)). Deshalb ist G stark unterschiedlich, die experimentelle Situation ist nicht vergleichbar. Tierno et al. beobachten eine Zunahme der Clusterrotation, wenn sie zusätzlich zum rotierenden Feld ein statisches Feld senkrecht zur Kolloidebene anlegen (vgl. Abb. 3.7 A)). Die erzeugte Repulsion macht den Cluster elastischer, so dass die Amplitude der Scherwellen zunimmt und damit auch die Anisotropie. Diesen Effekt haben wir auch experimentell beobachtet, konnten ihn aber nicht genau untersuchen, da unsere Kamera viel zu langsam ist.

Wir arbeiten bei externen Feldfrequenzen von maximal 100 Hz . In diesem Frequenzbereich spielen beide Rotationsmechanismen eine Rolle.

4 Experimenteller Aufbau

In dieser Arbeit finden geladene Kolloide (vgl. Kapitel 5 bzw. 6) sowie superparamagnetische Kolloide Anwendung (vgl. Kapitel 7). Beide Partikelarten haben unterschiedliche Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Für Experimente mit geladenen Partikeln ist zur Einstellung der Partikelrepulsion ein Deionisationskreislauf nötig. Bei superparamagnetischen Teilchen wird die Wechselwirkung mittels externer Magnetfeldspulen eingestellt. Da die magnetischen Partikel mit Eisenoxid versetzt sind, absorbieren sie Laserstrahlung im sichtbaren Bereich sehr stark. Deshalb findet ein Laser mit 1064 nm Wellenlänge Anwendung. Experimente mit geladenen Partikeln können problemlos mit sichtbarem Licht durchgeführt werden (532 nm Wellenlänge). Aus den genannten Gründen werden je nach verwendeter Partikelart zwei verschiedene Aufbauten genutzt. Das Prinzip ist in Abb. 4.1 gezeigt. Kern der Aufbauten ist jeweils ein selbst konstruiertes Videomikroskop. Zur Manipulation der Kolloide wird eine optische Pinzette (vgl. Kapitel 3.3.1) in das Mikroskop eingekoppelt, die, da sie über einen "akusto-optischen Deflektor" (AOD) in der Messzelle bewegbar ist, vielfältig einsetzbar ist. Die Details der Aufbauten werden in den nachfolgenden Unterabschnitten beschrieben.

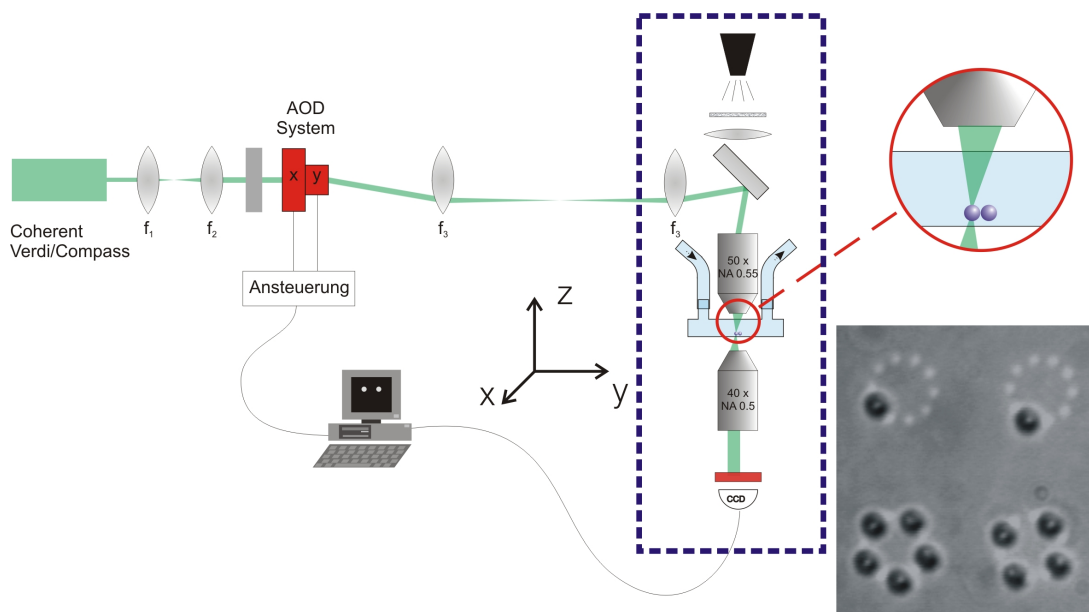


Abbildung 4.1. Übersicht des experimentellen Aufbaus. Kern ist das Videomikroskop, es ist von einem gestrichelten Kasten umrandet. Links davon sind die Teile für die optische Pinzette, bestehend aus Optikkomponenten, dem Laser und dem AOD, gezeichnet. Rechts unten ist ein typischer Schnappschuss mit Partikeln und optischen Fallen gezeigt.

4.1 Optischer Aufbau

4.1.1 Videomikroskopie

Die in dieser Arbeit präsentierten Daten wurden mit Hilfe eines selbst gebauten Videomikroskops aufgenommen. Die Technik erfuhr erst in den letzten Jahren eine rasante Entwicklung [14, 63], vor allem Dank der heute zur Verfügung stehenden schnellen Computer. Neben der reinen Aufnahme von Videos ist es heute möglich in Echtzeit Mikroskopbilder auszuwerten und die Koordinaten zu speichern.

Das hier verwendete Videomikroskop ist schematisch im gestrichelten Kasten in Abb. 4.1 gezeigt. Von oben nach unten sind folgende Teile enthalten:

- Eine Beleuchtungsdiode, die ein breites Spektrum weißen Lichts abstrahlt.
- Ein Diffusor und eine Linse, die das Licht auf das obere Objektiv bündelt. Das Objektiv dient als Kondensator.
- Ein dichroitischer Spiegel, über den die optische Pinzette eingekoppelt wird.
- Das obere Objektiv, ein Leica Fluotar, 50 fache Vergrößerung, $NA=0,55$. Für die Experimente aus Abschnitt 5 ein Zeiss LD A-Plan, 20 fache Vergrößerung, $NA=0,3$. Das obere Objektiv fokussiert den Laser in die Kolloidebene.
- Die Messzelle: Für die geladenen Kolloide wird eine Quarzglaszelle der Firma Hellma mit einer Höhe von $50 \mu m$ (vgl. Abschnitt 4.2.3) verwendet. Sie ist an den Deionisationskreislauf angeschlossen. Die Experimente mit magnetischen Kolloide werden mit selbst angefertigten Zellen, in die Kanalnetzwerken eingearbeitet sind (vgl. Abschnitt 7.4), durchgeführt.
- Das untere Objektiv, ein Zeiss LD A-Plan, 40 fache Vergrößerung, $NA=0,5$. Es dient zur Partikelbeobachtung.
- Eine CCD-Kamera (Charge coupled device) der Firma Teli (CS8310BC, 768×576 Pixel, maximale Aufnahmezeit 25 Bilder/sec). Sie ist zur direkten Datenspeicherung bzw. Auswertung an einen Computer angeschlossen. Das Laserlicht wird während der Messung durch einige Filter abgeblockt. Im Aufbau für die magnetischen Kolloide ist mittels eines Strahlteilers noch eine zweite Kamera angeschlossen (Net-GmbH, Modell Foculus FO442 mit SXGA-Auflösung, maximale Aufnahmezeit 15 Bilder/sec). Sie dient der Aufnahme qualitativ hochwertiger Farbvideos.

4.1.2 Erfassung und Auswertung der Messdaten

Wir haben die Möglichkeit, die von der Kamera über eine Framegrabberkarte an den Computer übertragenen Bilder direkt mittels des Programms IPS (Firma Visiometrics) auszuwerten. Das Programm erstellt ein Intensitätshistogramm, über das vom Benutzer ein Schwellwert für die Teilchenerkennung festgelegt wird. Das Programm ist dann in der Lage Teilchenschwerpunkte mit einer Rate von etwa 10 Bildern/sec zu erkennen und auf Festplatte abzuspeichern, so dass für die Auswertung Partikeltrajektorien zur Verfügung

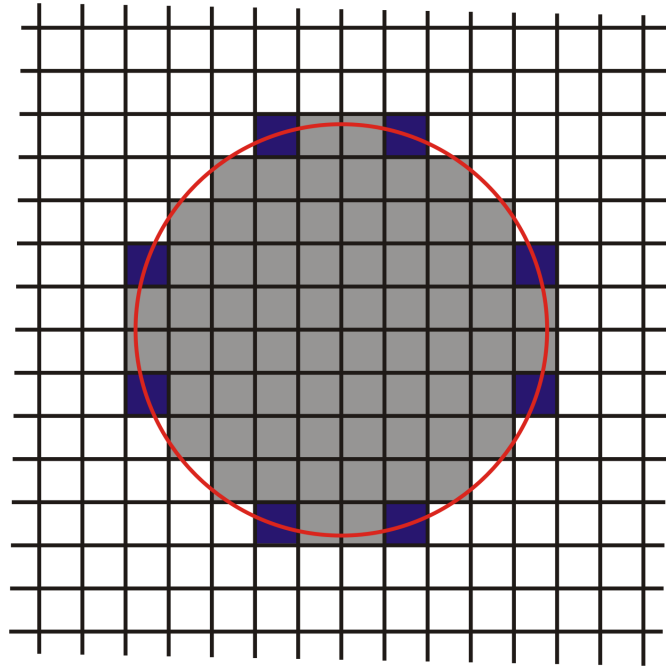


Abbildung 4.2. Zur Erklärung der Genauigkeit mit der ein Partikelschwerpunkt detektiert werden kann. Die schwarz umrandeten Quadrate stellen die Pixel des Kamerachips dar, der rote Kreis umschließt die Fläche auf die ein Kolloid abgebildet wird. Grau unterlegte Quadrate werden vom Kolloid völlig abgedeckt. Die Anzahl der blauen Pixel ist entscheidend, aus ihnen wird der Partikelschwerpunkt berechnet. Sie reagieren empfindlich auf eine Translation des Kolloids, wenn angenommen wird, dass das Auswertungsprogramm halb überdeckte Pixel als zum Kolloid gehörend erkennt. Ihre Anzahl erhöht sich durch Verwendung größerer Partikel bzw. kleinerer Kamerapixel und durch Einbau eines Mikroskopobjektivs mit stärkerer Vergrößerung.

stehen. Die Rate hängt vom betrachteten Bildausschnitt und von der Rechenleistung des Computers ab. Die Trajektorien können dann, z.B. mit dem Programm Trace derselben Firma, ausgewertet werden. Beide Programme sind in [64] näher erläutert.

Durch Eichung kann man einem Pixel der Teli-Kamera ca. die Länge 220 nm zuordnen (Kamera besitzt quadratische Pixel). Die optische Auflösung hängt stark von der numerischen Apertur des Beobachtungsobjektivs ab. Die Beugungsgrenze liegt bei dem verwendeten Objektiv bei einigen 100 nm . Dies ist der Mindestabstand, den Objekte haben müssen, um getrennt erkannt zu werden. Einzelne Partikel lassen sich jedoch deutlich genauer detektieren (vgl. Abb. 4.2). Für die Genauigkeit Δx mit der ein Partikelschwerpunkt detektiert werden kann gilt laut [14]

$$\Delta x = \frac{f_{pix}}{\sqrt{n_{pix}}} \quad (4.1)$$

mit der Vergrößerungsrate f_{pix} (Einheit $[\text{nm}/\text{pixel}]$) und der Zahl der Pixel n_{pix} , die das Partikel auf dem Kamerachip abdeckt. Man kann Δx zu etwa 40 nm abschätzen.

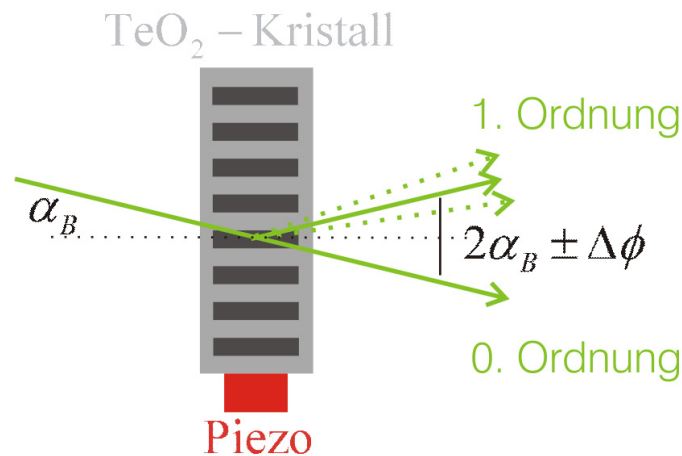


Abbildung 4.3. Zur Erläuterung des AOD-Prinzips. Der Piezo regt Schallwellen im optisch transparenten TeO_2 -Kristall an. Diese Dichtemodulation stellt ein Bragggitter für den einfallenden Laserstrahl dar. Die erste Beugungsordnung wird unterschiedlich stark abgelenkt, wenn die Wellenlänge der Schallwelle geändert wird.

4.1.3 Optische Pinzette

Im Experiment verwenden wir als Lichtquelle für die optische Pinzette wahlweise einen grünen (Coherent ‘Verdi’, 2,2 Watt Ausgangsleistung, 532 nm Wellenlänge) oder infraroten (Coherent ‘Compass’, 4 Watt Ausgangsleistung, 1064 nm Wellenlänge) Laserstrahl. Der Laserstrahl wird mittels einer Strahlaufweitungsoptik so verbreitert, dass er die Eintrittsapertur des nachfolgenden AOD optimal ausleuchtet (vgl. Abb. 4.1). Der AOD lenkt den Strahl in einem benutzerdefinierten Winkel relativ zur optischen Achse ab. Um diese Ablenkung in eine Bewegung des Fokus in der Messzelle umzusetzen, wird der Strahl ausgehend vom AOD mit einem telezentrischen Linsensystem auf die Eintrittsapertur des oberen Objektivs abgebildet, welches den Laserstrahl fokussiert.

Es werden an die jeweilige Wellenlänge angepasste AODs (Modell AA.DTS.XY.250) der Firma AA Optoelectronic zur Ansteuerung der optischen Pinzette benutzt. Funktionsprinzip und Ansteuerungssoftware werden in den nächsten Unterabschnitten erläutert.

Funktionsprinzip des AOD

Ein Deflektor besteht aus einem optisch transparenten TeO_2 -Kristall, an den ein Piezoelement angebracht ist (Abb. 4.3). Mittels des Piezoelements lassen sich im Kristall Schallwellen (Dichtemodulationen) erzeugen. Die Dichtemodulationen stellen ein Bragg-Gitter (Phasengitter) für den unter dem Winkel α_B einfallenden Laserstrahl dar. Ein Teil des Strahl (0. te Ordnung) durchläuft den Kristall geradlinig, der andere Teil wird relativ zum Ersten unter dem Winkel $2\alpha_B$ abgelenkt, falls die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Für den Bragg-Winkel gilt

$$\alpha_B = \frac{\lambda F}{2v}. \quad (4.2)$$

λ ist die Laserwellenlänge im Kristall, v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Schallwelle im Kristall und F die am Piezo anliegende Hochfrequenz. Die Braggbedingung kann, abhängig vom Einfallswinkel des Strahls, nur für eine Modulationsfrequenz F erfüllt werden. Für diese Frequenz ist die Beugungseffizienz maximal. Durch Variation von F wird der Ausfallswinkel des Strahl um den Winkel ϕ geändert, allerdings lässt auch die Beugungseffizienz nach. Abhängig vom akzeptablen Effizienzverlust ergibt sich ein Frequenzbereich $F \pm \Delta F$, aus dem direkt der Ablenkungswinkelbereich $\pm\phi$ folgt. Bei dem hier verwendeten AOD Modell liegt F bei $85 \pm 15 \text{ MHz}$. Details finden sich in [65].

Eine Veränderung der Schallwellenamplitude ändert die Beugungseffizienz, d.h. die Intensität, die in die 1. te Ordnung abgelenkt wird. Das verwendete AOD-Modell besitzt zwei senkrecht zum einfallenden Strahl stehende, um 90 Grad gegeneinander gedrehte Kristalle. Nach den Kristallen existieren vier Strahlen hoher Intensität, die 0-0; 1-0; 0-1; und 1-1 Ordnung. Letztere ermöglicht eine Strahlablenkung in die gesamte, senkrecht zum einfallenden Strahl stehende Ebene. Alle anderen Ordnungen werden abgeblockt. Bei optimaler Justage wird etwa 40% der auf den AOD einfallenden Laserintensität in die 1-1 Ordnung abgelenkt (falls die Braggbedingung exakt erfüllt ist). Der Rest geht in die übrigen Ordnungen und ist damit für das Experiment verloren.

Mit dem AOD lassen sich hunderte optischer Fallen 'simultan' erzeugen. Simultan bedeutet hier, dass die optische Pinzette die verschiedenen Positionen in der Messzelle mit einer Rate von mehreren kHz abrastert (vgl. unten). Die Kolloide, die eine wesentlich langsamere Dynamik haben, nehmen dies als quasistatische Fallen war. Es lassen sich auch zeitabhängige Muster von optischen Fallen erzeugen.

Die minimale Zugriffszeit des AOD ist durch den Strahldurchmesser und die Schallgeschwindigkeit gegeben ($3,9\text{mm}/650\frac{\text{m}}{\text{s}}$ ergibt $6\mu\text{s}$ Zugriffszeit). Daraus ergibt sich eine maximale Rasterfrequenz von etwa 160 kHz .

Steuerungssoftware

Die verwendete Ansteuerungselektronik und die Computerschnittstelle 'Tweez' wurden von der Universität Ljubljana entwickelt. Momentan arbeitet die Elektronik mit einer maximalen Rasterfrequenz von 100 kHz . Es ist eine kleine Totzeit einprogrammiert, die das System wartet, bevor es zwischen den einzelnen Piezofrequenzen (entsprechen verschiedenen Pinzettenpositionen in der Zelle) hin- und herschaltet. Vereinfacht gesagt klingt in dieser Zeit die Schallwelle im Kristall ab. Keine bzw. zu kurze Totzeiten führen zu Überlagerungen verschiedener Schallwellen und damit zu unerwünschten Intensitätsmustern in der Messzelle. Trotz der Totzeiten liegt die Rasterfrequenz der Pinzette noch im Bereich einiger kHz . Abb. 4.4 zeigt einen Schnappschuss der Benutzeroberfläche von 'Tweez'. Näheres zur AOD-Ansteuerung findet sich in [66, 67].

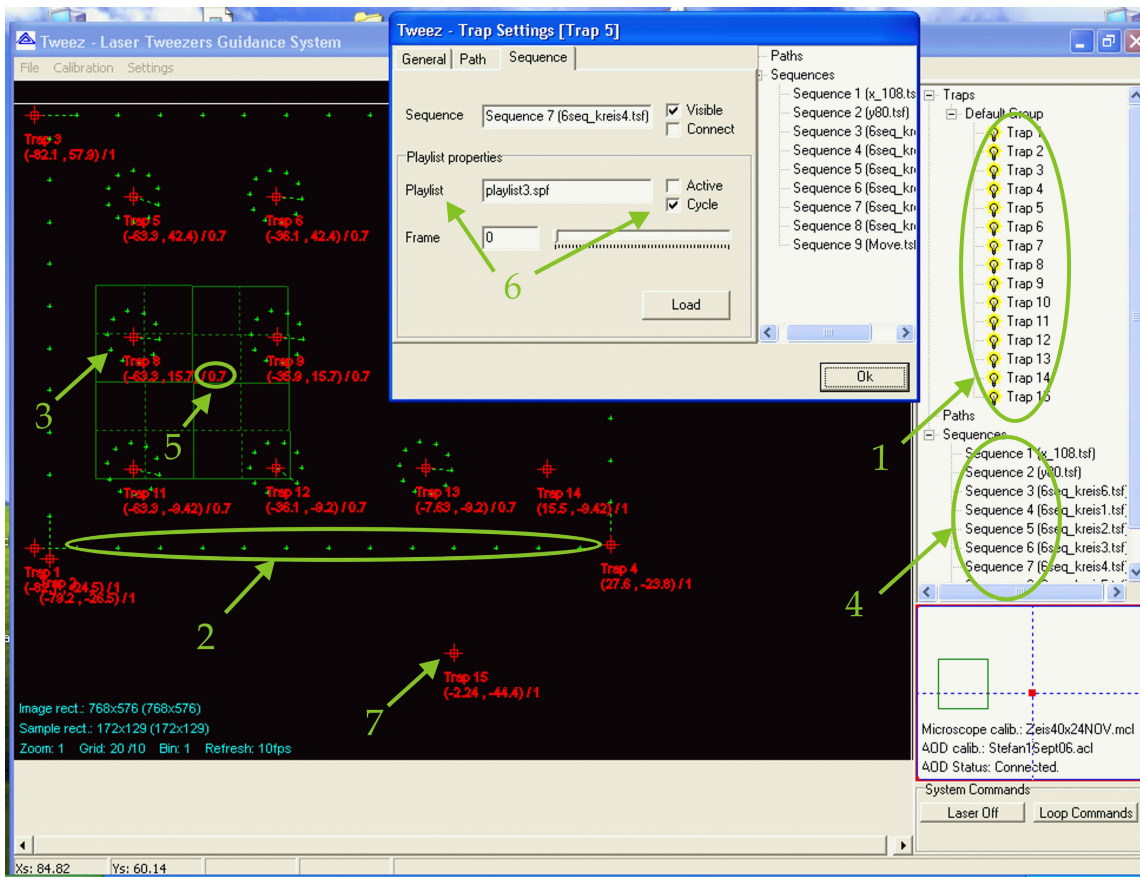


Abbildung 4.4. Benutzeroberfläche der Lasersteuerungssoftware 'Tweez'. Es lassen sich bis zu 100 Hauptfallen (1) gleichzeitig erzeugen. Sie können beliebig im Sichtfeld verteilt werden. Jedes rote Kreuz ist eine Hauptfalle, die grünen Kreuze entsprechen individuellen optischen Pinzetten, die mit sogenannten Sequenzen (4) erzeugt werden. Jeder Hauptfalle kann eine Sequenz oder Playliste (6) zugeordnet werden, so dass nahezu beliebige, zeitabhängige Lasermuster erzeugt werden können. Während des Experiments wurde um den Bereich, in dem gemessen wurde, ein Kasten aus Fallen gezogen (2). Auf ihm werden von außen nachdiffundierende Partikel gefangen und so am Eindringen gehindert (vgl. Abb. 5.4). Im Messfeld befinden sich hier die Kreise aus Laserfoki (3) für die Giant Diffusion Messungen aus Kapitel 5. Sie werden mittels Sequenzen erzeugt und können mittels Playlisten zeitabhängig angesteuert werden. Jeder Laserfokus kann dabei eine individuelle Intensität zugeordnet werden. Abb. aus [67]

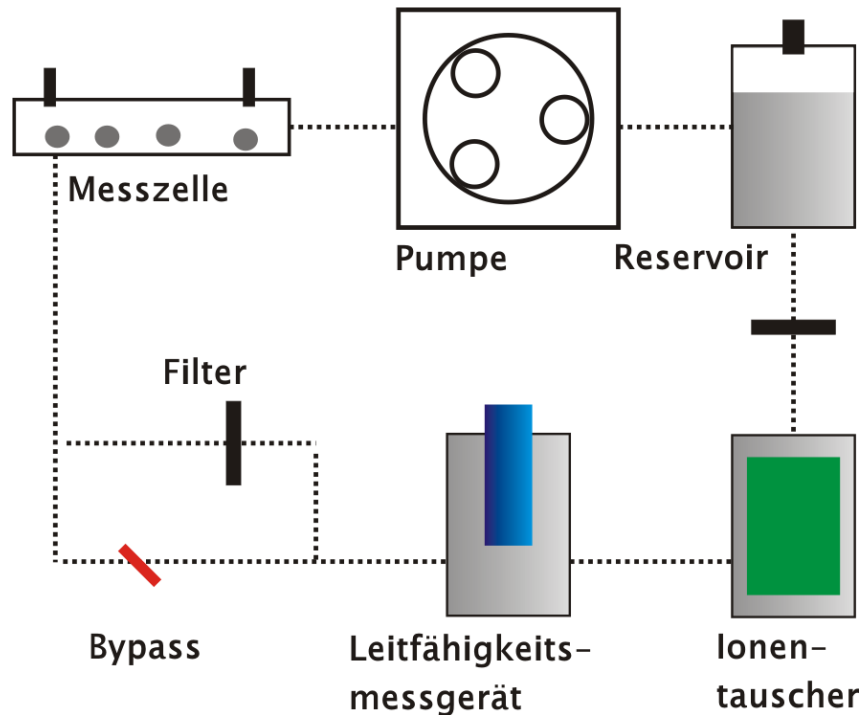


Abbildung 4.5. Kreislauf zum Deionisieren der Kolloidsuspension. Das Wasser wird ausgehend vom Reservoir im Gegenuhrzeigersinn in die Messzelle gepumpt (Pumpe: Ismatec Ecoline). Nach der Messzelle sind ein Leitfähigkeitsmessgerät (WTW Inolab), ein Gefäß mit Ionentauscher (Serva Serdolit MB) und ein Filter eingebaut. Letzterer verhindert, dass Ionentauscher in die Messzelle gepumpt werden kann. Zum Befüllen der Messzelle mit Partikeln wird die Kolloidsuspension direkt in das Vorratsgefäß gegeben und in die Zelle gepumpt. Anschließend wird die Zelle mit zusätzlichen Klemmen vom übrigen Kreislauf abgetrennt, um die Drift zu minimieren und Ionen am Eindiffundieren zu hindern. Nach der Messung wird der nach der Messzelle eingebaute Bypass geschlossen, die Kolloide werden über den zusätzlichen Filter herausgefiltert.

4.2 Voraussetzungen für das Arbeiten mit ladungsstabilisierten Kolloiden

4.2.1 Deionisationskreislauf

In den Kapiteln 5 und 6 werden Experimente mit geladenen Partikeln besprochen. Nach Gleichung 3.13 steigt die repulsive Wechselwirkung mit abnehmender Ionenkonzentration des Wasser, d.h. mit abnehmender Leitfähigkeit σ . Um die Partikel am Koagulieren zu hindern und um vergleichbare Messbedingungen zu realisieren, wird die Leitfähigkeit vor jedem Experiment mit dem in Abb. 4.5 beschriebenen Deionisationskreislauf auf den experimentell minimal möglichen Wert von $\sigma = 0,07 \frac{\mu S}{cm}$ eingestellt. Damit wird der theoretisch mögliche Wert $\sigma_{H_2O} = 0,055 \frac{\mu S}{cm}$ nicht ganz erreicht. Grund sind vermutlich die ständig von außen in den Kreislauf eindiffundierenden Ionen.

σ_{H_2O} ist durch die Eigendissoziation des Wasser gegeben:



Wasser besitzt bei Raumtemperatur und $pH = 7$ eine OH^- und H^+ Ionenkonzentration von $c_0 = 10^{-7} \frac{mol}{l}$. Für die Leitfähigkeit gilt:

$$\sigma_{H_2O} = e N_A c_0 (\mu_{H^+} + \mu_{OH^-}) \quad (4.4)$$

e ist die Elementarladung, N_A die Avogadrokonstante. Für die Ionenbeweglichkeiten gilt [68]:

$$\mu_{H^+}(25^\circ) = 36,3 \cdot 10^{-8} \frac{m}{Vs} \quad \mu_{OH^-}(25^\circ) = 20,5 \cdot 10^{-8} \frac{m}{Vs} \quad (4.5)$$

Einsetzen ergibt den oben erwähnten Grenzwert für die Leitfähigkeit $\sigma_{H_2O} = 0,055 \frac{\mu S}{cm}$.

Nachdem der Wert von $\sigma = 0,07 \frac{\mu S}{cm}$ erreicht ist, wird die Zelle mit Hilfe zweier Klemmen vom Rest des Kreislaufs abgetrennt. Dies verhindert einerseits störende Drifteffekte, z.B. durch verdampfendes Wasser. Andererseits wird dadurch die Oberfläche minimiert, durch die Ionen von außen in die Zelle diffundieren können. Die Zelle selbst besteht aus Quarzglas (vgl. Abschnitt 4.2.3), durch das praktisch keine Ionen diffundieren. Die zeitliche Änderung der Ionenkonzentration wird in Kap. 5.5.3 gemessen.

4.2.2 Vorbehandlung der Kolloidsuspension

Die Suspension wird direkt in das Vorratsgefäß (vgl. Abb. 4.5) gegeben und in die Messzelle gepumpt. Ein Pumpen der Suspension durch den ganzen Kreislauf ist nicht möglich, da die Partikel an den geladenen Ionenaustauschpartikeln hängen bleiben. Die Suspension muss deshalb vordeionisiert werden.

In dieser Arbeit werden Silicakolloide mit Durchmessern von 3 und 1,6 μm der Firma Bangs benutzt. Zur Vorbehandlung werden ca. 200 μl Originalsuspension in einen verschließbaren Kunststoffbehälter gegeben. Anschließend gibt man vier bis fünfmal soviel Wasser aus dem deionisierten Kreislauf hinzu. Der Kunststoffbehälter wird für einige Minuten in eine Zentrifuge gestellt, so dass sich die Kolloide am Boden des Behälters absetzen. Das darüberstehende Wasser wird dann mittels einer Pipette abgesaugt. Durch mehrmaliges Wiederholen erhält man eine Kolloidsuspension deren Ionenkonzentration relativ nahe an derjenigen des deionisierten Wassers im Kolloidkreislaufs liegt.

4.2.3 Die Messzellen

Für die Experimente mit geladenen Partikeln werden Quarzglaszellen der Firma Hellma (Modell QS-137) verwendet. Die Zellen sind nicht verklebt, die Glasteile sind direkt miteinander verschweißt. Es können aggressive Reinigungsmittel, wie z.B. starke Säuren oder Oxidationsmittel, verwendet werden. Die hier verwendeten Zellen werden vor dem Einbau in den Kreislauf mit einer Mischung aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2) gereinigt. Die Mischung löst zuverlässig alle Verunreinigungen vom Glas und sorgt zudem für eine Aktivierung der Oberfläche. Nach der Behandlung sind die Glasoberflächen stark negativ geladen. Die Oberflächenladung bleibt in Wasser über Wochen erhalten (vgl. auch Abschnitt 3.2.2).

4.2.4 Realisierung zweidimensionaler Systeme

In den Kapiteln 5 und 6 werden Experimente an zweidimensionalen (2D) Systemen vorgestellt. Ein Kolloidsystem wird als 2D angesehen, wenn die vertikalen Fluktuationen der Partikel um Größenordnungen kleiner sind als die horizontalen. Die Partikel sinken aufgrund der Gravitation gegen die stark repulsive Zellenwand (vgl. Kap. 3.2.2). Die Kraft durch Gravitation liegt in der Größenordnung weniger fN . Diese Kraft ist zu klein um die vertikalen Fluktuationen stark einzuschränken. Die Fluktuationsamplitude liegt in der Größenordnung des Partikeldurchmessers [69]. Allerdings fällt in den Experimenten ein Laserstrahl direkt oder in Form von starkem Streulicht auf die Partikel. Mit Hilfe von Gl. 3.27 lässt sich abschätzen, dass dieser Lichtdruck (typische Kraft $100 pN$) zusammen mit der stark repulsiven Wand die Fluktuationsamplitude auf etwa $100 nm$ beschränkt. Das System kann unter diesen Bedingungen als 2D angesehen werden.

Im Fall der stark fluktuierenden kleinen Partikel aus Kapitel 6 (Durchmesser $1,6 \mu m$) lässt sich der 2D Einschluss auch direkt optisch abschätzen. Eine nennenswerte vertikale Fluktuation führt dazu, dass die Partikel im Mikroskop unscharf erscheinen, da sie aus der Bildebene heraus fluktuieren. Dies wird experimentell nicht beobachtet, sobald der Laser eingeschaltet ist. Auch die nicht direkt von einem Laserfokus getroffenen Partikel erscheinen scharf. Offensichtlich reicht das von oben einfallende Streulicht der umgebenden Laserfoki, um einen 2D Einschluss zu erreichen.

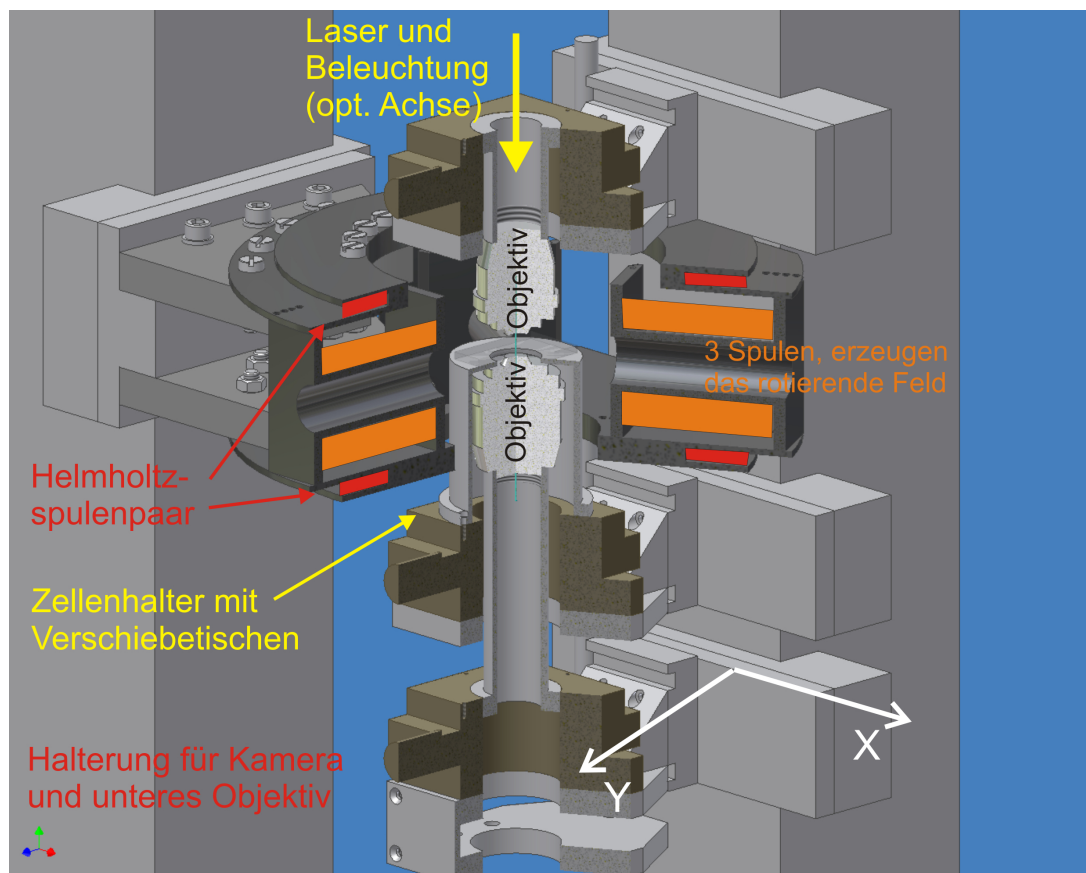


Abbildung 4.6. Schnitt durch eine CAD-Zeichnung des Videomikroskops (vgl. Abb 4.1). Erkennbar ist das Helmholtzspulenpaar mit dem sich ein statisches Feld senkrecht zur Partikelebene realisieren lässt. Drei weitere Spulen sind kreisförmig, mit der Messzelle im Zentrum, angeordnet. Sie erzeugen ein rotierendes Feld in der Partikelebene.

4.3 Spulenanordnung für das Arbeiten mit magnetischen Kolloiden

In diesem Abschnitt soll die Spulenanordnung erläutert werden, mit deren Hilfe die Experimente aus Abschnitt 7 durchgeführt wurden. Die Messzellen mit eingearbeiteten Kanalnetzwerken werden mittels 'Soft Lithography' hergestellt. Die Methode wird in Abschnitt 7.4 erklärt.

Abb. 4.6 zeigt einen Schnitt durch das Videomikroskop. Der Zellenhalter und die beiden Objektive sind erkennbar. Um die Zelle herum ist ein Helmholtzspulenpaar und drei weitere Spulen angebracht. Die optischen Teile und die Spulen sind dabei an getrennten Türmen angebracht. Sie sind nur über den schweren optischen Tisch mechanisch gekoppelt. Diese Bauweise verhindert, dass sich Vibrationen von den Spulen auf die optischen Teile übertragen. Eine vibrierende Optik würde die Bildqualität stark beeinflussen. Alle Bauteile in der Nähe der Zelle sind aus nichtmagnetischem Kunststoff gefertigt. So werden störende Felder durch magnetisierte Bauteile verhindert. Die Objektive bestehen aus

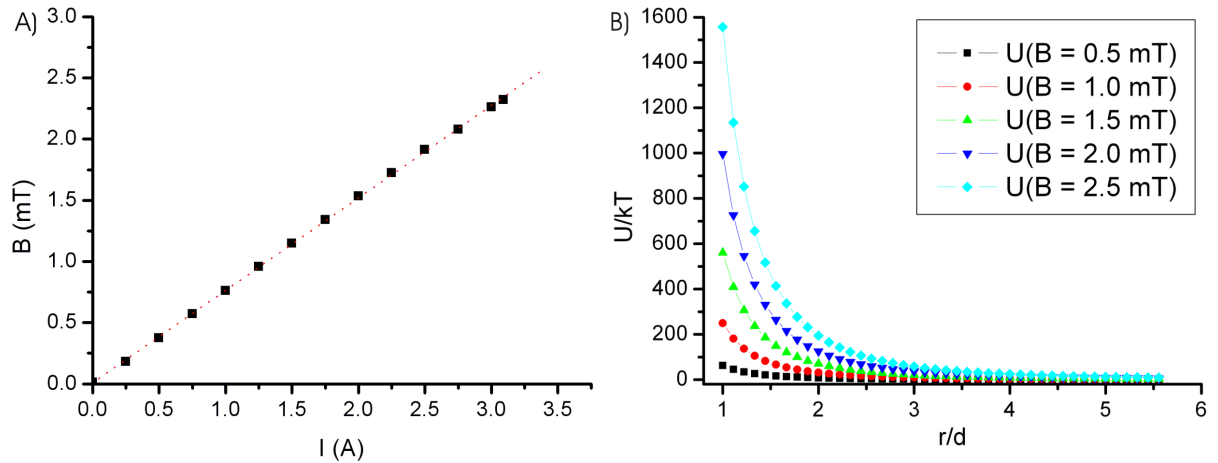


Abbildung 4.7. A) Gemessenes Feld des Helmholtzspulenpaares am Ort der Messzelle in Abhängigkeit des Spulenstroms. B) Mit Hilfe der Dipolnäherung (vgl. Gl. 3.33) berechnete repulsive Partikelpotentiale U für verschiedene Feldstärken. Es wurden die Parameter aus [52] für die superparamagnetischen Kolloide benutzt (Durchmesser $d = 4,5 \mu\text{m}$): $\alpha = 76 \text{ T}^{-1}$ und $M_0 = 1,204 \cdot 10^{-12} \text{ Am}^2$.

nichtmagnetischem Metall.

Das Helmholtzspulenpaar erzeugt ein statisches Feld parallel zur optischen Achse. Abb. 4.7 A) zeigt das gemessene Feld am Ort der Probe als Funktion des Spulenstroms. Wie zu erwarten steigt das Feld linear mit dem Strom. Der maximale Dauerstrom liegt bei etwa 3 A , bei höheren Strömen werden die Spulen zu heiß. Damit ergibt sich ein maximales Feld von ca. $2,5 \text{ mT}$ am Ort der Probe. Das Feld führt zu der durch Gl. 3.33 beschreibbaren Partikelrepulsion. Einige gerechnete Beispiele für unterschiedliche Feldstärken sind in Abb. 4.7 B) gezeigt.

In der Ebene senkrecht zur optischen Achse sind auf Höhe der Messzelle drei weitere Spulen angebracht (1000 Windungen, Innendurchmesser 25 mm). Mit ihnen lässt sich ein rotierendes Magnetfeld erzeugen, das, wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben, zu einer attraktiven Partikelwechselwirkung und gleichzeitiger Partikelrotation führt. Die Spulen sind symmetrisch versetzt um 120 Grad um die Messzelle angebracht (Abb. 4.8 A)). Der radiale Abstand zwischen optischer Achse und den Spulen beträgt 3 cm . Abb. 4.8 B) zeigt den gemessenen Effektivwert des Magnetfeldes einer dieser Spulen am Ort der Probe bei maximaler Verstärkerleistung als Funktion einer angelegten Wechselspannung. Da der induktive Widerstand der Spule mit zunehmender Frequenz stark zunimmt, nimmt das Feld ab.

In den Experimenten beträgt die Treibfrequenz konstant 100 Hz . Die Amplitude des Feldes am Ort der Probe wird über die Verstärkerausgangsleistung gesteuert. Der Verstärker wird direkt über die Surround-Soundkarte eines Computers angesteuert. Mit Hilfe einer Software lassen sich an den verschiedenen Ausgängen der Soundkarte Sinusspannungen mit individueller Frequenz, Amplitude und relativer Phase ausgeben.

Die Messzelle ist im Zentrum der Spulen angebracht. Das dort herrschende resultie-

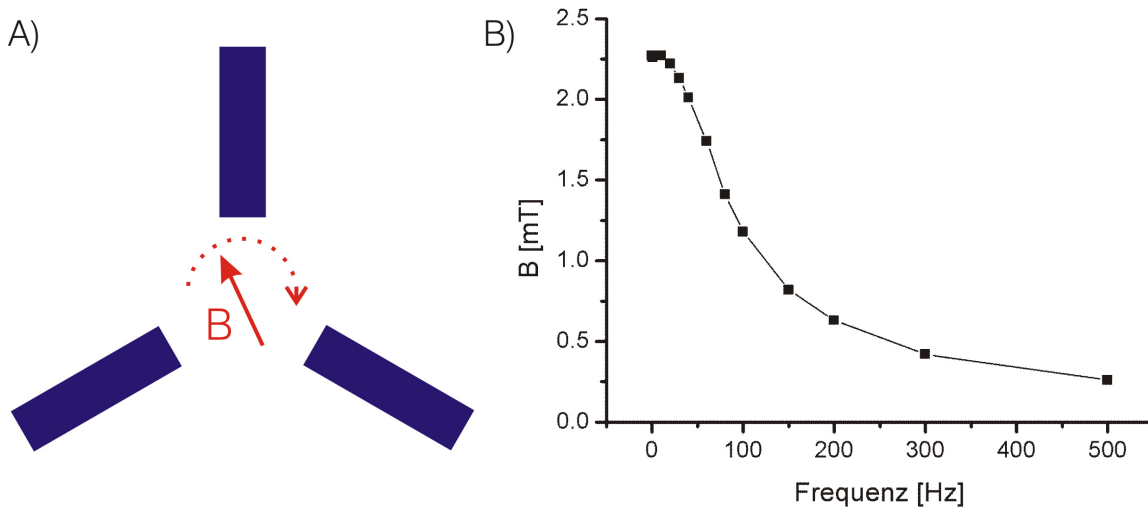


Abbildung 4.8. A) Aufsicht auf die Spulenanordnung zur Erzeugung des rotierenden Feldes. Die Messzelle befindet sich im Zentrum der Anordnung. An die Spulen werden drei identische sinusförmige Spannungen mit einem Phasenversatz von 120 Grad angelegt. Ergebnis ist ein mit der Frequenz der angelegten Spannung in der Partikelebene rotierendes Magnetfeld mit konstantem Betrag im Zentrum der Anordnung. B) Effektivwert des Magnetfeldes einer Spule am Ort der Probe als Funktion der Frequenz der angelegten Wechselspannung bei maximaler Verstärkerausgangsleistung.

rende Feld folgt durch Vektoraddition der drei zeitlich modulierten Feldkomponenten. Theoretisch hat das Feld am Ort der Messzelle einen zeitlich konstanten Absolutbetrag und keine Vorzugsrichtung. Beides stimmt experimentell nicht exakt, da die Spulen nicht genau gleich sind und der Messbereich im Allgemeinen nicht exakt im Zentrum liegt.

Auf die in Kapitel 7 beschriebenen Experimente mit rotierenden Partikelclustern hat das nicht ideale Feld keinen Einfluss. Die Asymmetrie äußert sich bei langsamer Clusterrotation in einer nicht konstanten Rotationsgeschwindigkeit. Dies ist gut am Bildschirm erkennbar, die Bewegung erscheint 'unrund'. Längliche Cluster (vgl. Abb. 3.6) bleiben bei starker Asymmetrie entlang einer Vorzugsrichtung stehen. Experimentell ist das Problem leicht korrigierbar, es reicht aus, die Phasen zwischen den Spulenspannungen etwas von den idealen 120 Grad abweichend einzustellen.

Es existiert auch eine Spulenanordnung bestehend aus vier um 90 Grad versetzten Spulen. Treibt man diese Spulen mit vier, um 90 Grad phasenversetzten, sinusförmigen Spannungen ergibt sich im Zentrum, wie bei der Dreispulenanordnung, ein zeitlich rotierendes Feld. Für die in Abschnitt 7 beschriebenen Experimente ist die genaue Spulenkfiguration irrelevant. Die Variante mit vier Spulen ist eine Ausbaustufe des Aufbaus. Würde es gelingen eine in der Kolloidebene räumlich isotrope, attraktive Wechselwirkung ohne ein netto Drehmoment auf die Partikel (d.h. keine Partikelrotation) zu erzeugen, wäre dies ein Modellsystem für Phasenseparation in 2D. Das System würde die Untersuchung von Separationsprozessen in Abhängigkeit von Teilchendichte und Wechselwirkungsstärke erlauben. Auch binäre Systeme sind möglich, z.B. unterschiedlich große Partikel oder Par-

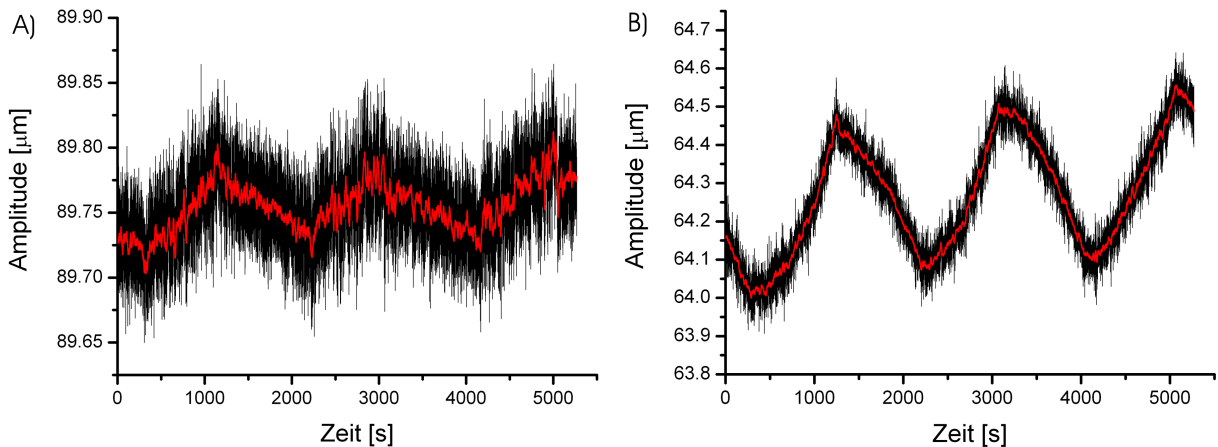


Abbildung 4.9. Driftbewegung eines Partikels in einer optischen Falle (d.h. senkrecht zur optischen Achse, vgl. Abb. 4.6). Das thermische Rauschen des Partikels äußert sich in den schnellen Fluktuationen. Die periodischen Schwankungen sind auf, durch die Klimaanlage hervorgerufene, Dehnungen der Aufbauteile zurückzuführen. Die rote Kurve ist eine Glättungskurve, die das thermische Rauschen wegmittelt. A) Schwankung in x-Richtung, B) in y-Richtung, vgl. Koordinatensystem in Abb. 4.6

tikel mit unterschiedlich großem magnetischen Moment. Theorie und Simulation sagen ein reichhaltiges Phasenverhalten voraus (siehe z.B. [70, 71]), widersprechen sich aber teilweise, da es schwierig ist hydrodynamische Effekte korrekt zu berücksichtigen.

Eine räumlich isotrope Attraktion lässt sich theoretisch erreichen, wenn die gegenüberliegenden Spulenpaare mit gleicher Frequenz und 180 Grad Phasenversatz getrieben werden. Die zwei Frequenzen müssen ein irrationales Verhältnis, z.B. den goldenen Schnitt, haben. Der rotierende Feldvektor folgt dann im Zentrum zwischen den Spulen einer Lissajous-Figur, die sich ständig ändert. Jede Feldkonfiguration kommt mit der Zeit nur einmal vor. Sind die Frequenzen hoch genug, wird kein Nettodrehmoment auf die Partikel übertragen, es entsteht aber eine im zeitlichen Mittel isotrope Attraktion. Die Methode wird in [72] mit Simulationsmethoden untersucht.

4.4 Stabilität des Aufbaus

Im Mikroskop gibt es drei Bauteile, die unabhängig voneinander beweglich sind, die beiden Objektive und die Messzelle (vgl. Abb. 4.6). Sie können folglich auch Driftbewegungen gegeneinander ausführen, die einen Messfehler in den gespeicherten Partikelkoordinaten hervorrufen.

Drift in x-y Richtung

Abb. 4.9 zeigt die zeitliche Driftbewegung eines in einer optischen Pinzette gefangenen Teilchens. Die periodische Bewegung entspricht den Ein- und Ausschaltzeiten der Klimaanlage des Labors. Die Drift stammt von der Relativbewegung der beiden Objektive

gegeneinander. Es lässt sich nicht feststellen welche Objektivhalterung den Hauptbeitrag liefert. Vermutlich ist es die Untere, da der Hebelarm sehr lang ist (vgl. Abb. 4.6). Der Hebelarm erklärt auch die größere Amplitude der y-Drift. Die Drift ist nicht auf Fehler in der Strahlablenkung durch den AOD zurückzuführen. Messung von zwei Partikeln in zwei Fallen gleichzeitig und anschließendes Differenzbilden der Koordinaten liefert nur thermisches Rauschen und keine Drift [66].

Die Driftbewegung stellt experimentell kein Problem dar, da alle Teilchen gleichermaßen betroffen sind. Man muss lediglich separat zur eigentlichen Messung die Koordinaten eines in einer separaten Falle gefangenen Teilchens (Referenzteilchen) mitspeichern (vgl. Abb. 5.4). Nach der Messung erhält man durch Glätten der Daten (rote Kurve in Abb. 4.9) die durch thermische Verzerrung des Aufbaus verursachte Schwerpunktsbewegung. Zur Elimination der Drift wird die Schwerpunktsbewegung von den Koordinaten der Teilchen abgezogen.

Die x-y Drift der Messzelle spielt keine Rolle, da die Partikel immer in optischen Fallen gehalten werden.

Drift in z-Richtung

Eine Verschiebung von Messzelle und oberem Objektiv in z-Richtung bewirkt eine Änderung des Laserfokus in der Kolloidebene und damit eine Änderung des vom Lichtfeld hervorgerufenen Potentials. Lichtpotentiale werden in Abschnitt charakterisiert, es stellt sich heraus, dass die Drift in z Richtung keine Rolle spielt. Änderungen entlang der z-Achse lassen sich mit dem Aufbau nicht direkt messen.

5 Giant Diffusion

Die Diffusion eines freien Teilchens wurde erstmals 1905 von Einstein beschrieben[4]. Im thermischen Gleichgewicht ist der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} in Gegenwart eines externen periodischen Potentials immer reduziert[73]. Im Nichtgleichgewicht kann das Gegenteil zutreffen. Ein Beispiel ist die Diffusion eines Partikels in einer eindimensionalen (1D) Potentiallandschaft unter dem Einfluss einer externen Kraft F , die das Potential kippt. Von einem naiven Standpunkt aus würde man annehmen, dass das Teilchen ab einem Schwellwert von F mit einer nahezu konstanten mittleren Geschwindigkeit durch die Potentiallandschaft gezogen wird. In diesem Bild würde das Potential D_{eff} wenig beeinflussen. Wie theoretische Untersuchungen[74, 75] und Messungen[76, 77] gezeigt haben, durchläuft D_{eff} jedoch ein Maximum als Funktion von F . Der Effekt ist als Giant Diffusion bekannt. Diffusionsprozesse in gekippten Potentials kommen in der Natur vor, z.B. bei intrazellulären Transportprozessen [78]. Sie lassen sich auch in Anwendungen ausnutzen, beispielsweise bei Partikelseparationsprozessen durch Elektrophorese [11] oder Diffusionsprozessen auf Kristalloberflächen [79].

In diesem Kapitel werden Messungen zur Giant Diffusion in einem System bestehend aus mehreren repulsiv wechselwirkenden Teilchen präsentiert. D_{eff} zeigt ein Maximum als Funktion der Partikelkopplung. Die Ergebnisse können als Modell für auf Diffusion basierende Teilchenseparationsprozesse dienen. Beispielsweise sollten sich zwei Teilchensorten mit unterschiedlicher Repulsion in einer 2D Potentiallandschaft, die entlang einer Richtung gekippt ist, trennen.

5.1 Giant Diffusion in Einteilchensystemen: Theoretisches Modell

Anschauliche Erklärung

Giant Diffusion beschreibt das Diffusionsverhalten eines Brownschen Teilchens, welches sich in einem 1D gekippten Potential bewegt. Die Situation ist in Abb. 5.1 A) für verschiedene externe Kräfte F dargestellt. Die Teilchenbewegung im Potential setzt sich aus einer ungerichteten diffusiven und einer gerichteten Driftbewegung zusammen. Welche Bewegung dominiert hängt stark von der exakten Potentialform ab. Das effektive gekippte Potential lässt sich als Kombination von F und einem statischen periodischen Anteil $V_0(x)$ schreiben

$$V_{eff}(x) = V_0(x) - xF. \quad (5.1)$$

Für $F = 0$ existiert ausschließlich ein periodisches Potential. Es unterdrückt die freie Diffusionsbewegung der Partikel, deshalb ist $D_{eff} \leq D_0$. D_0 ist der freie Diffusionskoeffizient nach Einstein (vgl. Gl. 3.7). Eine gerichtete Driftbewegung ist in diesem Fall nicht vorhanden. Für sehr große Werte von F ($-\partial_x V_0(x) \ll F$) ist die gerichtete Driftbewegung dominant. Drift und Diffusion entkoppeln in diesem Fall¹. Da $V_0(x)$ vernachlässigbar ist,

¹Die Einstein-Relation (Gl. 3.7) wurde für $F = 0$ abgeleitet, allerdings sieht man durch Einsetzen der Transformation $x(t) \rightarrow x(t) - \gamma^{-1}Ft$, dass Gl. 3.6 unter der Transformation invariant bleibt. Gl. 3.7 gilt damit für beliebige F in Abwesenheit eines externen Potentials.

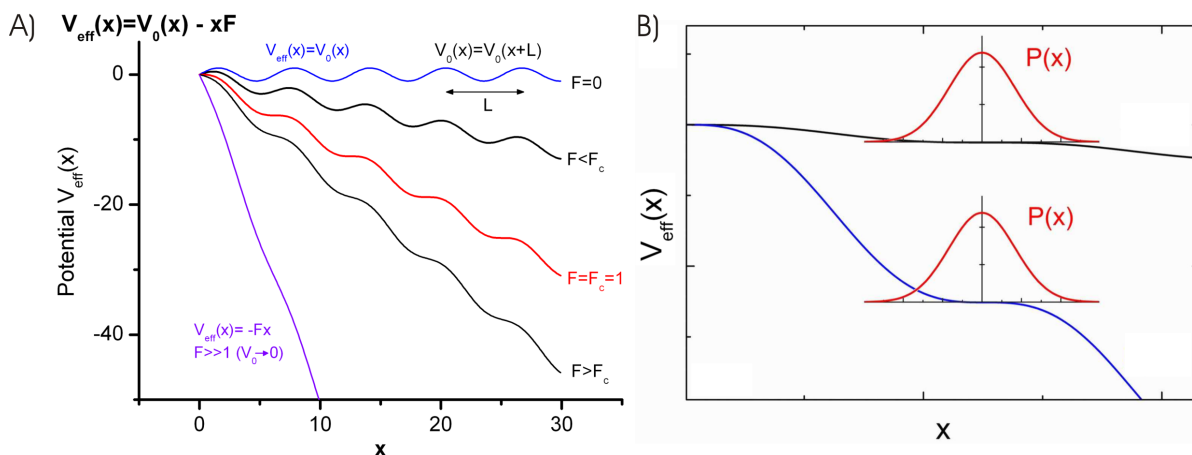


Abbildung 5.1. A) Einige Beispiele eines gekippten periodischen Potentials V_{eff} . B) Anschauliche Erklärung für die Verstärkung von D_{eff} um die kritische Kraft F_c . Bei der blauen Kurve ist die Potentialamplitude V_0 größer.

ist der Drift eine freie Diffusionsbewegung überlagert. Demnach gilt $D_{\text{eff}} = D_0$. Zwischen diesen Grenzfällen durchläuft D_{eff} als Funktion von F ein Maximum. Das Potential hat an dieser Stelle Sattelpunkte, die zugehörige Kraft wird als kritische Kraft F_c bezeichnet. Abb. 5.1 B) gibt eine anschauliche Erklärung für das Maximum. Für $F = F_c$ braucht ein Teilchen im horizontalen Bereich des Potentials nur eine sehr kleine Strecke durch Diffusion zurückzulegen, um in einen Potentialbereich zu gelangen, in dem das Potential eine Driftbewegung entlang der Kippung hervorruft. Die Diffusionsbewegung wird nicht durch einen Potentialwall behindert. Die Kombination von Diffusion im Bereich des Sattelpunkts von V_{eff} und deterministischer Drift entlang des gekippten Potentials sorgt für eine schnelle Verbreiterung der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(x, t)$. Der Effekt wird mit zunehmendem V_0 stärker (Abb. 5.1 B), blaue Kurve). Der horizontale Bereich um den Sattelpunkt ist hier wesentlich kleiner, das Teilchen erreicht im Mittel schneller einen Potentialbereich mit starker Kippung, der eine Drift entlang des Potentials hervorruft. Deswegen wächst $D_{\text{eff}, \text{Max}}$ mit V_0 . Auch F_c verschiebt sich mit zunehmendem V_0 zu stärkeren Kräften. Der beschriebene Effekt soll im nächsten Abschnitt theoretisch abgeleitet werden.

Formalismus

Die formale Beschreibung der Giant Diffusion erfolgt mit Hilfe der Langevin-Gleichung

$$\gamma \dot{x}(t) = -V'_{\text{eff}}(x(t)) + \xi(t) \quad (5.2)$$

mit der stochastischen Kraft $\xi(t)$ (Gl. 3.4). Die Theorie gilt für beliebige periodische $V_0(x)$. Neben D_{eff} ist der Teilchenstrom

$$\langle \dot{x} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x(t) \rangle}{t} \quad (5.3)$$

von Interesse. Er gibt eine Abschätzung für die Stärke des Driftanteils der Partikelbewegung.

Zur Berechnung von Strom und Diffusionskoeffizient wird die *Mean First Passage Time* (MFPT) bzw. ihre n -ten Momente verwendet. Das n -te Moment der MFPT T_n ist das statistische Mittel über die Zeit $t(x_0 \rightarrow b)$, die ein Teilchen braucht, um von einem beliebigen, aber festen Punkt x_0 zum Punkt b zu kommen

$$T_n(x_0 \rightarrow b) := \langle t^n(x_0 \rightarrow b) \rangle. \quad (5.4)$$

Die MFPT lässt sich als [80]

$$T_\Omega = \int_0^\infty dt \int_\Omega dy P_\Omega(y, t|x) \quad (5.5)$$

definieren mit der Trajektorie $x(t) \in \Omega$. $P(y, t|x)$ ist die Wahrscheinlichkeit ein Teilchen nach der Zeit t am Ort y zu finden, wenn es sich zur Zeit $t = 0$ am Ort x befand. In der Definition der MFPT wird angenommen, dass das Integral konvergiert. $P(x, t)$ wird in 1D durch die Smoluchowski-Gleichung beschrieben

$$\partial_t P(x, t) = \partial_x \left(\frac{V'_{eff}(x)}{\gamma} P(x, t) \right) + D_0 \partial_x^2 P(x, t). \quad (5.6)$$

Für *First Passage* Probleme gilt mit den gemachten Annahmen für $P(x, t)$ die sogenannte *backward equation* [81]. Es folgt

$$-1 = \left(\frac{V'_{eff}(x)}{\gamma} \partial_x + D_0 \partial_x^2 \right) T(x) \quad (5.7)$$

im Intervall $x(t) \in [a, b]$, wobei der Term in Klammern der *backward operator* ist. Unter der Randbedingung einer reflektierenden Grenze bei a (d.h. bei b ist der einzige Fluchtpunkt für das Partikel) erhält man als Lösung [80]

$$T(x) = \frac{1}{D_0} \int_x^b dy \exp\left(\frac{V_{eff}(y)}{kT}\right) \int_a^y dz \exp\left(\frac{-V_{eff}(z)}{kT}\right). \quad (5.8)$$

Höhere Momente können mittels der Iterationsformel

$$T(x)_n = \frac{n}{D_0} \int_x^b dy \exp\left(\frac{V_{eff}(y)}{kT}\right) \int_a^y dz \exp\left(\frac{-V_{eff}(z)}{kT}\right) \times T_{n-1}(z) \quad (5.9)$$

bestimmt werden.

In [74, 75] wird D_{eff} und $\langle \dot{x} \rangle$ über die MFPT und ihre Dispersion ΔT_2 definiert:

$$\Delta T_2(x_0 \rightarrow b) := T_2(x_0 \rightarrow b) - [T_1(x_0 \rightarrow b)]^2 \quad (5.10)$$

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{L}{T_1(x_0 \rightarrow (x_0 + L))} \quad (5.11)$$

$$D_{eff} = \frac{L^2 \Delta T_2(x_0 \rightarrow (x_0 + L))}{2 [T_1(x_0 \rightarrow (x_0 + L))]^3} \quad (5.12)$$

L ist die Periode von $V_0(x)$. Im Grenzfall $V_0(x) = 0$ folgt aus diesen Gleichungen $\langle \dot{x} \rangle = F/\gamma$ bzw. die Einstein-Relation. In [75] wird gezeigt, dass die Gleichungen für beliebige periodische $V_0(x)$ gelten.

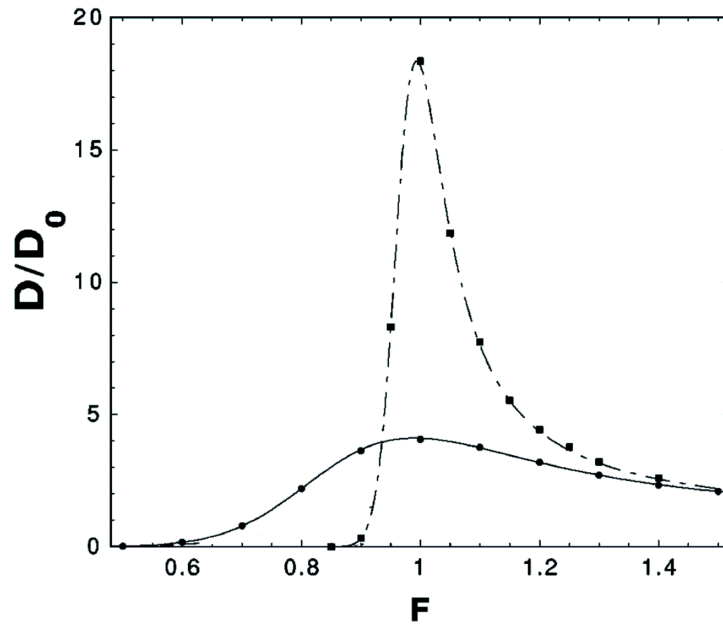


Abbildung 5.2. D_{eff} als Funktion von F für ein sinusförmiges $V_0(x)$ und die Parameter $\gamma = V_0 = 1$ und $L = 2\pi$. Die Quadrate wurden mit $kT = D_0 = 0,01$ simuliert, die Kreise mit $kT = D_0 = 0,1$. Die durchgezogene und die strichpunktierte Linie sind Fitkurven nach Gl. 5.19. Abb. aus [75].

Die Integrale in Gl. 5.8 lassen sich unter Ausnutzung der Periodizität von $V_0(x)$ vereinfachen. Zunächst wird die reflektierende Grenze bei a nach $-\infty$ verschoben. Dies ist möglich, da das gekippte Potential in diese Richtung ansteigt und das Partikel durch thermische Aktivierung nicht in diese Richtung weglaufen kann. Die Integrationsgrenzen lassen sich auf eine Periode begrenzen, die einzelnen Integrale werden aufsummiert:

$$\int_{-\infty}^x dy \exp\left(\frac{-V_{eff}(y)}{kT}\right) = \sum_{l=0}^{\infty} \int_{x-L}^x dy \exp\left(\frac{-V_{eff}(y-lL)}{kT}\right) \quad (5.13)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-LF l}{kT}\right) \int_{x-L}^x dy \exp\left(\frac{-V_{eff}(y)}{kT}\right) \quad (5.14)$$

$$= \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-LF}{kT}\right)} \int_{x-L}^x dy \exp\left(\frac{-V_{eff}(y)}{kT}\right) \quad (5.15)$$

Im zweiten Schritt wurde $V_{eff}(y-lL) - V_{eff}(y) = lFL$ ausgenutzt, im Dritten die Konvergenz der geometrischen Reihe. Zusammen mit Gl. 5.8 folgt damit

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{1 - \exp\left(\frac{-LF}{kT}\right)}{\int_{x_0}^{x_0+L} \frac{dx}{L} I_{\pm}(x)}. \quad (5.16)$$

Hier wurde

$$I_+(x) := \frac{1}{D_0} \exp\left(\frac{V_{eff}(x)}{kT}\right) \int_{x_0-L}^{x_0} dy \exp\left(\frac{-V_{eff}(y)}{kT}\right) \quad (5.17)$$

$$I_-(x) := \frac{1}{D_0} \exp\left(\frac{-V_{eff}(x)}{kT}\right) \int_{x_0}^{x_0+L} dy \exp\left(\frac{V_{eff}(y)}{kT}\right) \quad (5.18)$$

eingeführt. Die Äquivalenz der Ausdrücke wird in [75] demonstriert. Durch weitere Umformungen (vgl. [75]) erhält man die Formel für D_{eff} :

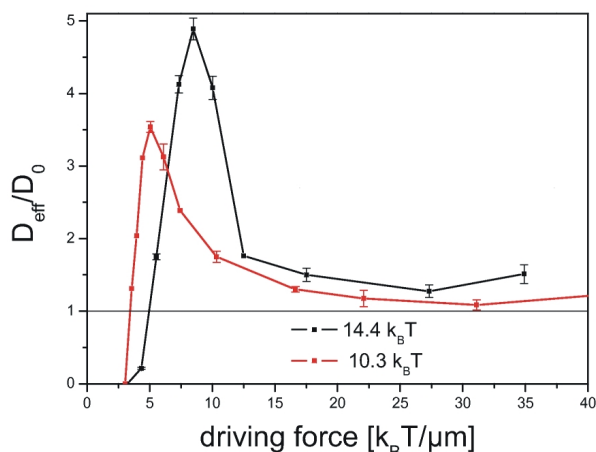
$$D_{eff} = D_0 \frac{\int_{x_0}^{x_0+L} \frac{dx}{L} I_{\pm}(x) I_+(x) I_-(x)}{\left[\int_{x_0}^{x_0+L} \frac{dx}{L} I_{\pm}(x)\right]^3} \quad (5.19)$$

Mit den Formeln 5.16 und 5.19 werden später die experimentellen Daten gefittet. Abb. 5.2 zeigt einige mit Gl. 5.19 gerechnete Beispiele.

Ein weiteres Ergebnis aus [75] gibt eine Abschätzung für die Höhe des Maximums bei $F = F_c$:

$$D_{eff,Max} = 0,0696 D_0 \left(\frac{2}{3} V_0 \pi^3\right)^{\frac{2}{3}} \quad (5.20)$$

mit der Potentialamplitude V_0 .



	$f_c [k_B T/\mu\text{m}]$		D/D_0	
	exp.	theo.	exp.	theo.
$14.4 k_B T$	8.5	7.3	4.9	3.1
$10.3 k_B T$	5.1	5.2	3.5	2.5

Abbildung 5.3. Experimentell bestimmtes D_{eff} als Funktion von F für $V_0(x) = 10,3$ bzw. $14,4 kT$. Das Maximum ist höher für tiefere Potentiale. Außerdem verschiebt es sich mit zunehmender Potentialtiefe zu stärkeren F . Die Tabelle zeigt den Vergleich zwischen der Theorie des vorigen Unterabschnitts und dem Experiment. Während F_c relativ gut übereinstimmt unterschätzt die Theorie D_{eff} etwa um einen Faktor 0,7. Blickle et al. führen dies auf die experimentell nicht perfekt symmetrische Potentiallandschaft zurück. Abb. aus [77].

5.2 Giant Diffusion in Einteilchensystemen: Experimente

D_{eff} als Funktion von F wurde erstmals von Grier et al. [76] gemessen. Die Autoren finden einen mit Abb. 5.2 vergleichbaren Kurvenverlauf, allerdings liegen die D_{eff} -Werte um Größenordnungen neben der Theorie. Vermutlich liegt dies an der nicht exakt bekannten Potentialstruktur, $V_0(x)$ wird nicht genau charakterisiert.

In unserer Arbeitsgruppe wurde die D_{eff} -Kurve erstmals von Blickle et al. [77] gemessen (Abb. 5.3). Beide Experimente wurden mit Kolloiden durchgeführt. $V_0(x)$ und F wurden direkt durch Lichtkräfte realisiert.

5.3 Potentialbestimmung im thermodynamischen Gleichgewicht

Die durch optische Pinzetten erzeugte Potentiallandschaft $V_0(x)$, in der ein Kolloid diffundiert, lässt sich im thermodynamischen Gleichgewicht vermessen. Dazu wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Teilchens $P(V_0(x))$ im statischen Potential über einen längeren Zeitraum gemessen. $V_0(x)$ ergibt sich aus Gl. 3.2:

$$V_0(x) = -kT \ln[P(V_0(x))]. \quad (5.21)$$

Die Methode basiert darauf, dass das Partikel die gesamte Potentiallandschaft aufgrund der Brownschen Bewegung abtastet. Damit müssen alle Potentialbarrieren thermisch überwindbar sein. Diese Methode ist für $V_0 < 10 kT$ geeignet. In den Experimenten wird mit deutlich tieferen Potentialen gearbeitet, zur Potentialbestimmung wurde deswegen die im folgenden Abschnitt beschriebene Methode verwendet. Sie stellt eine Verallgemeinerung von Gl. 5.21 auf Nichtgleichgewichtsbedingungen dar.

5.4 Potentialbestimmung im stationären Nichtgleichgewicht

Die hier beschriebene Methode erlaubt die Potentialbestimmung in einem stationären Nichtgleichgewichtszustand. Blickle et al. [77] erzeugen solch einen Zustand, indem sie ein Partikel durch eine 1D Potentiallandschaft ziehen. Die Bewegung ist durch Gl. 5.2 beschreibbar. Der stationäre Wahrscheinlichkeitsstrom in 1D ist

$$j_s = -\frac{V'_{eff}(x)}{\gamma}P(x) - D_0P'(x), \quad (5.22)$$

wobei die stationäre Nichtgleichgewichtsverteilung über das Pseudopotential $\Phi(x)$ definiert wird: $P(x) = \exp[-\Phi(x)]$. j_s ist in 1D konstant. Einsetzen in die lokale mittlere Geschwindigkeit ergibt [82]

$$v_s(x) = \frac{j_s}{P(x)} = \frac{1}{\gamma}(-V'_0 + F) + D_0\Phi'(x). \quad (5.23)$$

Integration führt zu einer Gleichung, die $V_0(x)$ bis auf eine additive Konstante beschreibt

$$V_0(x) = kT\Phi(x) + Fx - \gamma \int_0^x v_s(x)dx \quad (5.24)$$

$$= -kT\ln(P(x)) + Fx - \gamma j_s \int_0^x P^{-1}(x)dx. \quad (5.25)$$

$V_0(x)$ ist durch die stationäre Verteilung $P(x)$ und die lokale mittlere Geschwindigkeit $v_s(x)$ vollständig bestimmt. Beide Größen folgen direkt aus der gemessenen Trajektorie $x(t)$. Die Kraft lässt sich unter Ausnutzung der Periodizität von $V_0(x)$ und $\Phi(x)$ mit $x = L$ aus Gl. 5.25 berechnen:

$$F = \frac{\gamma}{L} \int_0^L v_s(x)dx. \quad (5.26)$$

Im thermischen Gleichgewicht verschwindet j und F . Gl. 5.25 reduziert sich auf Gl. 5.21.

5.5 Ergebnisse

5.5.1 Erzeugung und Charakterisierung des gekippten Potentials

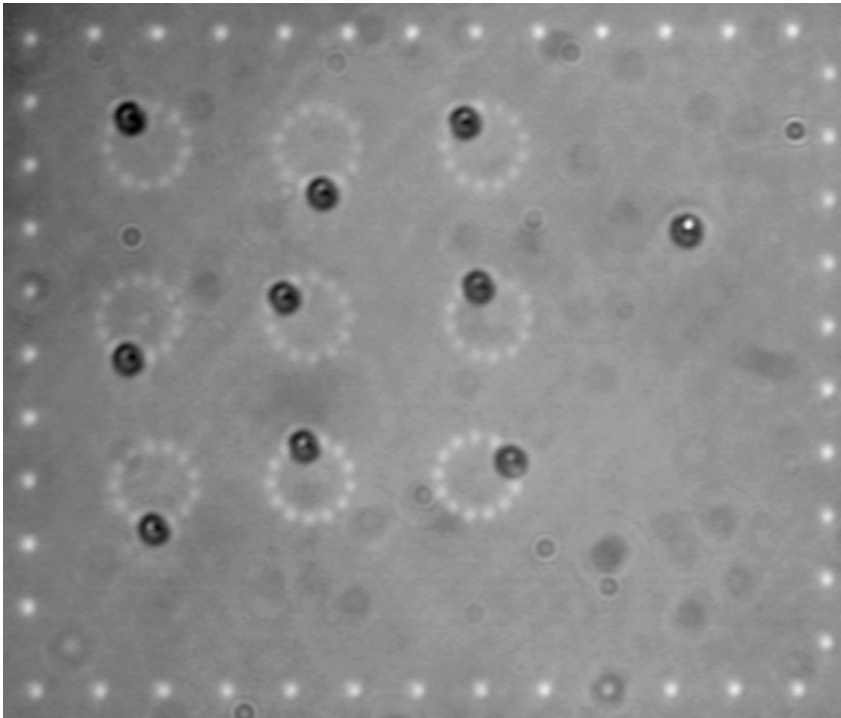


Abbildung 5.4. Schnappschuss der Fallenordnung während des Experiments (vgl. Abb. 4.4). Das äußere Quadrat aus Laserfoki hält Kolloide davon ab, während der Messung von außen einzudiffundieren. Rechts oben ist das einzelne Teilchen zur Korrektur des Aufbaudrifts zu erkennen (vgl. Abschnitt 4.4). Die Messungen zur Giant Diffusion finden auf den Kreisen aus Laserfoki statt. Jeder der Kreise kann mit unabhängiger Frequenz rotiert werden.

Experimentell wird das in Abschnitt 5.1 beschriebene gekippte Potential realisiert, indem die kreisförmig angeordneten Laserfoki mit der Frequenz ω rotiert werden (Abb. 5.4). Im mitrotierenden Bezugssystem entsteht so eine Stokeskraft auf die Partikel, da Flüssigkeit und Laserfoki eine Relativgeschwindigkeit haben. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.2 beschriebenen Experimenten wird hier direkt die Viskosität des Lösungsmittels zur Erzeugung von V_{eff} ausgenutzt.

Wegen der starken Lichtkräfte kann die Bewegung in sehr guter Näherung als 1D betrachtet werden. V_{eff} ergibt sich direkt durch Ausführen der Koordinatentransformation. Die Winkelkoordinate im mitrotierenden System ist durch $y = x - \omega t$ gegeben. Die Langevingleichung im Laborsystem lautet

$$\gamma \dot{x} = -V'(x, t) + \xi(t). \quad (5.27)$$

Transformation in das rotierende System, in dem das Laserpotential statisch wird

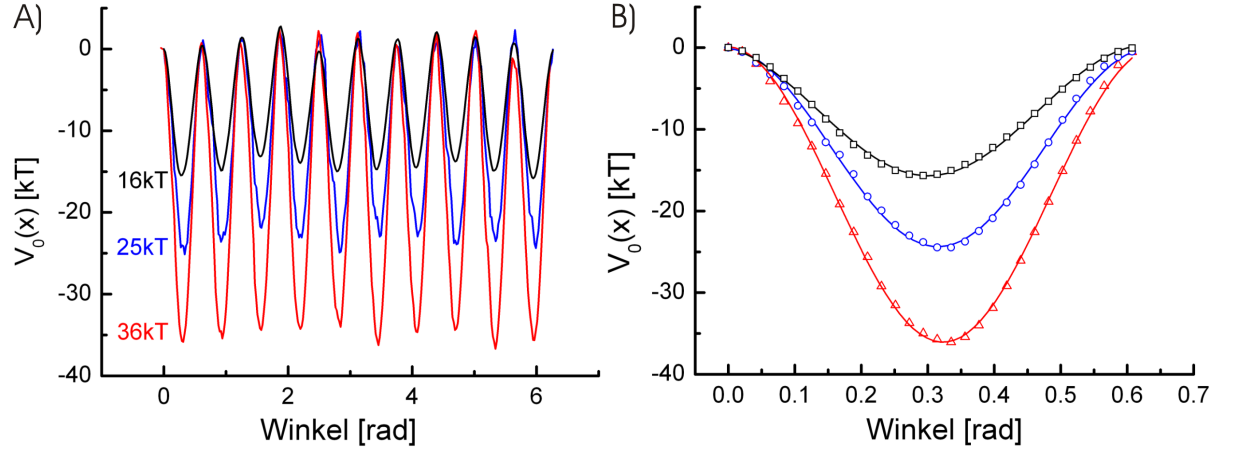


Abbildung 5.5. A) Potentiallandschaft entlang des Kreises für verschiedene Laserintensitäten. B) Mittelung über alle Potentialmulden aus A).

$(V(x, t) = V_0 \sin(x - \omega t) \rightarrow V_0(y) = V_0 \sin(y))$, ergibt

$$\gamma \dot{y} = \underbrace{-V_0'(y) + \gamma \omega}_{-V_{eff}'} + \xi(t). \quad (5.28)$$

Dies ist exakt die Ausgangsgleichung des Theoriekapitels (Gl. 5.2). Mit $\gamma = 6\pi\eta r$ und $v = R\omega$ folgt die Stokeskraft $F = 6\pi\eta r R\omega$. Experimentell lässt sich V_0 durch Variation der Laserintensität einstellen. F wird über ω geändert. Der AOD erlaubt die gleichzeitige Realisierung mehrerer Kreise mit verschiedenen ω . Deshalb können alle Punkte der $D_{eff}(F)$ -Kurve für ein gegebenes $V_0(x)$ simultan gemessen werden. Es werden geladene Silicapartikel mit Radius $r = 1,5 \mu\text{m}$ verwendet (Bangs, Lot #4181). Der Kreisradius $R = 5 \mu\text{m}$ ist so gewählt, dass der Fallenabstand entlang des Kreises bei 10 Fallen pro Kreis etwa dem Partikeldurchmesser entspricht. Dadurch wird ein sinusförmiges $V_0(x)$ gewährleistet.

Um das Potential $V_0(x)$ gemäß Abschnitt 5.4 zu bestimmen muss γ bzw. D_0 bekannt sein. D_0 wurde in einer zusätzlichen Messung ohne externes Potential bestimmt. Dazu lässt man das Teilchen vor der Wand frei ohne Laser diffundieren². Es folgt $D_0 = 0,8 D_{3D} = 0,112 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$, wobei D_{3D} der freie Diffusionskoeffizient nach Einstein ohne Gegenwart einer Wand ist. Der Faktor 0,8 kommt durch die hydrodynamische Wechselwirkung des Partikels mit der Zellenwand zustande (vgl. Abschnitt 3.2.4).

$V_0(x)$ kann jetzt direkt aus der Partikeltrajektorie $x(t)$ berechnet werden³. Abb. 5.5 zeigt die 1D Potentiallandschaft für die drei experimentell realisierten Potentialstärken 16, 25 und 36 kT . Die Potentialmulden entlang des Kreises (Teil A)) haben eine gleichmäßige

²Dies ist eine hinreichend gute Näherung. Aufgrund der hohen Dichte des Materials sind die Partikel vor der Wand lokalisiert und führen nur sehr kleine Fluktuationen senkrecht zur Wand aus. Der Laser, der in den späteren Messungen einen Strahlungsdruck auf die Partikel ausübt, beeinflusst die Partikelposition senkrecht zur Wand und damit D_0 kaum. D_0 wird unten noch einmal mit gleichem Ergebnis durch Vergleich mit der Theorie bestimmt.

³Aus denselben Messungen wird später D_{eff} berechnet.

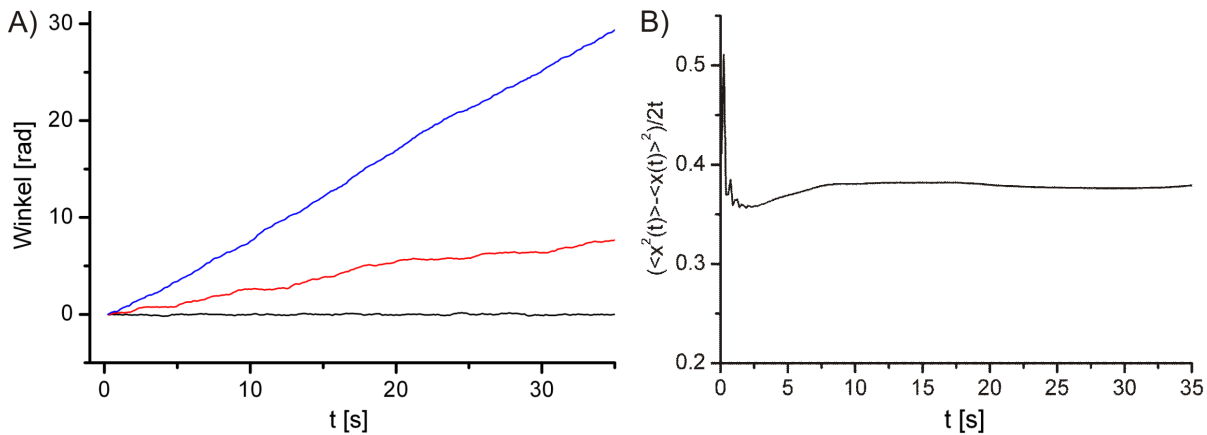


Abbildung 5.6. A) Typische Rohtrajektorien im rotierenden Bezugssystem für konstantes V_0 und verschiedene F . *Schwarz:* Situation für $F \ll F_c$, das Partikel ist in einem Potentialminimum lokalisiert. *Rot:* Für $F \sim F_c$ besteht die Partikelbewegung teilweise aus deterministischer Drift und Lokalisation. *Blau:* $F \gg F_c$, die Driftbewegung entlang der Potentialkippung ist dominant. B) Zeitliche Entwicklung des effektiven Diffusionskoeffizienten. Die Oszillationsperiode bei kleinen Zeiten entspricht der mittleren Zeit, die ein Teilchen braucht um zum nächsten Potentialminimum zu gelangen. Der Sättigungswert der Kurve wird für die Auswertung von $D_{eff}(F)$ herangezogen.

Sinusform, sie sind jedoch nicht alle exakt gleich tief. Die Abweichungen betragen etwa 5%. Die individuellen Kreise (vgl. Abb. 5.4) besitzen auch Potentialmodulationen von etwa 5%. Die Abweichungen kommen durch den AOD zustande, er erzeugt schwache Intensitätsmodulationen in der x,y-Ebene. Die Mittelung über alle Potentialtöpfe entlang eines Kreises stimmt perfekt mit einem Sinusfit überein (Abb. 5.5 B)). Das gemittelte $V_0(x)$ wird später zum Vergleich mit der Theorie herangezogen.

5.5.2 Ergebnisse der Einteilchenmessungen

Die Rohtrajektorien $x(t)$ im rotierenden Bezugssystem besitzen je nach angelegter Kraft ein charakteristisches Aussehen (Abb. 5.6 A)). Der effektive Diffusionskoeffizient wird gemäß

$$D_{eff} := \lim_{t \rightarrow \infty} D(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2(t) \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t} \quad (5.29)$$

aus $x(t)$ gewonnen. In Abb. 5.6 B) ist der typische Verlauf von $D(t)$ abgebildet. Um Missverständnisse zu vermeiden beziehen sich alle im Folgenden präsentierten Daten auf das rotierende Bezugssystem.

Abb. 5.7 A) zeigt $D_{eff}(F)$ für $V_0 = 16, 25$ und $36 kT$. Es wurden stets alle Punkte der $D_{eff}(F)$ -Kurve für ein gegebenes V_0 simultan gemessen (vgl. Abb. 5.4). In B) ist die mittlere Geschwindigkeit v_m abgebildet. Durchgezogene Kurven sind Fitkurven⁴ nach Gl. 5.19 bzw. 5.16. Die weiter oben abgeleiteten Grenzwerte werden vom Experiment verifiziert.

⁴Berechnet von M. Evstigneev, Uni Bielefeld.

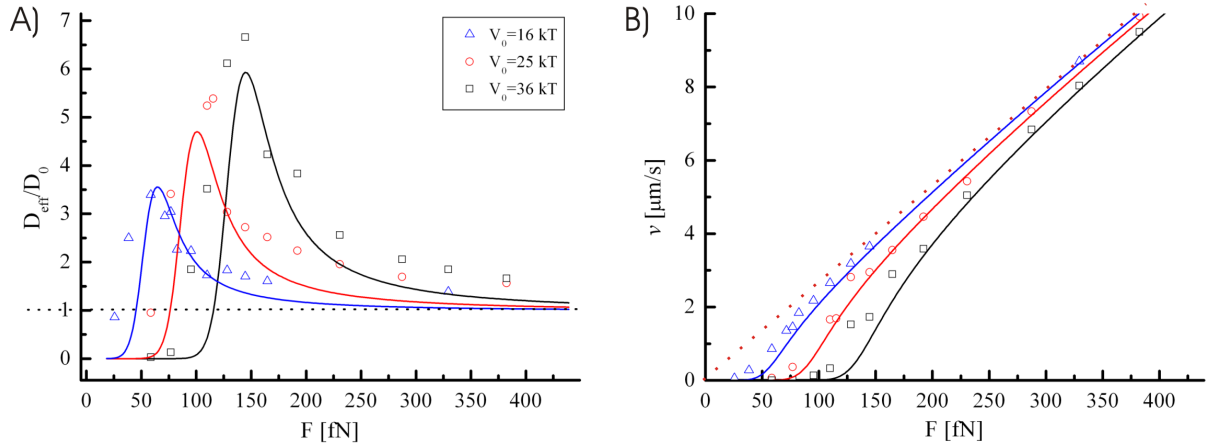


Abbildung 5.7. A) D_{eff} aufgetragen als Funktion von F für verschiedene V_0 . D_{eff} ist auf den freien Diffusionskoeffizienten $D_0 = 0,112 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ ohne Potential normiert. B) zeigt die entsprechenden mittleren Geschwindigkeiten v_m über F . Die gepunktete Ursprungsgerade stellt den Grenzwert $v_m \sim F$ dar, gegen den alle Geschwindigkeiten für $F \rightarrow \infty$ konvergieren müssen. Durchgezogene Linien sind Fitkurven nach Gl. 5.19 bzw. 5.16.

Für $F \rightarrow 0$ geht $D_{eff} \rightarrow 0$, da das Teilchen in einem Potentialminimum lokalisiert ist. Konvergiert F gegen ∞ nähert sich D_{eff} dem Wert D_0 ohne externes Potential. D_0 wird experimentell nicht ganz erreicht, da F nicht groß genug wird. Zwischen den Grenzwerten durchläuft D_{eff} ein Maximum, dessen Höhe und Position von V_0 abhängt. Es wird mit steigendem V_0 höher und wandert zu größeren F .

Theorie und Experiment zeigen eine gute Übereinstimmung, $D_{eff}(F)$ wird jedoch von der Theorie systematisch unterschätzt (Tabelle 5.1). D_{theor} wurde nach Gl. 5.20 berechnet. Der maximale Fehler beträgt etwa 15%. Die Abweichung kann einerseits an Ungenauigkeiten in der D_0 -Messung liegen. Die Auswertung ist hier sehr sensitiv, da D_0 in die Potentialberechnung eingeht. Andererseits besitzt das Potential entlang des Kreises eine langwellige Oszillation (vgl. Abb. 5.5 A)). In der Auswertung wird aber mit dem gemittelten Potential gerechnet, d.h. es existieren im Experiment Potentialminima, die tiefer als V_0 sind. Diese tiefen Minima dominieren D_{eff} im Bereich um F_c . Da sie tiefer als V_0 sind, unterschätzt die Theorie das gemessene $D_{eff}(F)$ systematisch. Die Potentialoszillation stellt schon in [77] ein Problem dar, allerdings beträgt die maximale Abweichung dort etwa 60%.

V_0 [kT]	F_c^{exp} [fN]	D_{theor} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]	D_{exp} [$\mu\text{m}^2/\text{s}$]
16	57	0,37	0,39
25	110	0,55	0,60
36	145	0,66	0,75

Tabelle 5.1. Vergleich der gemessenen mit den theoretisch erwarteten Maxima bei der Giant Diffusion.

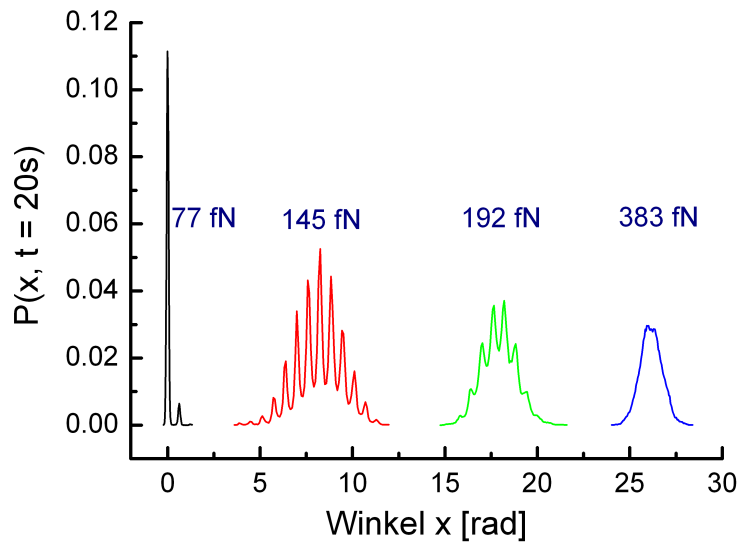


Abbildung 5.8. Histogramme der Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach 20s Messzeit für $V_0 = 36 kT$ und verschiedenen Kräften.

An den mittleren Geschwindigkeiten v_m (Abb. 5.7 B)) lässt sich ablesen, welcher Anteil der Bewegung dominant ist. Für kleine Kräfte verschwindet v_m , es gibt hier keinen deterministischen Driftanteil. Das Teilchen ist in einem Potentialminimum lokalisiert. Dadurch ist auch die freie Diffusion stark eingeschränkt, d.h. es gilt $D_{eff} \leq D_0$. Im Bereich von F_c gewinnt der deterministische Driftanteil an Bedeutung, die Steigung von v_m ist hier maximal. Die Mischung von Diffusions- und Driftbewegung sorgt für das Maximum in $D_{eff}(F)$, da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(x, t)$ schnell verbreitert wird. Mit weiter zunehmender Kraft steigt v_m proportional zu F . In diesem Bereich dominiert die gerichtete Drift, das Teilchen läuft immer schneller die gekippte Potentiallandschaft hinunter, in der keine Potentialbarrieren mehr existieren. Wie oben gezeigt entkoppeln beide Bewegungsanteile, D_{eff} konvergiert deshalb gegen D_0 . Innerhalb der Messgenauigkeit ist für $V_0 = 16$ und $25 kT$ der Bereich erreicht, in dem $v \sim F$ gilt (vgl. Abb. 5.7 B)). Die Kurven treffen auch sehr gut die Gerade, die durch den Nullpunkt geht. Aus Abb. 5.7 wird deutlich, dass das Teilchen als Funktion der Kraft den Übergang von einem lokalisierten zu einem delokalisierten Zustand vollzieht.

Das gerade anhand von v_m beschriebene Verhalten lässt sich auch sehr gut an der zeitabhängigen Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(x, t)$ erkennen (Abb. 5.8). Bei kleinen Kräften ist das Partikel in einem Potentialminimum lokalisiert. $P(x, t)$ besitzt ein scharfes Maximum. Im mittleren Kraftbereich sind die Histogramme sehr breit, d.h. D_{eff} groß. An der gezackten Struktur erkennt man, dass die Dynamik hier aus einer Mischung von Drift und Lokalisation in einem Potentialminimum besteht. Starke Kräfte bewirken eine gaußförmige Form des Histogramms (blaue Kurve). Dies entspricht freier Diffusion, in diesem Regime gibt es keine Potentialbarrieren mehr. Aus dem Schwerpunkt der Histogrammposition entlang der x-Achse lässt sich v_m berechnen. Das blaue Histogramm wurde hier zur besseren Darstellung nach links gerückt.

Zur Kontrolle der Auswertung mittels Gl. 5.29 wurde die Messung mit $V_0 = 16 kT$

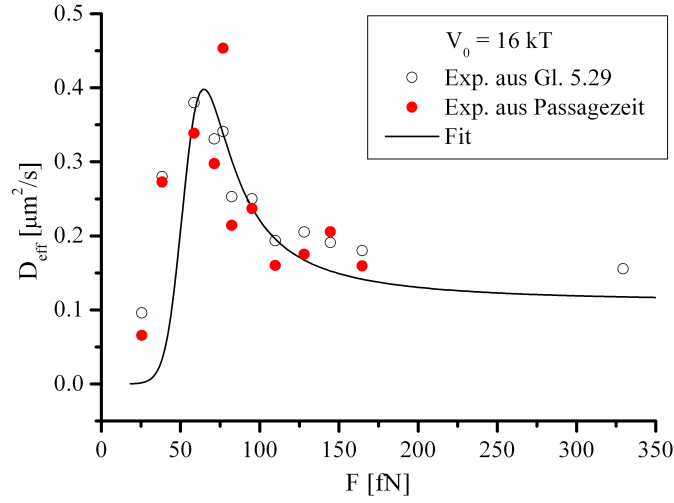


Abbildung 5.9. Vergleich der Auswertemethoden nach Gl. 5.29 und Gl. 5.30 für die Messung mit $V_0 = 16 kT$.

nochmals über die mittleren Passagezeiten (MFPT) ausgewertet. Dazu wird Gl. 5.12 den experimentellen Gegebenheiten entsprechend modifiziert. Mit der Zeit $T_i(F)$, die das Partikel braucht um den gesamten Kreis einmal zu umrunden, und dem Kreisumfang $2\pi R = L$ folgt

$$D_{eff}(F) = 2\pi^2 R^2 \frac{\langle T_i^2(F) \rangle_i - \langle T_i(F) \rangle_i^2}{\langle T_i(F) \rangle_i^3}. \quad (5.30)$$

Der Index i bezeichnet unabhängige Umläufe, über die gemittelt wird. Beide Methoden stimmen gut überein (Abb. 5.9). Damit ist die Auswertungsmethode mittels Gleichung Gl. 5.29 verifiziert, sie wird im Folgenden weiter angewandt.

Abb. 5.10 zeigt die Daten der Messung mit $V_0 = 36 kT$, die nach Gl. 5.19 mit unterschiedlichen D_0 -Werten gefittet wurden. Die Fitkurven entsprechen $D_0 = 0,6D_{3D}$ bis D_{3D} in 0,1er Schritten. Die grüne Kurve wurde mit dem oben ermittelten Wert von $D_0 = 0,8D_{3D} = 0,112 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ gefittet. Sie entspricht von allen Kurven am Besten dem Verlauf der Messpunkte. Damit ist die weiter oben beschriebene Messung von D_0 ohne externes Potential verifiziert.

5.5.3 Giant Diffusion in Vielteilchensystemen mit repulsiver Partikelwechselwirkung

Die im vorherigen Kapitel präsentierten Messungen zur Giant Diffusion eines einzelnen Partikels stimmen sehr gut mit theoretischen Vorhersagen überein. Es stellt sich nun die Frage, ob es den Effekt auch in Systemen vieler wechselwirkender Teilchen gibt. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass Giant Diffusion in Vielteilchensystemen existiert. Das Maximum in D_{eff} zeigt sich sowohl als Funktion von F als auch als Funktion der Partikelrepulsion.

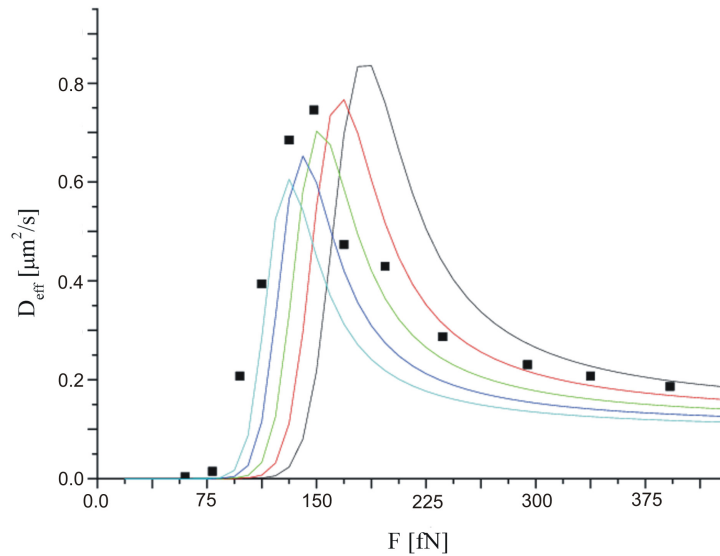


Abbildung 5.10. Mit unterschiedlichen D_0 -Werten an die Messung mit $V_0 = 36 \text{ kT}$ gefittete Kurven. Bei der grüne Kurve wurde mit $D_0 = 0,8D_{3D}$ gefittet.

Charakterisierung der Partikelwechselwirkung

Es werden geladene Silicapartikel mit Radius $r = 1,5 \text{ } \mu\text{m}$ verwendet. Sie koppeln über das repulsive DLVO-Potential (Gl. 3.15). Die Abschirmlänge κ^{-1} und die effektive Ladung Z_{eff} werden in einer von den D_{eff} -Messungen unabhängigen Messreihe ermittelt⁵. Zunächst setzt man mehrere Paare von optischen Pinzetten mit unterschiedlichen Abständen x . Jedes Paar besteht aus einer sehr starken⁶ und einer schwachen, aufgeweiteten Falle, die aus vielen schwachen Laserfoki besteht. Zuerst wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Partikels in der geweiteten Falle ohne Partikel in der starken Falle gemessen (Abb. 5.11 A)). Dies liefert die Potentialform der geweiteten Falle nach Abschnitt 5.3. Der Abstand x wird in Tweez eingegeben und ist bekannt. Nun wird dieselbe Messung noch einmal mit einem Partikel in der starken Falle durchgeführt (Abb. 5.11 B)). Die Partikelrepulsion führt zu einer von x abhängigen Verschiebung Δx des Partikels in der geweiteten Falle. Δx wird in das gemessene Potential eingesetzt und die Potentialstärke ermittelt. Man erhält direkt das DLVO-Potential in Abhängigkeit von x durch anfitten der Datenpunkte mit Gl. 3.15 (Abb. 5.11 C)).

Wie in Abschnitt 4.2 beschrieben nimmt die Ionenkonzentration in der Messzelle zeitlich zu, d.h. die Abschirmlänge κ^{-1} nimmt ab. Die Messung wird mehrmals nach verschiedenen Zeiten durchgeführt um $\kappa^{-1}(t)$ zu erhalten. In Abb. 5.11 C) sind einige DLVO-Potentiale nach unterschiedlichen Zeiten abgebildet. D) zeigt $\kappa^{-1}(t)$. Experimentell wurde $Z_{eff} = 5050$ und als Startwert für $\kappa^{-1} = 680 \text{ nm}$ ermittelt. κ^{-1} nimmt 12 nm

⁵Gemäß Abschnitt 4.2 wird vor jeder Messung mit dem Deionisationskreislauf die minimale Leitfähigkeit eingestellt. So werden reproduzierbare Startwerte für κ^{-1} gewährleistet. Es reicht aus, das DLVO-Potential einmal in einer separaten Messreihe zu bestimmen.

⁶Es muss gewährleistet sein, dass Fallenposition und Partikelposition identisch sind, auch wenn das zweite Partikel in der schwachen Falle dem ersten nahe kommt.

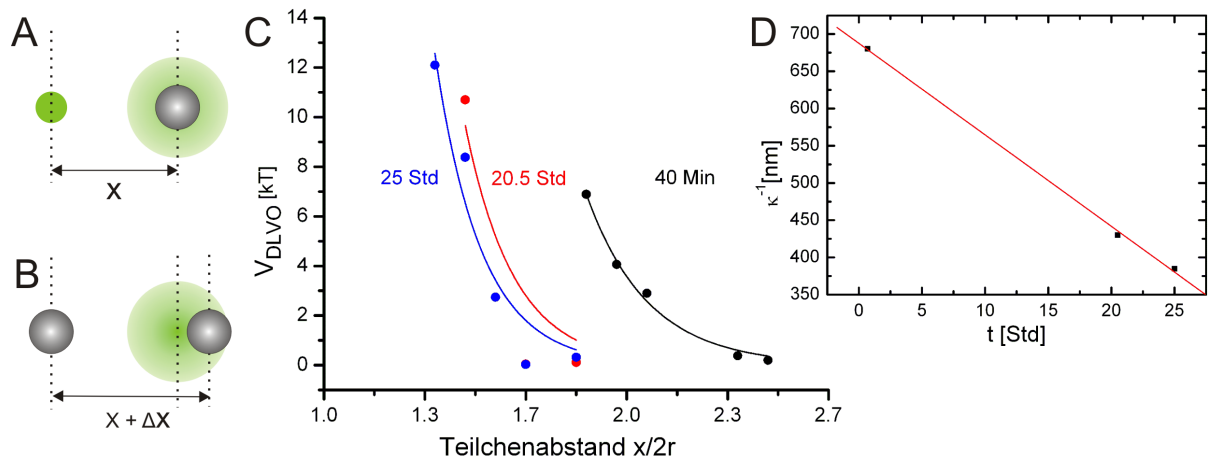


Abbildung 5.11. A + B) Zur Messmethode des DLVO-Potentials. C) Einige gemessene DLVO-Potentiale inkl. Fitkurven nach unterschiedlichen Messzeiten. D) κ^{-1} nimmt ausgehend von 680 nm um 12 nm pro Stunde ab.

pro Stunde ab. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen bzw. Messmethoden [83] in identischen Messzellen.

Abb. 5.12 zeigt den Effekt abnehmender Repulsion auf die Giant Diffusion Kurve eines einzelnen Partikels. Das Maximum in $D_{eff}(F)$ verschiebt sich scheinbar zu kleineren Kräften. Eine Verringerung der Repulsion bewirkt aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Partikel und Zellenboden effektiv eine Zunahme von η und damit der Kraft, da sich das Teilchen im Mittel näher am Zellenboden befindet (vgl. Kapitel 3.2.4). Bei der Berechnung der x-Achse von Abb. 5.12 wurde mit konstantem η gerechnet. Die Änderung von η ist nicht quantitativ bestimmbar, könnte man sie in die Kraftberechnung einbeziehen, müsste das Maximum in Abb. 5.12 ortsfest bleiben⁷. Die Messdauer der im vorigen Kapitel beschriebenen Messungen betrug weniger als drei Stunden. Der Einfluss der Hydrodynamik lässt sich dort in guter Näherung vernachlässigen.

Das Ablesen der Änderung bei $F = 130 fN$ in Abb. 5.12 ergibt eine Änderung in D_{eff} um $0,2 \frac{\mu m^2}{s}$, während sich κ^{-1} um 175 nm ändert. Das Ablesen der Werte von $D_{eff} = 0,76$ und $0,56 \frac{\mu m^2}{s}$ in Abb. 5.7 A) liefert eine Zunahme der Kraft um ca. 1 fN pro Stunde als einfache Abschätzung für den Einfluss der Änderung von η aufgrund der Hydrodynamik.

Kommensurable Systeme

Hier wird ein kommensurables System, bestehend aus fünf repulsiv wechselwirkenden Partikeln auf zehn Fallen mit einer Tiefe $V_0 = 36 kT$, untersucht. $D_{eff}(\kappa^{-1})$ durchläuft als Funktion abnehmender Kopplung ein Maximum bei konstantem F (Abb. 5.13 A)). Die Höhe des Maximums steigt mit zunehmendem F , außerdem verschiebt sich das Maximum

⁷Gl. 5.25 zeigt, dass η direkt in die Potentialberechnung eingeht. Das Potential wird jedoch aus den ersten ein bis zwei Stunden einer Messung gewonnen, d.h. der gemessene Wert $D_0 = 0,112 \frac{\mu m^2}{s}$ gilt hier noch in sehr guter Näherung. Damit bleibt V_0 auch während der langen Messungen konstant. Leider konnten nicht mehr als vier Punkte gleichzeitig gemessen werden, da die langen Einteilchenmessungen parallel mit den Vielteilchenmessungen liefen.

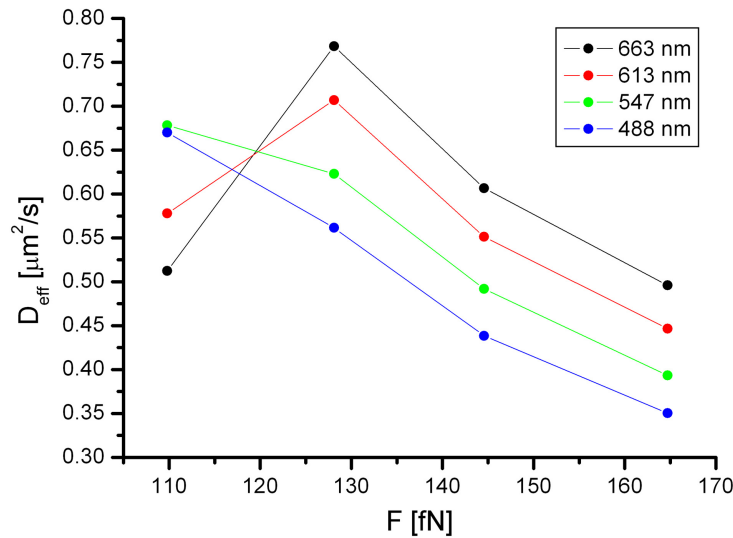


Abbildung 5.12. Einfluss der zeitlichen Abnahme von κ^{-1} auf D_{eff} eines Einteilchensystems ($V_0 = 36kT$).

zu stärkerer Partikelrepulsion. Wie später noch im Detail erläutert wird, spielt die Partikelwechselwirkung die Rolle eines zusätzlichen Potentials V_0^* . Abb. 5.13 B) vergleicht den Mechanismus, der zur Diffusionsverstärkung in Ein- und Vielteilchensystemen führt. Ein einzelnes Teilchen muss den kritischen Potentialbereich für $F < F_c$ durch thermische Fluktuationen überwinden. Im Vielteilchensystem hängt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Partikel den Potentialwall überwindet, maßgeblich davon ab, wie stark die Partikel gegeneinander fluktuieren können. Sobald ein Partikel den Wall überspringt drifft es das gekippte Potential hinunter und ruft aufgrund der Partikelrepulsion einen Sprung aller anderen Partikel hervor. Um in den Vielteilchensystemen eine Verstärkung von D_{eff} zu sehen, muss $F < F_c$ (F_c des Einteilchensystems) gelten. Für $F > F_c$ spüren die Partikel keinen Potentialwall mehr und driften ungestört das gekippte Potential entlang. Mit diesem einfachen Modell ist der Kurvenverlauf von Abb. 5.13 A) erklärbar. Er lässt sich in drei Bereiche teilen:

- *Starke Kopplung:* In diesem Bereich verhalten sich die Partikel wie ein großes Teilchen. Die Partikel müssen den Potentialwall kollektiv aufgrund einer großen thermischen Fluktuation überwinden. Dies ist extrem unwahrscheinlich, deshalb gilt $D_{eff} \rightarrow 0$ für starke Repulsion. Die Partikel sind sehr stark in ihren Potentialminima lokalisiert.
- *Mittelstarke Kopplung:* Mit abnehmender Repulsion wird ein Bereich erreicht, in dem sich die Partikel teilweise noch wie in Punkt eins hindern. Allerdings sind die Fluktuationen so stark, dass einzelne Teilchen den Potentialwall mit zunehmender Wahrscheinlichkeit überwinden können. Die Bewegung besteht aus einer Mischung von Lokalisation und deterministischer Drift entlang der Potentialverkipfung. Analog zu den Einteilchensystemen wird bei geeigneter Mischung das Maximum von D_{eff} erreicht. In Abhängigkeit von F (je nach Höhe der Potentialbarrieren) tritt es

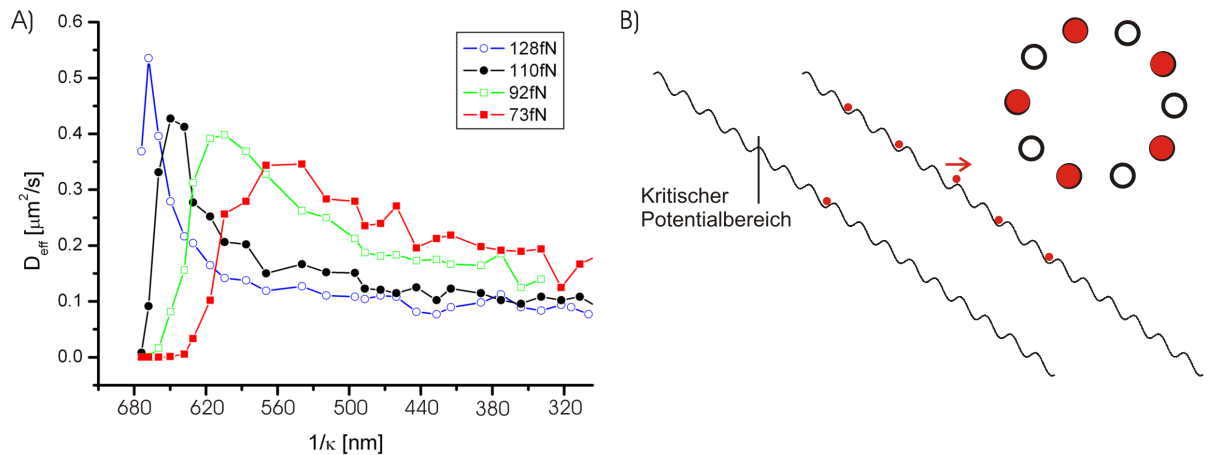


Abbildung 5.13. A) D_{eff} in Abhängigkeit der Partikelrepulsion für ein kommensurables System bestehend aus 5 Partikeln auf einem Kreis mit 10 optischen Fallen. Die Kurven entsprechen verschiedenen F (vgl. Kasten oben rechts). B) Graphische Darstellung des effektiven Potentials zur Erklärung des Kurvenverlaufs von A). Der Einschub oben rechts verdeutlicht die Situation entlang des Kreises. Die Repulsion ist so stark, dass benachbarte Potentialtöpfe nicht mit Partikeln besetzt werden. Erst für $\kappa^{-1} < \sim 400$ nm kommt dieser Fall vor. Allerdings nehmen die Partikelfluktuationen mit abnehmender Wechselwirkung zu.

bei unterschiedlichen Wechselwirkungen auf.

- *Schwache Kopplung:* Die Teilchen können nahezu unabhängig fluktuieren. Einzelne Partikel können den Potentialwall unabhängig überwinden und so eine kollektive Drift aller Partikel hervorrufen. Die starken Fluktuationen gegeneinander sind ein zusätzlicher Mechanismus, der einzelne Partikel über den Potentialwall heben kann. Im Bereich schwacher Kopplung stellt der Potentialwall kein großes Hindernis mehr dar, so dass die Bewegung immer mehr einer freien Drift entlang des gekippten Potentials gleicht. Analog zu den Einteilchensystemen geht D_{eff} gegen einen Grenzwert, der jedoch nicht mit D_0 identisch sein muss⁸. Für Kräfte die deutlich kleiner als F_c sind, wird kein echt frei driftender Zustand der Partikel erreicht. Es bleiben Potentialbarrieren, die die Partikel teilweise lokalisieren. Entsprechend steigt der Grenzwert mit abnehmendem F an⁹.

Abb. 5.14 A) zeigt die zu den Messungen aus Abb. 5.13 A) gehörenden mittleren Partikelgeschwindigkeiten v_m . Im lokalisierten Zustand bei starker Wechselwirkung verschwindet v_m und nimmt mit abnehmender Kopplung zu. Die maximale Steigung wird jeweils um

⁸Bei einer genaueren Betrachtung würde man für schwache Kopplung einen Wert kleiner als D_0 erwarten. Ein Partikel kann aufgrund der Anwesenheit anderer Teilchen nicht frei diffundieren, da sich die Partikel in 1D nicht überholen können. Der Effekt ist als 'Single-File Diffusion' bekannt [6, 7, 8]. Er ist in 1D Vielteilchensystemen immer präsent und muss in einer entsprechenden Theorie berücksichtigt werden.

⁹Für extrem lange Messzeiten würden auch die Vielteilchenmessungen gegen einen gemeinsamen Grenzwert konvergieren. Grund ist die mit der Zeit langsam stärker werdende Kraft (vgl. unten: Diskussion zur mittleren Geschwindigkeit).

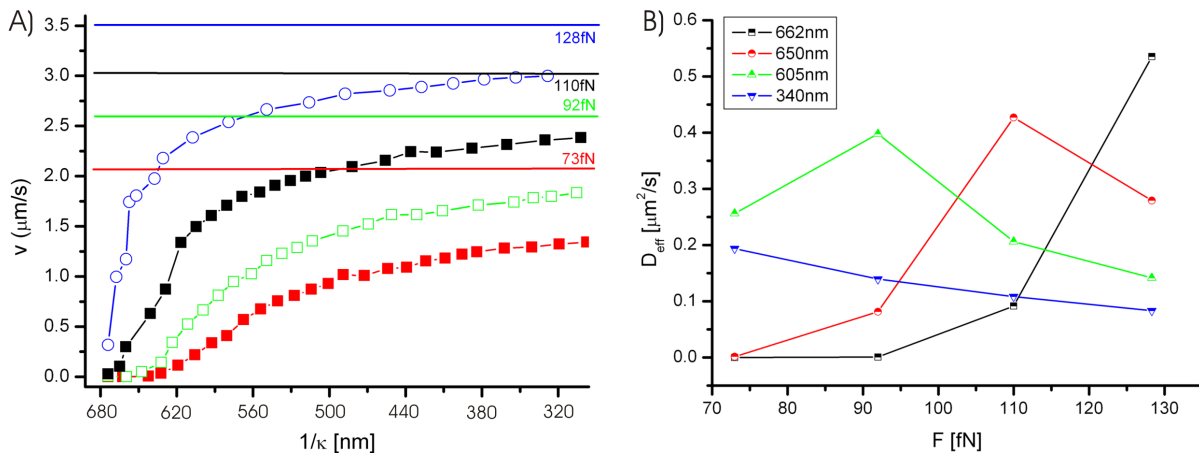


Abbildung 5.14. A) Mittlere Geschwindigkeiten v_m der Messungen aus Abb. 5.13 A). B) D_{eff} als Funktion der Kraft für verschiedene κ^{-1} (vgl. Kasten). Die Abbildung entspricht Schnitten parallel zur D_{eff} -Achse aus Abb. 5.13 A).

die Kopplungsstärken erreicht, bei denen das Maximum in D_{eff} liegt. Mit verschwindender Wechselwirkung verhalten sich die Partikel mehr und mehr individuell. Man würde eine Sättigung von v_m bei einem Wert erwarten, der etwa dem Einteilchenwert bei der jeweiligen Kraft entspricht. Experimentell wird jedoch keine Sättigung, sondern ein langsamer Anstieg von v_m beobachtet. Hier zeigt sich die durch Hydrodynamik hervorgerufene Zunahme von F mit abnehmender Repulsion. v_m konvergiert langsam gegen den Wert der negativen Rotationsgeschwindigkeit der Fallen (durch die Linien in Abb. 5.14 A) angedeutet). Der Wert wird experimentell nicht erreicht, das Teilchen würde dann im Laborsystem 'stehen', d.h. dort nur noch 1D freie Diffusion zeigen.

D_{eff} durchläuft auch als Funktion von F ein Maximum (Abb. 5.14 B)). Es verschiebt sich mit abnehmender Kopplung deutlich zu kleineren Kräften. Außerdem nimmt die Höhe mit abnehmender Repulsion ab. Der Vergleich mit Abb. 5.7 macht deutlich, dass die Kopplung die Rolle eines zusätzlichen Potentials V_0^* spielt.

Die zeitabhängige Aufenthaltswahrscheinlichkeit $P(x, t = 12\text{s})$ der Einteilchenmessung hat bei Variation von V_0 ein charakteristisches Verhalten (Abb. 5.15 A)). In B) ist $P(x, t = 12\text{s})$ eines Teilchens der Vielteilchenmessung für verschiedene Kopplungen mit $V_0 = 36 kT$ und $F = 110 \text{ fN}$ abgebildet. Beim Vergleich der Abbildungen wird nochmals klar, dass die repulsive Partikelwechselwirkung die Rolle eines zusätzlichen Potentials V_0^* spielt. Dabei entspricht ein abnehmendes V_0 im Einteilchensystem einer Abnahme der Repulsion im Vielteilchensystem (d.h. einer Abnahme von V_0^*). Beide Systeme zeigen als Funktion von V_0 bzw. V_0^* einen Übergang von einem stark lokalisierten zu einem delokalisierten Bewegungszustand.

Die Abhängigkeit des effektiven Diffusionskoeffizienten von der Kopplung der Partikel macht die Giant Diffusion interessant als Modellsystem für Teilchenseparationsprozesse. In einer 2D Potentiallandschaft, die entlang einer Richtung gekippt ist, trennen sich zwei Partikelsorten diffusiv aufgrund ihrer unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten.

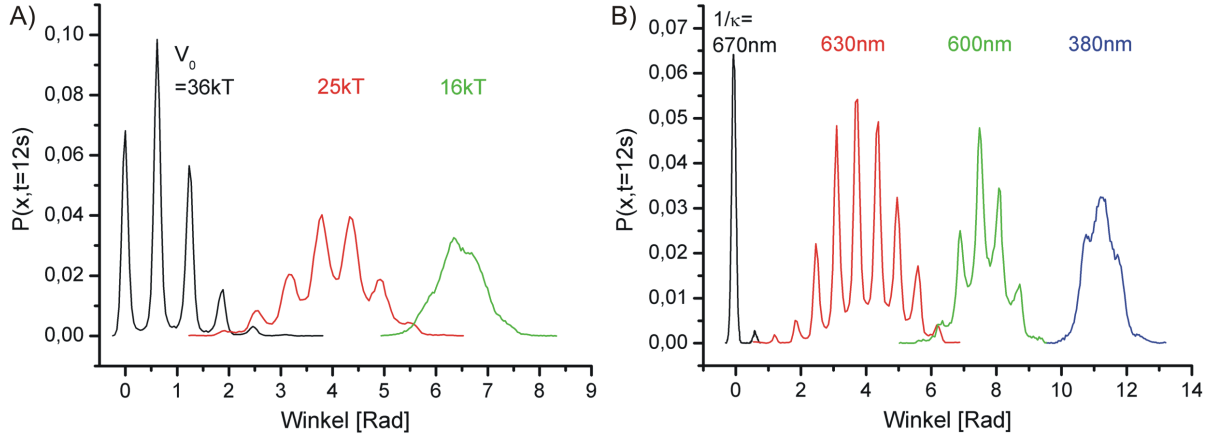


Abbildung 5.15. A) $P(x, t = 12s)$ eines Einteilchensystems für verschiedene V_0 . B) $P(x, t = 12s)$ eines Teilchens der Vielteilchenmessung für verschiedene κ^{-1} und $V_0 = 36kT$. Die Kippung entspricht jeweils $F = 110 fN$.

Inkommensurable Systeme

Hier wird ein inkommensurables System mit fünf Partikeln auf elf Fallen vorgestellt. Der Kreisradius wird von $R = 5 \mu m$ auf $5,5 \mu m$ vergrößert. Damit bleibt der Abstand zwischen den individuellen optischen Fallen gleich wie im vorigen Abschnitt. Die Messungen sind direkt vergleichbar. Die Situation ist schematisch in Abb. 5.16 dargestellt. Aufgrund der Geometrie existieren zwei Partikel, deren nächster Nachbar auf einer Seite so weit entfernt ist, dass seine Repulsion deutlich schwächer ist (Leerstelle). Wegen dieser Asymmetrie in der Kopplung können die Partikel ihre Gesamtenergie absenken, indem sie im Mittel nicht zentral in den optischen Fallen sitzen. Die Verschiebung senkt gleichzeitig die effektive Potentialbarriere für das in Abb. 5.16 B) umkreiste Partikel. Die Teilchen spüren deshalb im Mittel nicht das Potential V_0 , sondern ein je nach Stärke der Repulsion deutlich schwächeres effektives Fallenpotential. Verglichen mit dem kommensurablen System bleiben die Maxima in D_{eff} niedriger (Abb. 5.17 A)). Außerdem treten sie bei deutlich kleineren F_c auf. Beide Effekte sind auf das effektiv verringerte V_0 zurückzuführen.

Zum besseren Verständnis der Bewegungsmodi bietet sich im inkommensurablen System an, das Verhalten der Leerstelle genauer zu studieren. Die Steigung der Leerstellentrajektorie wechselt mit abnehmender Repulsion das Vorzeichen (Abb. 5.17 B)). Die Leerstelle ändert somit ihre mittlere Umlaufrichtung um den Kreis zeitlich. Dies deutet auf eine Änderung der Bewegungsmechanismen der Partikel hin. Abb. 5.18 A) zeigt einen vergrößerten Ausschnitt für den Fall starker Kopplung. Die Trajektorie besitzt deutlich ausgeprägte Plateaus, dort ist die Leerstelle im rotierenden Bezugssystem ortsfest. Zwischen den Plateaus vollführt die Leerstelle diskrete Sprünge um $\Delta\Phi = -2\frac{2\pi}{11}Rad \approx -1,14 Rad$. Dies entspricht der Bewegung des in Abb. 5.16 B) umkreisten Teilchens zum benachbarten Potentialminimum, ohne dass dabei eine kollektive Partikelbewegung induziert wird. Sehr vereinzelt kommen auch größere Sprünge der Leerstellentrajektorie vor, sie entsprechen der Bewegung mehrerer Partikel in das benachbarte Potentialminimum.

Bei schwacher Kopplung existieren fast keine Plateaus mehr in der Leerstellentrajek-

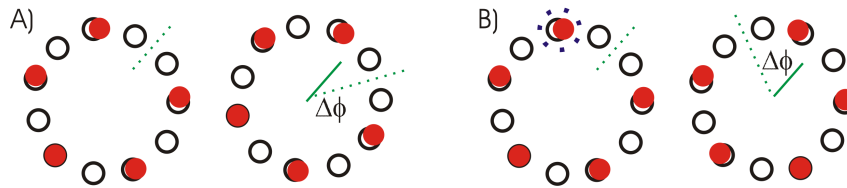


Abbildung 5.16. Schematische Zeichnung des inkommensurablen Systems. Die Partikel (rot) verteilen sich immer so auf die Fallen (schwarze Ringe), dass eine Leerstelle entsteht. Die Partikel sitzen aufgrund der Repulsion nicht exakt in der Mitte der Potentialminima. Der Effekt nimmt mit abnehmender Kopplung ab. A) Bei schwacher Wechselwirkung beobachtet man eine kollektive Bewegung aller Partikel. Folglich wandert die Leerstelle um denselben Betrag $\Delta\Phi$ in dieselbe Richtung wie die Partikel. B) Bei sehr starker Kopplung bewegt sich häufig nur das mit Punkten umkreiste Partikel zum nächsten Potentialminimum. Die Leerstelle wandert um den doppelten Betrag $\Delta\Phi$ in entgegengesetzter Richtung. Die Partikelbewegung verläuft hier jeweils im Uhrzeigersinn, weil F in diese Richtung zeigt. Φ wird in Richtung von F positiv gezählt.

torie, d.h. die Partikel sind hier nicht länger in den Potentialminima lokalisiert (Abb. 5.18 B)). Die scharfen Sprünge sind Kollektivbewegungen von zwei oder drei Partikeln. Wichtig ist der Bereich zwischen den großen Sprüngen der Leerstelle. Die Vergrößerung macht deutlich, dass die Partikel dort nicht kontinuierlich driften. Es existieren sehr kleine Plateaus, die Sprünge der Leerstelle um $\Delta\Phi = 0,57 \text{ Rad}$ dazwischen sind jedoch nicht diskret. Diese Sprünge entsprechen dem Mechanismus aus Abb. 5.16 A).

Das Maximum in D_{eff} ist durch den senkrechten Strich in Abb. 5.17 B) gekennzeichnet. Die Partikelbewegung ist dort eine Mischung aus den gerade erläuterten Mechanismen, d.h. die Partikel wechseln dort willkürlich zwischen kollektiver und individueller Partikeldynamik.

Im Unterschied zu den kommensurablen Systemen sinkt D_{eff} für sehr starke Kopplung nicht auf null. Mit zunehmender Repulsion ist das in Abb. 5.16 B) mit einem Kreis markierte Partikel immer weiter vom Zentrum seines Potentialminimums entfernt lokalisiert. Die Barriere, die es überwinden muss um zum nächsten Minimum zu gelangen, wird kleiner. Die Beweglichkeit des Partikels nimmt deshalb mit steigender Kopplung zu, was zu einem leichten Anstieg in D_{eff} für große Kopplung führen kann (vgl. Abb. 5.17 A)). Die mittleren Geschwindigkeiten v_m zeigen qualitativ denselben Verlauf wie bei den kommensurablen Systemen, allerdings fällt v_m aus den gerade erläuterten Gründen im Grenzwert sehr starker Kopplung nicht ganz bis auf null ab.

Bisher wurde noch keine Begründung für das Zustandekommen der verschiedenen Bewegungsmodi aus Abb. 5.16 gegeben. Es verwundert, dass sich die Bewegung mit abnehmender Wechselwirkung von einer individuellen Partikeldynamik zu einer kollektiven Bewegung entwickelt. Intuitiv würde man genau das Gegenteil erwarten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte keine endgültige Erklärung für das beobachtete Verhalten gefunden werden, hier werden lediglich zwei mögliche Begründungen für die dominanten Bewegungsmechanismen gegeben: A) Nachdem das in Abb. 5.16 B) umkreiste Partikel bei starker Repulsion die Potentialbarriere überwunden hat, relaxieren alle Partikel zurück in die gezeichnete Ausgangssituation. Wenn dasselbe Partikel bei schwacher Wechselwirkung die Barriere überwindet, kann es unter der Annahme einer attraktiven hydrodyna-

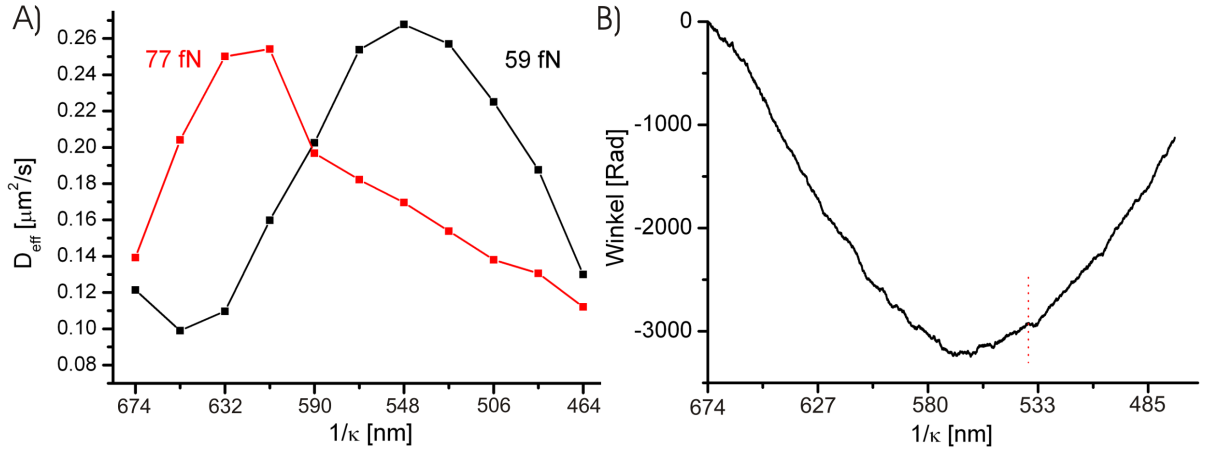


Abbildung 5.17. Teil A) zeigt D_{eff} des inkommensurablen Systems als Funktion abnehmender Kopplung für zwei verschiedene F und $V_0 = 36 kT$. B) Winkeltrajektorie der Leerstelle für $F = 59$ fN. Die gestrichelte Linie markiert die Position des Maximums in D_{eff} . Die Trajektorien der Partikel steigen, abgesehen von kleinen thermischen Fluktuationen, streng monoton in Richtung positiver Winkel an.

mischen Wechselwirkung eine kollektive Bewegung aller Partikel induzieren. Das die Potentialbarriere überwindende Partikel zieht die anderen durch seinen hydrodynamischen Sog mit. Hydrodynamische Kopplung von Partikeln in ähnlichen Potentiallandschaften wurde schon von Lutz et al. beobachtet [84]. Bei stärkerer Repulsion wird der Hydrodynamikeffekt unterdrückt, weil der mittlere Teilchenabstand deutlich größer und der Sog schwächer ist. Auslöser der Bewegung ist immer das in Abb. 5.16 B) umkreiste Teilchen. Dies scheint plausibel, da es die kleinste Barriere zu überwinden hat. B) Die zweite Erklärungsmöglichkeit basiert ausschließlich auf der Partikelrepulsion. Auslöser der Bewegung ist wieder das in Abb. 5.16 B) umkreiste Partikel. Überwindet es die Barriere bei starker Repulsion, kann das folgende Partikel nicht nachfolgen, da es über die Leerstelle hinweg die Repulsion des gesprungen Partikels spürt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich der Partikelabstand über die Leerstelle bei starker Kopplung nicht wesentlich von den anderen Partikelabständen unterscheidet. Überwindet das Teilchen bei schwacher Repulsion die Barriere, erhält das davor sitzende Partikel einen starken Stoß. Dadurch wird mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Bewegung aller Partikel zum nächsten Potentialminimum ausgelöst.

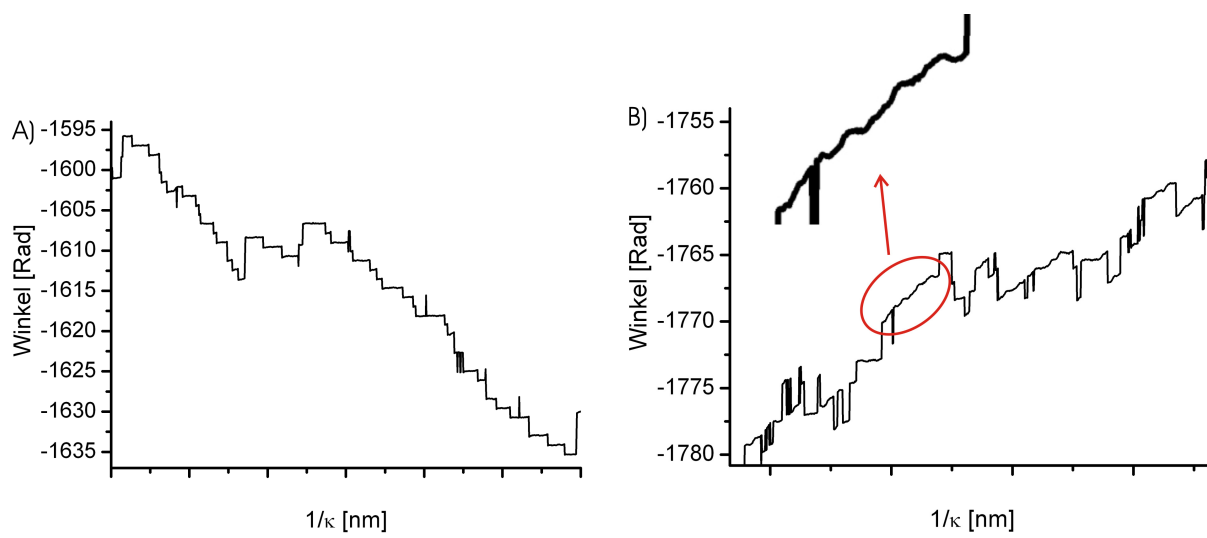


Abbildung 5.18. Ausschnitte der Winkeltrajektorie aus Abb. 5.17 B) für starke (A), $\kappa^{-1} \approx 650 \text{ nm}$) und (B), $\kappa^{-1} \approx 490 \text{ nm}$) schwache Kopplung. Beide Bilder zeigen einen gleich großen κ^{-1} Ausschnitt.

5.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} Brownscher Teilchen in einem gekippten periodischen Potential untersucht. Das Potential wurde mittels auf einem Kreis angeordneter optischer Pinzetten erzeugt. Die Rotation des Kreises erzeugt eine Kraft F , die das Potential kippt, wenn man das System im mitrotierenden Bezugssystem betrachtet. Die Rotationsfrequenz bestimmt F .

Zunächst wurde D_{eff} eines einzelnen Teilchens auf dem Kreis gemessen. D_{eff} durchläuft als Funktion von F ein Maximum, ein Verhalten, das als Giant Diffusion bekannt ist. Die Messungen wurden für verschiedene Potentialstärken durchgeführt und quantitativ mit Simulationen der Theoriegruppe von P. Reimann aus Bielefeld verglichen. Theorie und Experiment zeigen sehr gute Übereinstimmung.

Im nächsten Schritt wurden Systeme aus fünf repulsiven Partikeln pro Kreis betrachtet. Jeder Kreis besteht aus zehn optischen Fallen, d.h. das System ist kommensurabel. D_{eff} durchläuft als Funktion der Stärke der Partikelkopplung bei konstantem F ein Maximum, wobei die Höhe des Maximums mit F wächst. Außerdem verschiebt sich das Maximum mit steigendem F zu stärkerer Partikelrepulsion. Die Repulsion wirkt wie ein zusätzliches Potential. Ein- und Vielteilchensysteme vollführen einen Übergang von einem 'locked state' (d.h. die Partikel sind in Potentialminima lokalisiert) zu einem 'running state' (d.h. die Partikel driften frei das gekippte Potential hinunter). Beim Einteilchensystem ist die Potentialstärke der Kontrollparameter, beim Vielteilchensystem die Stärke der Kopplung.

In einem letzten Schritt wurde ein inkommensurables System, bestehend aus fünf Teilchen auf elf Fallen, untersucht. Diese Konfiguration garantiert die Existenz einer Leerstelle, d.h. es gibt immer ein Teilchenpaar mit stark vergrößertem Abstand. D_{eff} zeigt qualitativ dieselben Eigenschaften wie beim kommensurablen System. Wegen der Existenz der Leerstelle haben die Partikel mehr Raum zur Verfügung, verglichen mit dem kommensurablen System sind die Bewegungsmodi deshalb vielfältiger. Im kommensurablen System bewegen sich alle Partikel, abgesehen von thermischen Fluktuationen, kollektiv. Die Kopplung lässt keine individuellen Bewegungen einzelner Partikel zu. Im inkommensurablen System sind individuelle Partikelbewegung möglich. Es wird ein Übergang von einem individuellen zu einem kollektiven Bewegungsmodus mit abnehmender Partikelrepulsion beobachtet. Der zugrunde liegende Mechanismus konnte nicht endgültig ermittelt werden. Eine Möglichkeit wäre eine hydrodynamische Attraktion zwischen den Partikeln, die bei schwacher Repulsion das kollektive Verhalten hervorruft. Momentan versuchen wir in Zusammenarbeit mit der Theoriegruppe aus Bielefeld das kommensurable System mit Hilfe von Theorie und Simulation im Detail zu verstehen. Darauf aufbauend kann möglicherweise auch der Mechanismus der inkommensurablen Systeme geklärt werden.

6 Kontrolle der Brownschen Bewegung in einem 1D modulierten Kanal

Brownsche Bewegung in eindimensionalen (1D) Kanälen spielt in vielen Gebieten der Physik, Biologie und Chemie eine wichtige Rolle. Beispielsweise beim Transport von Molekülen durch Zellmembranen [1, 2, 3], bei verschiedenen Arten von rauschunterstützten Verstärkungs-, Pump- oder Ratscheneffekten [5, 10] und bei der Single-File Diffusion [6, 7, 8]. Es existieren auch direkte Anwendungen, z.B. in der Mikrofluidik [85, 86].

In diesem Kapitel wird ein neuer Transportmechanismus für ein Brownsches Teilchen vorgestellt, welches sich in einem periodisch modulierten Kanal bewegt. Der Effekt ist mit den genannten Beispielen verwandt, der grundlegende physikalische Mechanismus ist jedoch neu. Zunächst wird am Beispiel thermischer Ratschen demonstriert, wie der Brownschen Bewegung eine Vorzugsrichtung vorgegeben werden kann. Anschließend wird die Resonante Aktivierung eingeführt, da der experimentell realisierte Transportmechanismus auf einem sehr ähnlichen Effekt beruht. Der 1D Kanal für das Testteilchen wird in den Experimenten [87] aus identischen Partikeln gebildet, die mittels optischer Pinzetten gehalten werden. Durch geeignete Modulation der Kanalteilchen lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient des Testteilchens kontrollieren, sowie gerichteter Transport erzeugen.

6.1 Transport in thermischen Ratschen

Die Brownsche Bewegung besitzt keine Vorzugsrichtung. Will man auf Längenskalen auf der sie eine Rolle spielt Transport erzeugen oder Informationen übertragen, besteht ein Hauptproblem oft darin, die Brownsche Bewegung zu unterdrücken bzw. die erwünschten Transporteffekte so zu verstärken, dass sie verglichen zur Brownschen Bewegung deutlich stärker sind. In bestimmten Fällen kommt Transport jedoch erst durch das thermische Rauschen zustande oder wird durch es verstärkt. Eine thermische Ratsche [88, 89] kann unter bestimmten Bedingungen die ungerichtete Brownsche Bewegung in einen gerichteten Transport umwandeln. Eine Ratsche besteht aus einer Potentiallandschaft, die zeitlich moduliert wird. Durch die Modulation wird dem System Arbeit zugeführt. Die Ratsche widerspricht nicht dem 2. Hauptsatz, d.h. das System leistet durch den Transport nicht mehr Arbeit, als ihm von außen zugeführt wird. Eine funktionsfähige Ratsche stellt bestimmte Bedingungen an Potential und Modulation, sie werden später erläutert.

Zunächst soll das Prinzip anschaulich an einem von Faucheux et al. [90] durchgeführten Experiment erläutert werden. Mittels optischer Pinzetten wird das eindimensionale, asymmetrische, in Abb. 6.1 gezeigte Potential realisiert. Es kann periodisch ein- und ausgeschaltet werden. Bei eingeschaltetem Potential soll kein thermisches Springen erfolgen. Das kolloidale Partikel ist in einer Potentialmulde lokalisiert (Teil A)). Nach der Zeit τ wird das Potential ausgeschaltet. Das Partikel diffundiert nun frei, d.h. die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verbreitert sich schnell (Teil B)). Nachdem das Potential nach der Periode τ_{off} wieder eingeschaltet wurde, ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dreigeteilt (Teil C)). Aufgrund der Potentialasymmetrie, die durch die beiden Längenskalen λ_b und λ_f beschrieben wird, hat sich der gemittelte Schwerpunkt aller drei Verteilungen nach rechts verschoben. Die gestrichelten Linien in Abb. 6.1 deuten die ungleichmäßige Auf-

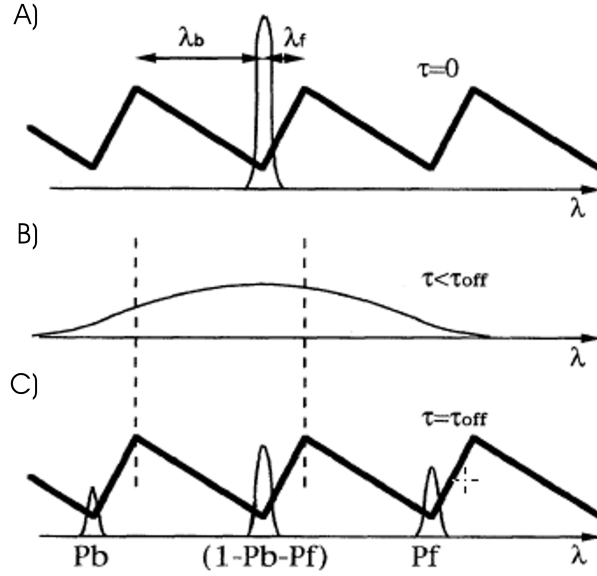


Abbildung 6.1. Thermische Ratsche basierend auf einem fluktuierenden Sägezahnpotential. Phasen starker Lokalisation in den Potentialminima und Phasen freier Diffusion wechseln einander ab. Die Asymmetrie definiert die Transportrichtung. Abb. aus [90]

teilung der Gleichgewichtsverteilung beim Wiedereinschalten des Potentials an. Im Lauf einer Periode findet im Mittel ein Partikeltransport nach rechts statt.

Die Wahrscheinlichkeit ein Partikel nach einer Periode im Potentialtopf rechts von der Mitte anzutreffen lässt sich durch die Vorwärtswahrscheinlichkeit [90]

$$P_f = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\lambda_f}{\sqrt{4D\tau_{off}}} \right] = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{\tau_f}{2\tau_{off}} \right] \quad (6.1)$$

ausdrücken. D ist der Diffusionskoeffizient, $\tau_f = \frac{\lambda_f^2}{2D}$ die Zeit, die das Partikel braucht, um die Strecke λ_f zu diffundieren und $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy$ die komplementäre Fehlerfunktion. Für einen hohen Nettopartikelstrom müssen τ_{off} und λ optimal aufeinander abgestimmt sein.

Generell müssen zur Realisierung einer thermischen Ratsche zwei Bedingungen erfüllt sein [91, 92]: Die detaillierte Balance¹⁰ des Systems muss gebrochen sein und alle wirkenden Kräfte müssen verschwinden, nachdem über Zeit, Ort und das statistische Ensemble gemittelt wurde. Um gerichteten Transport zu erhalten muss die räumliche Symmetrie der Dynamik gebrochen werden. Eine Möglichkeit ist, ein sogenanntes Ratschenpotential zu verwenden, dessen räumliche Inversionssymmetrie auch ohne die externe Störung gebrochen ist (vgl. obiges Beispiel). In Zusammenhang mit einem periodischen Ein- und Ausschalten wird dies als ‘flashing ratchet’ bezeichnet. Die Symmetrie lässt sich auch

¹⁰In einem System mit zwei Zuständen n und m ist detaillierte Balance erreicht, wenn jeder Übergang von n nach m durch einen Übergang von m nach n ausgeglichen wird. Im Falle der Ratsche ist das Brechen der detaillierten Balance gleichbedeutend mit dem Brechen der räumlichen Symmetrie der Dynamik.

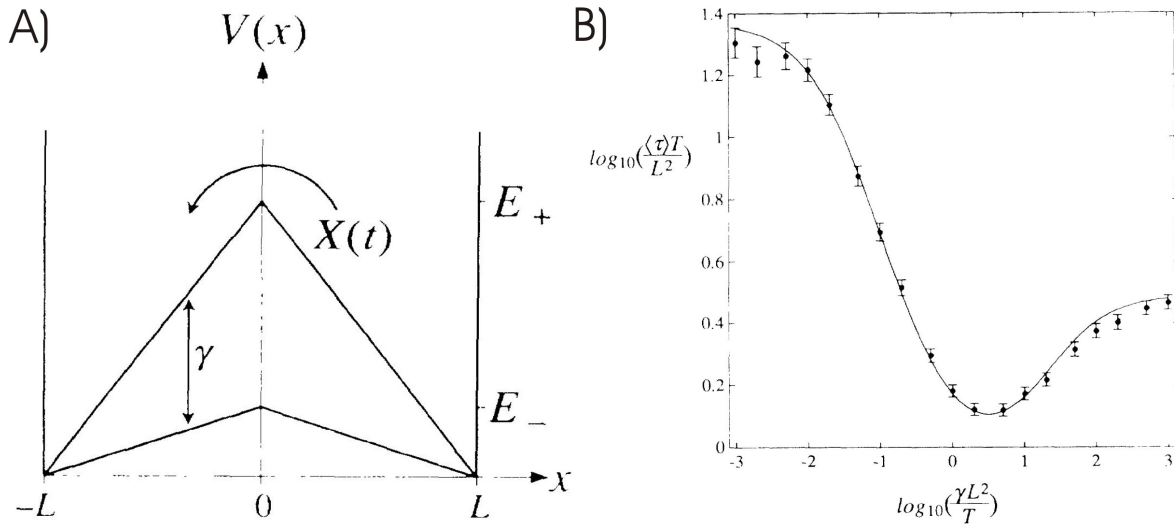


Abbildung 6.2. A) Zeichnung des Modellpotentials. Es springt zwischen zwei diskreten Zuständen, die den Potentialbarrieren E_+ und E_- entsprechen. B) Verlauf der mittleren Wartezeit als Funktion der Oszillationsfrequenz der Potentialbarriere. Punkte sind mit Monte-Carlo Simulationen berechnet. Die Linie ist eine analytische Rechnung. Abb. aus [93].

durch externe, zeitabhängige Kräfte $f(t)$ bei symmetrischem Potential brechen (‘rocking ratchet’). Gemittelt über eine Periode muss $f(t)$ verschwinden, die Asymmetrie entsteht durch höhere Momente. Weiter unten wird ein neuer Ratschenmechanismus eingeführt, der auf Basis unserer Experimente entwickelt wurde. Zunächst soll noch eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung rauschinduzierten Transports vorgestellt werden, die Resonante Aktivierung.

6.2 Resonante Aktivierung

Der Begriff Resonante Aktivierung wurde von Doering et al. geprägt [93]. Es wird die thermisch aktivierte Diffusion über eine fluktuierende Potentialbarriere mit analytischen und Monte-Carlo Methoden untersucht. Das Modellpotential $V(x, t)$ ist in Abb. 6.2 A) gezeigt. Es springt als Markovprozess mit einer mittleren Rate γ zwischen zwei Zuständen. Die Dynamik des überdämpften Teilchens mit Trajektorie $x(t)$ lässt sich über die Gleichung

$$\dot{x} = -V'(x, t) + \sqrt{2T}\xi(t) \quad (6.2)$$

beschreiben. $\xi(t)$ ist die stochastische Zufallskraft. Es wird die mittlere Wartezeit (MWZ) als Funktion von γ untersucht, die vergeht bis das Teilchen die Potentialbarriere überwindet. Abb. 6.2 B) zeigt den Verlauf der MWZ als Funktion von γ . Die MWZ durchläuft ein Minimum, das sich anschaulich folgendermaßen erklären lässt:

- Bei sehr schneller Oszillation kann das Partikel der Modulation nicht folgen. Es nimmt nur ein gemittelt Potential war. Die mittlere Barriere definiert deshalb die MWZ.

- Mit abnehmender Oszillationsfrequenz kann das Teilchen der Modulation immer besser folgen. An einem bestimmten Punkt ist die thermische Partikelbewegung und die Modulationsfrequenz so synchronisiert, dass die MWZ minimal wird. Mit weiter abnehmender Frequenz wird ein Bereich erreicht, in dem das Partikel der Modulation perfekt folgen kann. Es springt immer bei der ersten günstigen Möglichkeit niedriger Barriere¹¹. Die MWZ wächst in diesem Bereich wieder, da die Zeit zwischen zwei Intervallen niedriger Barriere zunimmt.
- Bei sehr langsamer Barrierenoszillation ist die MWZ das Mittel aus den Wartezeiten der beiden Potentialzustände.

Neben vielen anderen Untersuchungen zur Resonanten Aktivierung wurde auch der Fall eines periodisch oszillierenden Potentials untersucht [94, 95, 96]. In den später vorgestellten Experimenten diffundiert ein Partikel in einer 1D Potentiallandschaft, die einer periodischen Aneinanderreihung des gerade beschriebenen Modellpotentials entspricht. Indem die Oszillationsperioden variiert werden, lässt sich sowohl gerichteter Transport erzeugen als auch der effektive Diffusionskoeffizient kontrollieren.

6.3 Ein neuer Ratschentyp, basierend auf einem pulsierenden Potential

In diesem Unterabschnitt wird ein neuer Ratschentyp basierend auf einem fluktuierenden Potential (fluctuating potential ratchet) vorgestellt, der von P. Reimann et al. [97] auf Basis der später vorgestellten Experimente entwickelt wurde. Neu ist, dass die Symmetrie durch Variation der Potentialbarrieren selbst gebrochen wird.

Modell

Für ein überdämpftes Brownsches Teilchen in 1D hat die Bewegungsgleichung die Form

$$\gamma \dot{x} = -V'(x, t) + \sqrt{2\gamma k_B T} \xi(t) \quad (6.3)$$

mit der Zufallskraft $\xi(t)$, für die Gl. 3.4 gilt. Rückgrat des fluktuierenden Potentials $V(x, t)$ (Abb. 6.3 A)) ist der zeitlich gemittelte, statische Wert $V_0(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} t^{-1} \int_0^t V(x, \tau) d\tau$. $V_0(x)$ ist räumlich periodisch und symmetrisch. L ist die Potentialperiode. Wenn nur $V_0(x)$ wirkt, verschwindet der mittlere Partikelstrom

$$\langle \dot{x} \rangle = \left\langle \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \dot{x}(\tau) d\tau \right\rangle = 0. \quad (6.4)$$

Es wird folgendes Modellpotential angenommen:

$$V_0(x) = A \frac{1 - \cos(2\pi x/L)}{2} \quad (6.5)$$

$$V(x, t) = V_0(x) f_i(t), \quad x \in [(i-1)L, iL] \quad (6.6)$$

$$f_i(t) = 1 + \text{sign}[\sin(\omega_i(t))], \quad \omega_i = \omega_{i+3} \quad (6.7)$$

¹¹Dies wird als Stochastische Resonanz (SR) bezeichnet (vgl. Abschnitt 6.4.2)

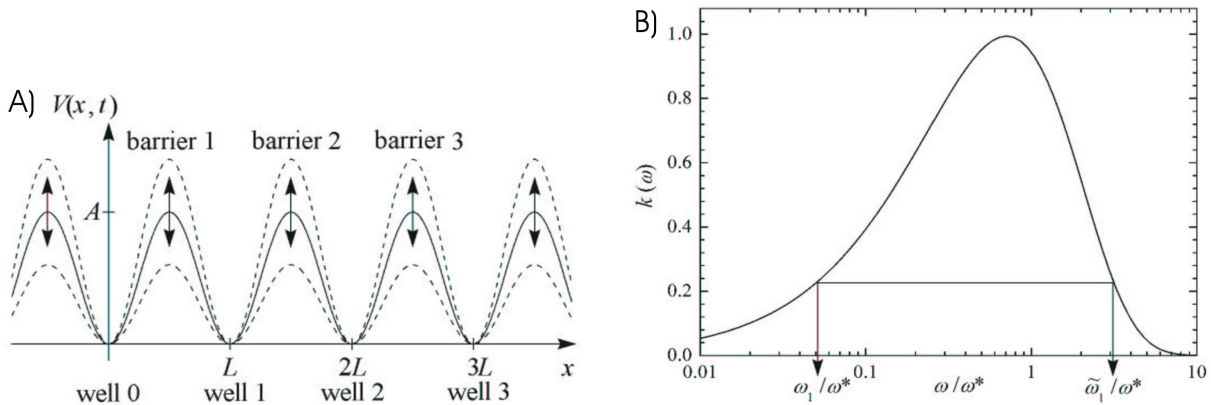


Abbildung 6.3. A) Zeichnung des pulsierenden Potentials. Die Modulationsamplitude ist immer identisch, Modulationsfrequenzen und Phasen unabhängig. Das zeitlich gemittelte Potential $V_0(x)$ ist durchgezogen gezeichnet. B) Übergangsrate über eine modulierte Barriere als Funktion der Modulationsfrequenz. Abb. aus [97].

Der Index i nummeriert die einzelnen Potentialbarrieren der Reihe nach. A ist die Amplitude von $V_0(x)$. $f_i(t)$ springt mit der Frequenz ω_i zwischen den Werten 0 und 2. Es gibt drei unterschiedliche ω_i , die sich entlang des Potentials in derselben Reihenfolge wiederholen. ω_1, ω_2 und ω_3 sollen inkommensurabel sein. Kommensurable Frequenzverhältnisse können zu trivialen Effekten führen. Beispielsweise kann bei identischen Frequenzen und geeignetem Phasenversatz ein wellenförmig oszillierendes Potential realisiert werden, welches einen deterministischen Pumpeffekt hervorruft. Im Folgenden soll das Verhältnis $\frac{A}{k_B T}$ immer groß sein, d.h. bei eingeschalteter Barriere ($f_i(t) = 2$) finden keine thermisch aktivierten Sprünge statt. Diese Bedingung gilt in guter Näherung auch für das später vorgestellt Experiment.

Entwicklung der Übergangsraten

Angenommen, das Partikel startet im Potentialminimum 0 (vgl. Abb. 6.3 A)), wobei die umgebenden Potentialbarrieren an sein sollen. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist um $x = 0$ maximal. Wenn die rechte Potentialbarriere für kurze Zeit ausgeschaltet wird, kann das Partikel frei in Richtung Potentialminimum 1 diffundieren. Ein Sprung erfolgt, falls das Partikel mindestens die Distanz $\frac{L}{2}$ diffundieren konnte, bevor die Barriere wieder eingeschaltet wird. Die Wahrscheinlichkeit dafür lässt sich durch

$$p_{esc}(\omega_i) = \kappa_i \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{\omega_i}{\omega^*}}\right) \quad (6.8)$$

ausdrücken, wobei $\omega^* = \frac{16\pi k_B T}{\gamma L^2}$ und $\operatorname{erfc}(x) = 2\pi \int_x^\infty e^{-y^2} dy$ gilt.

Hier wurde angenommen, dass

- (a) die Barriere links von $x = 0$ immer an ist (d.h. $x = 0$ ist eine reflektierende Grenze)
- und dass (b) die Barrieren rechts von $x = L$ keine Rolle spielen (d.h. ω_1 groß genug ist).

Unter diesen Bedingungen ist $\kappa = 1$. Wenn nur (b) gilt und die Barriere links von $x = 0$ aus ist, findet man $\kappa = 0,5$. Falls die linke Barriere je die halbe Zeit an und aus ist, ergibt sich $\kappa \approx 0,75$. Aus (b) folgt eine Bedingung an die minimale Frequenz ω_i . Die Barriere nach $x = L$ gewinnt stark an Einfluss, wenn $p_{esc} > 0,5$ wird (unter der Annahme $\kappa \approx 0,75$). Da $erfc(0,48) \sim 0,5$ und $0,48^2 \sim 0,23$ gilt, folgt

$$\omega_i > \omega_{min} \approx 0,23 \omega^*. \quad (6.9)$$

Die zeitabhängige Übergangsrate von Potentialminimum 0 zu 1 ist null bei eingeschalteter Barriere. Sie wächst mit der Zeit sobald die Barriere aus ist. Integration über die Periode $\tau_1 = \frac{2\pi}{\omega_1}$ ergibt Gl. 6.8. Die aktuelle zeitabhängige Übergangsrate lässt sich durch den Zeitmittelwert $k(\omega_1) = \frac{p_{esc}(\omega_1)}{\tau_1}$ definieren. Es folgt

$$k(\omega_i) = \frac{6k_B T}{\gamma L^2} \frac{\omega_i}{\omega^*} erfc\left(\sqrt{\frac{\omega_i}{\omega^*}}\right). \quad (6.10)$$

Die Funktion ist in Abb. 6.3 B) abgebildet. Sie ist asymmetrisch, nicht monoton und besitzt ein Maximum bei $\omega \approx 0,7 \omega^*$. Grund für das Maximum ist, dass die Sprungrate pro Zeiteinheit für sehr schnelle und sehr langsame Modulationsfrequenzen gegen null geht.

Numerische Simulation des Partikelstroms

Nun soll der Partikelstrom des Ratschenmodells unter der Annahme

$$\omega_1, \omega_2 > \omega_{min}, \omega_3 < \omega_{min} \quad (6.11)$$

berechnet werden. Damit können die Sprünge über die Barrieren 1 und 2 näherungsweise nach Gl. 6.10 berechnet werden. Barriere 3 hat anschaulich folgende Bedeutung: Während Barriere 3 an ist, sind Sprünge über diese Barriere extrem unwahrscheinlich. Da die Übergangsraten über die Barrieren 1 und 2 ungefähr gleich sind, haben die Potentialmulden null, eins und zwei die gleiche Besetzungswahrscheinlichkeit, wenn die 3. Barriere aus geht. Mit dem Ausschalten der 3. Barriere wachsen die Potentialmulden 2 und 3 zu einer ausgedehnten Mulde zwischen $x = 2L$ und $3L$ zusammen, über die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Partikels homogen ist. Die Übergangswahrscheinlichkeiten aus dem 1. Potentialtopf über die Barrieren 1 und 2 bleiben davon unbeeinflusst. Allerdings sind die Rücksprünge in den 1. Potentialtopf drastisch reduziert. Es erfolgt ein Partikeltransport aus dem 1. Topf heraus, solange bis Gleichverteilung erreicht ist. Die Transportrichtung ist durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten $k(\omega_1)$ und $k(\omega_2)$ bestimmt. Der Strom aus Gl. 6.4 wird positiv (Transport nach rechts), falls $k(\omega_2) > k(\omega_1)$ gilt.

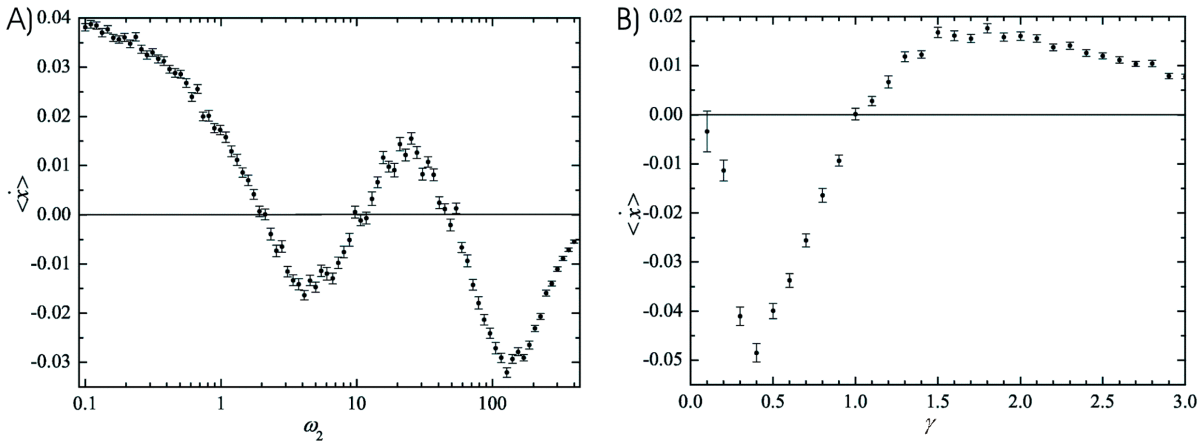


Abbildung 6.4. A) Simulierter Partikelstrom als Funktion der Frequenz ω_2 . Es wurde $\omega_1 = 50$, $\omega_3 = 2$, $\gamma = 1$, $L = 1$ und $kT = 1$ angenommen (d.h. $\omega^* \sim 50$). B) Partikelstrom als Funktion von γ . Abb. aus [97].

Diese anschauliche Erklärung lässt sich durch numerische Simulationen bestätigen (vgl. Abb. 6.4 A)). ω_2 wird als Kontrollparameter variiert. Es gelten die Parameter aus Abb. 6.4 A) und damit weiterhin Bedingung 6.11. Es existiert ein Nettopartikelstrom, der als Funktion von ω_2 dreimal das Vorzeichen wechselt. Die Vorzeichenwechsel bei $\omega_2 = \omega_1$ bzw. ω_3 sind symmetrieinduziert. Bei den gewählten Parametern ist $\langle \dot{x} \rangle < 0$ für $\omega_2 > \omega_1$ (lässt sich direkt aus Abb. 6.3 B) ablesen), $\langle \dot{x} \rangle > 0$ falls $\omega \in (\tilde{\omega}_1, \omega_1)$ und $\langle \dot{x} \rangle < 0$ für $\omega \in (\omega_{min}, \tilde{\omega}_1)$. $\tilde{\omega}_1$ wird über $k(\tilde{\omega}_1) = k(\omega_1)$ definiert.

Wenn bei obigen Parametern ω_2 in den Bereich des mittleren Nulldurchgangs (vgl. Abb. 6.4 A)) gesetzt und festgehalten wird, besitzt $\langle \dot{x} \rangle$ einen Vorzeichenwechsel als Funktion von γ (Abb. 6.4 B)). Damit können z.B. Partikel verschiedener Größe sortiert werden.

Bezogen auf den verwendeten experimentellen Aufbau (Partikeldurchmesser $d > 1 \mu m$, Lösungsmittel Wasser) sind die zu erwartenden Ströme $\langle \dot{x} \rangle < 0,01 \frac{\mu m}{s}$. Dieser Wert ist so klein, dass der Effekt innerhalb akzeptabler Messzeiten nicht mit ausreichender Statistik messbar ist. Die Ratsche wurde deswegen nicht experimentell realisiert.

6.4 Ergebnisse

6.4.1 Realisierung eines modulierten 1D Kanals

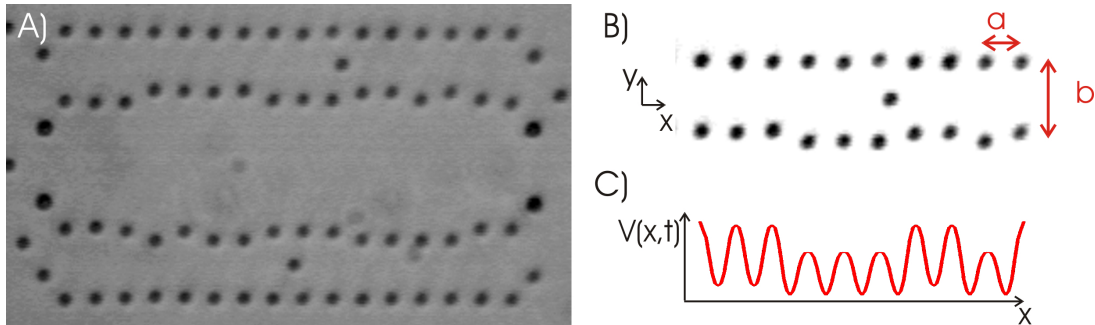


Abbildung 6.5. A) Schnappschuss des Systems. Es werden geladene $1,6 \mu\text{m}$ Silicapartikel verwendet. B) Ein Kanal besteht jeweils aus einer festen und einer modulierten Seite. Die Kanalbreite b schwankt zwischen 8 und $9 \mu\text{m}$. Die Teilchen im Kanal diffundieren entlang der x -Achse. C) Skizze des momentanen Potentials $V(x, t)$, das die Kanalpartikel für das Testteilchen darstellen.

Die hier vorgestellten Experimente werden mit ladungsstabilisierten Silicapartikeln (Duke Scientific, Batch 8150-006) mit einem Durchmesser von $d = 1,6 \mu\text{m}$ durchgeführt (vgl. Kapitel 4.2). Aufgrund der Gravitation, des Strahlungsdrucks der optischen Pinzette und der negativ geladenen Zellenwände bilden die Partikel ein 2D System (vgl. Abschnitt 4.2.4). Die Potentiallandschaft für das diffundierende Testpartikel wird durch zwei Linien aus identischen Partikeln (Kanalpartikel) hervorgerufen, die mittels optischer Pinzette festgehalten werden (Abb. 6.5 A)). Die Kanalpartikel können mit der Pinzette bewegt werden. Während der Experimente wird eine Kanalwand immer festgehalten, während die andere moduliert wird. Die mittlere Kanalbreite b beträgt $8,5 \mu\text{m}$, die Modulationsamplitude $\pm 0,5 \mu\text{m}$. Der Abstand a individueller Kanalpartikel ist $3,9 \mu\text{m}$. Simultane Oszillation der Kanalpartikel bewirkt ein symmetrisches fluktuierendes Potential. Auch bei asymmetrischer Modulation ist das Potential im Mittel symmetrisch, allerdings wird in diesem Fall die räumliche Symmetrie gebrochen. Aufgrund der starken Repulsion der Partikel ist die Bewegung des Testteilchens in guter Näherung 1D entlang der x -Achse. Variation der Kanalbreite bewirkt eine Modulation der Potentialbarriere zwischen benachbarten Minima. Folglich ändert die Modulation die MWZ zwischen zwei Sprüngen.

In der vorgestellten Kanalgeometrie sind die beiden Enden immer gegenwärtig. Ideal wäre ein geschlossener kreisförmiger Kanal. Um eine sinnvolle Kanalgeometrie zu gewährleisten, müsste solch ein Kreis einen sehr großen Durchmesser besitzen. Das aktuelle Setup kann die dazu nötigen Fallen leider nicht in ausreichender Stärke zur Verfügung stellen.

Zu Beginn jedes Experiments wird das Testteilchen in die Kanalmitte gesetzt. Erreicht es den Kanalrand, wird es mit der optischen Pinzette in die Kanalmitte zurückgesetzt. Teile der Messung, während denen sich das Teilchen im Randbereich befindet, werden nicht mit ausgewertet. Während das Testteilchen zurückgesetzt wird, läuft die Kanalmodulation weiter. Dadurch wird bei asymmetrischer Modulation eine Mittelung über die relativen Phasen der modulierten Kanalpartikel erreicht.

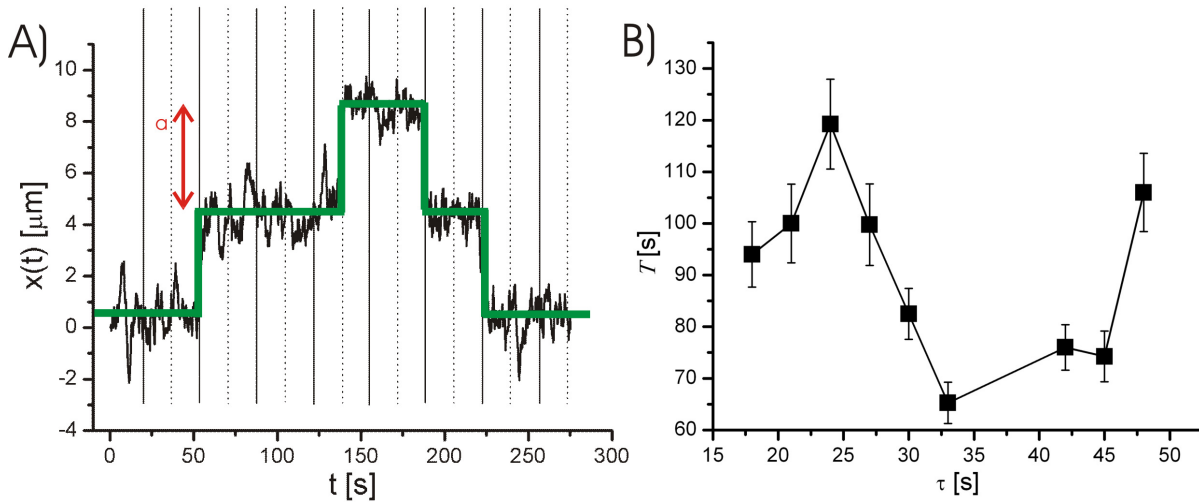


Abbildung 6.6. A) Typisches Trajektorienstück, grün eingezeichnet ist die Projektion der Trajektorie auf ein System mit diskreten Zuständen. Die Sprünge entsprechen jeweils dem Abstand a der Potentialminima. Die senkrechten Striche beschreiben die Modulation des Kanals. Durchgezogene (gepunktete) Striche kennzeichnen die Zeiten, bei denen das Potential in die Phase mit hoher (niedriger) Barriere springt. B) Experimentell ermittelte MWZ T zwischen zwei Sprüngen, aufgetragen über der Modulationsperiode. RA wird bei etwa $\tau = 35s$ erreicht.

6.4.2 Resonante Aktivierung

Zunächst soll untersucht werden, wie sich das Testpartikel verhält, wenn alle Kanalpartikel synchron moduliert werden. Das Potential $V(x, t)$ ist zu allen Zeiten symmetrisch und periodisch (bis auf die oben erwähnten Randeffekte). Die Potentialbarriere springt nach jeder Halbperiode $\frac{\tau}{2}$ zwischen einem verglichen mit $k_B T$ hohen und niedrigen Wert hin und her.

Abb. 6.6 A) zeigt eine typische Partikeltrajektorie $x(t)$ des diffundierenden Testteilchens. Die diskreten Sprünge um $\Delta x \approx 3,9 \mu m$ zwischen individuellen Potentialminima sind gut erkennbar. Um die Zeit zwischen zwei Sprüngen zu ermitteln, wird die Trajektorie durch Anwenden geeigneter Schwellwerte¹² auf ein diskretes System projiziert (grüne Linie). Die Zeit ΔT zwischen zwei Sprüngen entspricht der Zeitdifferenz zwischen zwei vertikalen Teilen der grünen Linie. Mittelung über alle ΔT -Werte einer Messung ergibt die MWZ für die jeweilige Modulationsperiode τ . Die MWZ ist in Abb. 6.6 B) über τ aufgetragen. Die MWZ wird minimal um $\tau \approx 35s$.

Die senkrechten schwarzen Striche in Abb. 6.6 A) beschreiben die Modulation des Kanals. Die meisten Sprünge erfolgen, wenn das Potential in den Zustand hoher Barriere zurückspringt. Das Minimum in der MWZ entspricht dem in Abschnitt 6.2 eingeführten RA Phänomen, der zugrundeliegende Mechanismus ist allerdings nicht exakt identisch. Der Kurvenverlauf erklärt sich folgendermaßen:

¹²Ein Teilchen muss für einen Sprung zwei Schwellen überwinden: Diffundiert es von links in einen Potentialtopf, überquert dessen Zentrum (erste Schwelle) und läuft dann über das Zentrum des rechts daneben liegenden Topfes (zweite Schwelle) hinaus, so wird dies als Sprung gewertet. Diffundiert es vom rechten Topf zurück in den Linken ohne die zweite Schwelle überquert zu haben, wird kein Sprung gezählt.

Während der ersten Halbperiode $\frac{\tau}{2}$ der Modulation ist die Barriere niedrig. Das Testpartikel kann nahezu frei diffundieren. Der Diffusionskoeffizient der verwendeten Partikel vor der Wand wurde experimentell zu $D = 0,24 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ bestimmt [98]. Der Wert ist aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung zwischen Partikel und Wand etwas geringer als der nach Stokes-Einstein berechnete Wert $D_{3D} = 0,27 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ für echte 3D Diffusion (vgl. Kapitel 3.2.4). Ausgehend von einem Potentialminimum braucht das Partikel im Mittel die Zeit $\frac{(a/2)^2}{2D}$ um die Strecke $\frac{a}{2}$ bis zur Barriere zu diffundieren. Erreicht es die Barriere, wenn diese in den hohen Zustand zurückspringt, gibt es für das Partikel zwei Möglichkeiten. Es kann die verbleibende Distanz $\frac{a}{2}$ zum benachbarten Potentialminimum durch eine schnelle Driftbewegung den Potentialwall hinunter zurücklegen. Mit gleicher Wahrscheinlichkeit wird es aber auch in das Ausgangsminimum zurückdriften. Die Partikelbewegung setzt sich somit aus Diffusion und gerichteter Driftbewegung zusammen, wobei letztere wesentlich schneller ist. Die Mischung aus Diffusion und Driftbewegung führt zu einem Minimum in der MWZ, wenn die Dauer $\frac{\tau}{2}$ der Phasen niedriger Potentialbarriere mit der Diffusionszeit $\frac{(a/2)^2}{2D}$ zusammen fällt (Driftzeit vernachlässigt). Das Minimum in der MWZ ist bei

$$\tau_{Min} = \frac{a^2}{4D} \quad (6.12)$$

zu erwarten. Einsetzen der experimentellen Parameter $a = 3,9 \mu\text{m}$ und $D = 0,24 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ ergibt $\tau_{Min} \approx 15,8 \text{s}$. Aus Abb. 6.6 B) liest man $\tau_{Min} \approx 35 \text{s}$ ab. Unter Berücksichtigung der obigen groben Abschätzung für τ_{Min} und der Tatsache, dass das Testteilchen auch in der Phase niedriger Barriere nicht frei diffundiert, ist dies eine angemessene Übereinstimmung.

Wie oben schon erwähnt, läuft ein Partikel, welches die Barriere erreicht hat, mit der Wahrscheinlichkeit 0,5 ins benachbarte Minimum. Daraus lässt sich die MWZ

$$T(\tau_{Min}) \approx 2\tau_{Min} \quad (6.13)$$

abschätzen. Diese Abschätzung ist in guter Übereinstimmung mit Abb. 6.6 B). Für sehr schnelle Oszillation sieht das Testpartikel nur noch das gemittelte Potential $V_0(x)$. Daraus ergibt sich als grobe untere Abschätzung der MWZ die Diffusionszeit $\frac{a^2}{2D}$ zwischen zwei Minima. Dieselbe untere Abschätzung gilt auch für langsame Oszillationen. In den Grenzfällen sollte die MWZ mindestens doppelt so groß sein, wie für $\tau = \tau_{Min}$. Dies stimmt qualitativ mit Abb. 6.6 B) überein.

Das Maximum um $\tau = 24 \text{s}$ in Abb. 6.6 B) lässt sich nicht eindeutig erklären. Möglicherweise sind Diffusionsbewegung des Testteilchens und Barrierenmodulation hier so korreliert, dass die Barriere sehr oft in den hohen Zustand wechselt, kurz bevor das Testteilchen sie erreicht. Solch eine Korrelation würde das Testteilchen stark in einem Minimum lokalisieren. Die Betrachtung der Zeitskalen lässt diese Vermutung plausibel erscheinen. Das Teilchen braucht die Zeit $t = \frac{(a/2)^2}{2D} \approx 8 \text{s}$ um aus dem Potentialminimum bis zur Barriere zu diffundieren (mit $D = 0,24 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$). Die Zeit stimmt grob mit den 12s der Phase niedriger Barriere überein. Das Maximum könnte auch auf eine spezielle Art von RA zurückzuführen sein [99, 100]. Es handelt sich nicht um einen Artefakt, die Kurve lässt sich in dieser Form reproduzieren. Da das Maximum für die folgenden Ergebnisse keine Rolle spielt, wurde es nicht weiter untersucht.

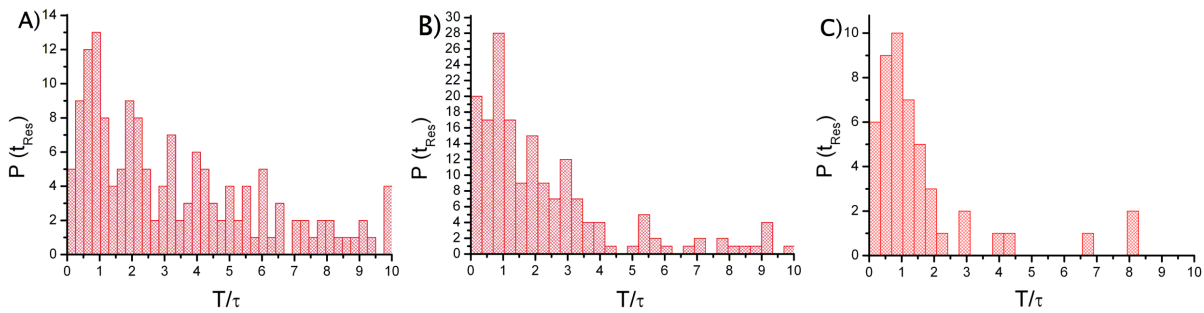


Abbildung 6.7. Wartezeitenverteilungen verschiedener Modulationszeiten: A) $\tau = 21s$ B) $\tau = 30s$ C) $\tau = 51s$. B) entspricht ungefähr dem Minimum in der MWZ.

Die Wartezeitenverteilungen (WZV) zwischen zwei Sprüngen zeigen als Funktion von τ ein charakteristisches Verhalten (Abb. 6.7). Für kleine τ kann das Partikel der Modulation nicht folgen. Es springt deswegen nicht bei jeder Phase niedriger Barriere, sondern muss oft bis zur nächsten günstigen Sprunggelegenheit warten. Deshalb entstehen mehrere Maxima in der WZV¹³. Mit zunehmendem τ sind Partikelsprünge und Modulation immer besser synchronisiert. Die WZV hat bei RA typischerweise wenige Maxima (Abb. 6.7 B)). RA lässt sich aber nur an der MWZ quantitativ feststellen. Mit weiter zunehmendem τ liegen fast alle Sprünge im ersten Maximum¹⁴. Im Grenzfall extrem kleiner und großer τ zerfällt die MWZ exponentiell. Die bisher beschriebenen Effekte kommen durch ein Zusammenspiel von Diffusion und deterministischer Drift zustande.

Die sinnvolle Messdauer ist hier auf etwa drei Stunden begrenzt. Bei längeren Messdauern macht sich die Änderung der Salzkonzentration in der Messzelle bemerkbar (vgl. Abb. 5.11). Eine Änderung der Salzkonzentration ist bei dem vorgestellten System äquivalent mit einer zeitlichen Änderung von $V(x, t)$ und deshalb unbedingt zu vermeiden. Innerhalb dieser Messdauer finden ca. 100 bis 150 Sprünge statt. Dies ist für obige qualitative Auswertung ausreichend, jedoch nicht für eine quantitative Analyse. Prinzipiell bestehen drei Möglichkeiten zur Erhöhung der Statistik: a) Eine Erhöhung der Modulationsamplitude in Verbindung mit einer Kanalverbreiterung würde die Sprungrate direkt erhöhen. Ideal wäre es die Barriere zwischen null und ∞ schalten zu können. Mit der momentanen AOD-Ansteuerung lässt sich dies nicht verwirklichen, da die nötige große Fallenanzahl nicht realisierbar ist¹⁵. b) Ausweichen auf magnetische Partikel mit zeitlich konstanter Wechselwirkung. Dies wäre im Infrarotaufbau prinzipiell möglich. c) Alleinige Verbreiterung der Kanalbreite b auf $9,5 \mu m$ um den Diffusionsanteil zu verstärken. Diese Möglichkeit wurde experimentell ausprobiert (Abb. 6.8). Die Gesamtsprungrate wird

¹³Vgl. zur Interpretation auch Abschnitt 6.2.

¹⁴Dies entspricht der sogenannten Stochastischen Resonanz (SR)[101, 102, 103]. SR beschreibt die Maximierung der Antwort eines Systems auf die externe Modulation. SR ist erreicht, wenn die Anzahl der Sprünge, die in das erste Maximum der WZV fallen, maximal wird. Es wird hier auf eine quantitative Untersuchung verzichtet, da SR für die im folgenden vorgestellten Transportphänomene keine Rolle spielt.

¹⁵Im Experiment werden die modulierten Fallen nur zwischen zwei diskreten Zuständen hin und her geschaltet. Bei einer größeren Modulation müsste dieses Schalten in vielen, schnell aufeinander folgenden Schritten erfolgen. Die momentane AOD Ansteuerung kann dies nicht leisten.

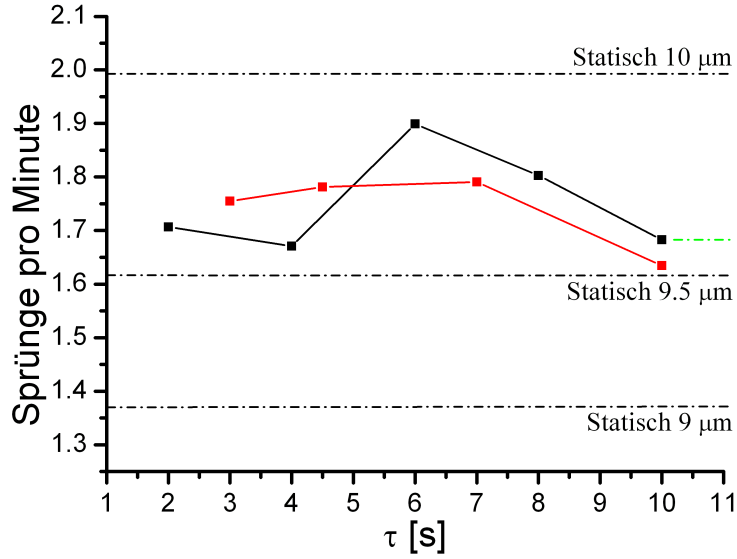


Abbildung 6.8. Anzahl der Sprünge pro Minute über der Modulationszeit für einen Kanal mit Breite $b = 9,5 \mu\text{m}$ und Modulationsamplitude $\pm 0,5 \mu\text{m}$. Die beiden Kurven entsprechen zwei verschiedenen Messungen. Die horizontalen Striche sind Vergleichsmessungen, die an nicht modulierten Kanälen durchgeführt wurden.

zwar erhöht, allerdings sind es die von der Modulation unabhängigen Sprünge, die zunehmen. Der Grund ist die mit zunehmender Kanalbreite abnehmende Potentialbarriere. Die erhöhte Diffusion verschiebt den τ -Wert, bei dem die Sprunganzahl maximal wird, zu kleineren Werten (vgl. Gl. 6.12). Der RA-Effekt wird geringer, da die effektive Barriere kleiner wird.

6.4.3 Resonante Verstärkung der Diffusion

Der effektive Diffusionskoeffizient eines Teilchen in einem synchron oszillierenden Kanal lässt sich direkt aus der Trajektorie $x(t)$ gemäß

$$D_{eff} := \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x(t)^2 \rangle - \langle x(t) \rangle^2}{2t} \quad (6.14)$$

berechnen. Für einen statischen Kanal mit $b = 8,5 \mu\text{m}$ erhält man experimentell $D_{eff}^{Stat} \approx 0,16 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$. Der Wert ist verglichen mit dem freien Diffusionskoeffizienten $D \approx 0,24 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$ deutlich kleiner.

An Abb. 6.6 A) ist zu erkennen, dass die Übergänge zwischen benachbarten Potentialminima praktisch instantan erfolgen. Es liegt deshalb nahe, die Partikeldynamik als eine Serie unabhängiger Hüpfprozesse zwischen diskreten Zuständen zu beschreiben. Die Hüpftrate α ist der Kehrwert der MWZ T . Für den effektiven Diffusionskoeffizienten einer a -periodischen Hüpfdynamik gilt $D_{eff} = \alpha a^2$. D_{eff} lässt sich damit direkt aus Abb. 6.6 B) berechnen. Es gilt

$$D_{eff} = \frac{a^2}{T}. \quad (6.15)$$

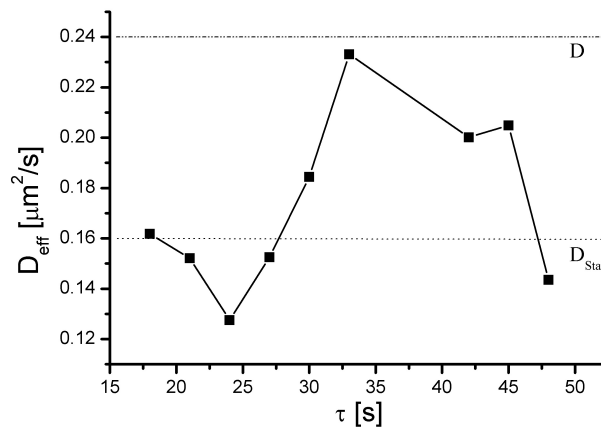


Abbildung 6.9. Effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} über der Modulationszeit berechnet aus der MWZ. Zum Vergleich ist der Wert D der freien Diffusion und D_{eff}^{Stat} des $8,5 \mu m$ breiten Kanals markiert.

Abb. 6.9 zeigt das Ergebnis. Zum Vergleich sind der freie und der Diffusionskoeffizient für den statischen Kanal mit $b = 8,5 \mu m$ eingezeichnet. Für den Wert $\tau = 30s$ wurde zur Kontrolle ein zeitaufwendiges Experiment in einem sehr langen Kanal durchgeführt, um D_{eff} direkt nach Formel 6.14 berechnen zu können. Mit $D_{eff} = 0,19 \frac{\mu m^2}{s}$ erhält man ein Ergebnis, welches sehr gut mit der indirekten Berechnung in Abb. 6.9 übereinstimmt. Die Annahmen, die gemacht wurden um Gl. 6.15 zu erhalten, lassen sich mit dieser Übereinstimmung rechtfertigen.

Das Minimum in der MWZ wandelt sich in ein resonanzartiges Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten um, dies folgt direkt beim Vergleich der Abb. 6.6 B) und 6.9. Das Maximum in D_{eff} ist hier fast mit dem freien Diffusionskoeffizienten identisch. Es sollte möglich sein D_{eff} durch Wahl anderer experimenteller Parameter deutlich über den freien Diffusionskoeffizienten zu erhöhen. Das resonanzartige Maximum in D_{eff} existiert prinzipiell auch als Funktion anderer experimenteller Variablen. Beispielsweise sollte es auch ein Maximum geben, wenn τ festgehalten wird und stattdessen der freie Diffusionskoeffizient, z.B. durch Variation des Partikeldurchmessers, geändert wird. Solch ein Experiment könnte als Sortiermechanismus für Partikel unterschiedlicher Durchmesser dienen. Für kleine τ entspricht D_{eff} aus Abb. 6.9 genau D_{eff}^{Stat} , ein Indiz dafür, dass das Testpartikel bei $\tau = 16s$ nur noch das gemittelte Potential $V_0(x)$ spürt. Diese exakte Übereinstimmung ist nicht zwingend zu erwarten, da das Potential eine nichtlineare Funktion der Kanalbreite ist.

Die präsentierte resonante Verstärkung der Diffusion ähnelt den theoretischen Ideen in [104, 105]. Grundlage ist auch dort ein symmetrisches periodisches Potential, Kontrollparameter ist aber nicht die Potentialmodulation, sondern eine Kraft $F(t)$, die gemittelt über eine Periode verschwindet.

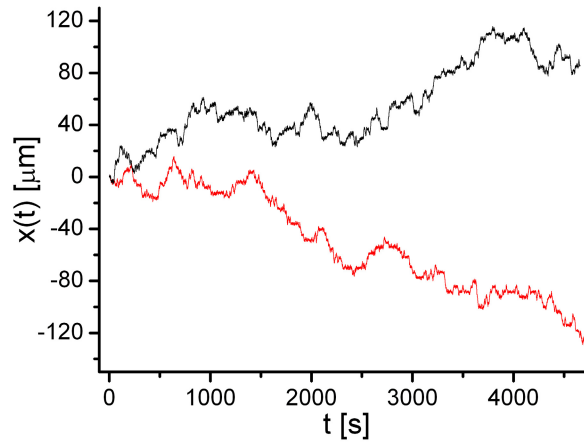


Abbildung 6.10. Trajektorien zweier Teilchen, die simultan in den zwei Kanälen aus Abb. 6.5 gemessen wurden. Die Modulation beider Kanäle ist identisch, aber spiegelverkehrt, so dass die Partikel mit im Mittel gleicher Geschwindigkeit in entgegengesetzte Richtung laufen sollten. Dies wird experimentell bestätigt, der Transport kann damit nicht durch Artefakte, wie z.B. eine schräg stehende Messzelle, hervorgerufen sein. Aus den Trajektorien lässt sich direkt eine mittlere Transportgeschwindigkeit von $1,5 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ ablesen.

6.4.4 Gerichteter Transport

Die Bewegung des diffundierenden Partikels bekommt eine Richtung, wenn die Kanalpartikel in geeigneter Art mit unterschiedlichen τ -Werten moduliert werden. Die Modulation zwischen benachbarten Kanalpartikeln soll sich dabei immer um denselben Betrag $\Delta\tau$ ändern. Außerdem soll τ entlang einer Kanalrichtung streng monoton steigen. Das Testpartikel startet jeweils in der Kanalmitte. Erreicht es den Kanalrand, wird es mit der optischen Pinzette in die Kanalmitte zurückgesetzt. Dabei läuft die Modulation weiter, man mittelt, wie oben beschrieben, über die verschiedenen relativen Phasen der Kanalpartikel. Es wurden jeweils zwei identische parallele Kanäle simultan gemessen (vgl. Abb. 6.5 A)), lediglich die Modulation ist gespiegelt. Man erwartet Transport in entgegengesetzter Richtung. Abb. 6.10 zeigt Trajektorien solch einer Messung. Sie sind aus vielen Teilstücken zusammengesetzt, bei jedem Teilstück ist das Teilchen aus der Mitte zum Rand gelaufen.

In Abb. 6.11 ist das Ergebnis vieler unabhängiger Transportmessungen abgebildet. Aufgetragen ist die Anzahl der Testpartikel über der Zeit t , die den Kanal nach links ($N_l(t)$) bzw. rechts ($N_r(t)$) verlassen haben. Wenn ein Partikel den Kanal nach der Zeit t nach links [rechts] verlässt, wurde $N_l(t)$ [$N_r(t)$] um eins erhöht. In A) wurde τ von links nach rechts in Dreierschritten von 30 bis 60s variiert. Das Testpartikel läuft bevorzugt nach links. In B) wurde τ von links nach rechts in Zweierschritten von 16 bis 38s variiert. Hier läuft das Partikel bevorzugt nach rechts.

$N_l(t_f)$ [$N_r(t_f)$] ist die Anzahl der Partikel, die den linken [rechten] Kanalrand erreicht haben. Die Summe von beiden ist die Gesamtzahl der unabhängigen experimentellen Rea-

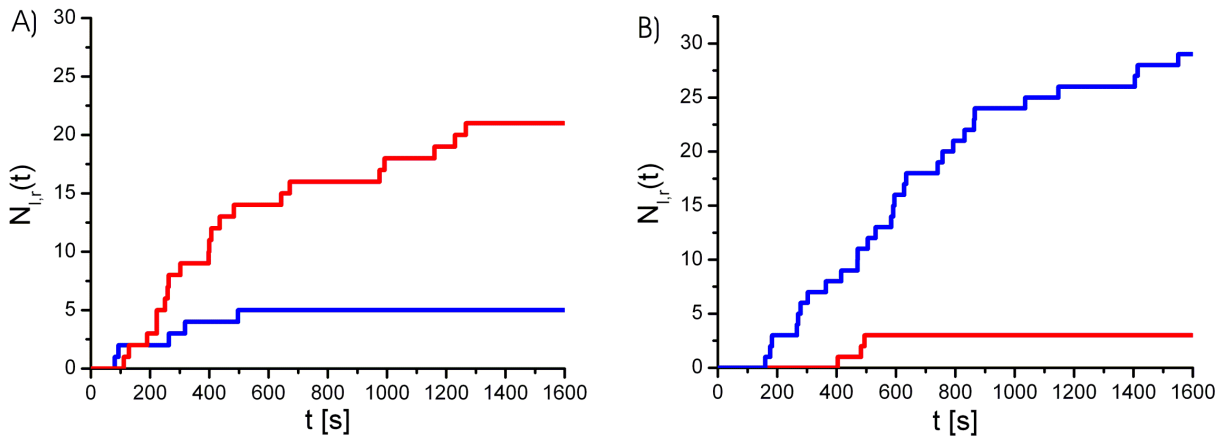


Abbildung 6.11. A) Transportmessung in einem Kanal mit Modulation $\tau = 30, 33, 36, \dots, 60s$. B) Identische Messung mit $\tau = 16, 18, 20, \dots, 38s$ (jeweils von links nach rechts). Das Testteilchen startet bei jeder Realisierung in der Mitte des Kanals. Partikel, die das linke (rechte) Kanalende erreichen, sind rot (blau) eingezeichnet. Es ist die Anzahl der Realisierungen $N_{l,r}(t)$ aufgetragen, die das jeweilige Kanalende erreichen.

lisierungen. Der Quotient $\frac{N_l(t_f)}{N_r(t_f)}$ gibt das Verhältnis der Partikel an, die den linken Rand erreicht haben, verglichen mit denjenigen, die den Kanal rechts verlassen haben. Der Quotient ist ein Mass für die Effizienz des Transports. Die Effizienz liegt für beide gewählten Staffellungen von τ bei über 75%. An einem Kanalende entspricht die Modulationszeit dem Minimum in der MWZ (vgl. Abb. 6.6 B)). Die Partikel laufen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dieses Ende zu. Hintergrund sind die Übergangsraten zwischen benachbarten Potentialminima. Sie werden größer, wenn sich die Modulationszeit dem Minimum in der mittleren Wartezeit nähert. Die Transportrichtung lässt sich einfach ändern, es muss lediglich die Reihenfolge der Modulationszeiten geändert werden. An Abb. 6.11 ist klar erkennbar, dass eine geeignete Wahl der Modulationszeiten entlang des Kanals der Brownschen Bewegung eine Richtung vorgibt.

Abb. 6.12 A) bis D) zeigt Verschiebungshistogramme der Testpartikelposition nach verschiedenen Messzeiten. Nach 3s entspricht das Histogramm einer Gaussverteilung. Innerhalb dieser kurzen Zeit finden praktisch keine Sprünge statt. Bei 13s beginnt die Verteilung asymmetrisch zu werden, da erste Sprünge stattfinden. Zu längeren Zeiten erscheinen mehr und mehr Maxima im Histogramm, der Transport ist deutlich an der Verschiebung des Histogrammschwerpunktes entlang der x-Achse sichtbar. Die Distanz zwischen den Maxima entspricht der Distanz a zwischen den Minima des Kanalpotentials.

Am mittleren Verschiebungsquadrat (MSD) sind die Unterschiede im Diffusionsverhalten zwischen allen in diesem Kapitel diskutierten Kanalmodulationen erkennbar (Abb. 6.12 E)). Das MSD des statischen und des symmetrisch modulierte Kanals bleibt auf allen Zeitskalen linear. Dies ist typisch für rein diffusive Systeme. Die Steigung des MSD ist beim mit $\tau = 30s$ modulierten Kanal steiler als beim statischen Kanal. Hier spiegelt sich die resonanzartige Verstärkung der Diffusion aus Abschnitt 6.4.3 wieder. Der asymmetrisch modulierte Kanal zeigt bei langen Zeiten ein t^2 Verhalten. Dies deutet auf eine Überlagerung von Drift und gerichteter Diffusion hin, hier zeigt sich der Transport.

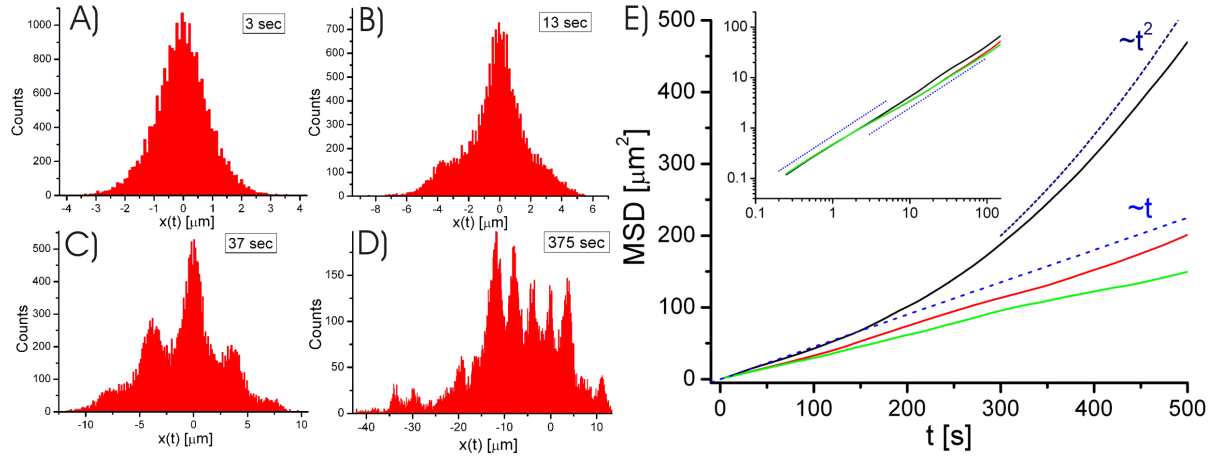


Abbildung 6.12. A) bis D) Histogramme der Partikelposition nach verschiedenen Messzeiten ($\tau = 30$ bis $60s$, Dreierschritte). E) MSD über der Zeit aufgetragen. *Grün:* MSD eines nicht modulierten Kanals mit $8,5 \mu m$ Breite. *Rot:* MSD eines symmetrisch mit $\tau = 30s$ modulierten Kanals. *Schwarz:* MSD eines asymmetrisch modulierten Kanals. Das MSD zeigt für längere Zeiten ein Verhalten $\sim t^2$. *Einschub:* Die ersten $100s$ doppelt logarithmisch aufgetragen. Es gibt zwei Regime mit linearer Steigung, der Übergang erfolgt bei etwa $10s$. Der Effekt kommt durch die Struktur des Kanals zustande und ist bei Gläsern als ‘Caging’ bekannt [106].

Die Transportgeschwindigkeit sollte wesentlich von den Schrittweiten $\Delta\tau$ der Modulation benachbarter Kanalpartikel abhängen. Große Schritte bedeuten große Unterschiede in der MWZ und damit große Unterschiede in den Übergangswahrscheinlichkeiten über benachbarte Barrieren. Für $\Delta\tau \rightarrow 0$ gibt es immer noch eine bevorzugte Richtung, allerdings wird die Zeit um ein Kanalende zu erreichen divergieren.

Der Transport hängt wesentlich vom freien Diffusionskoeffizienten der Testteilchen ab. Deswegen ist der Kanal selektiv für Partikel verschiedener Größe. Eine Änderung der Kopplung zwischen Test- und Kanalteilchen ändert effektiv das durch den Kanal erzeugte Potential. Der Kanal ist deshalb auch sensitiv für Testpartikel verschieden starker Ladung.

Zusammenhang mit dem Ratschenmodell aus Abschnitt 6.3

Mit Hilfe des in Abschnitt 6.4.3 erwähnten Modells diskreter Zustände lässt sich der Transport theoretisch auch in einem statischen Potentialbild beschreiben. Eine Serie von Potentialminima mit in einer Richtung monoton abnehmenden Barrieren bewirkt einen identischen Transporteffekt, wenn das Testpartikel in die Mitte der Potentiallandschaft gesetzt wird. Allerdings lässt sich in diesem statischen Bild keine Ratsche realisieren. Zur Realisierung einer Ratsche müssten mehrere identische Teile dieser Potentiallandschaft hintereinander gesetzt werden, damit das Partikel jede Potentialbarriere mindestens einmal überspringen muss. Transport wird verhindert, da die höchste Potentialbarriere (im Allgemeinen unendlich hoch) überwunden werden muss. Außerdem verbietet der 2. Hauptsatz Transport, da dem System keine Arbeit zugeführt wird.

Eine Ratsche ist realisierbar, wenn, wie in Abschnitt 6.3, die Barrieren in geeigneter Art periodisch moduliert werden. Die dort gemachten Annahmen entsprechen anschaulich

einer Potentiallandschaft bestehend aus drei Potentialminima, mit drei unterschiedlich hohen Barrieren, die sich periodisch in gleicher Reihenfolge wiederholen. Dabei ist die mit ω_3 modulierte Barriere sehr hoch. Gemittelt über alle drei Barrieren ist die Übergangswahrscheinlichkeit abhängig von der Richtung. Die detaillierte Balance ist gebrochen und Transport möglich. Der in Abschnitt 6.3 simulierte Partikelstrom ist, verglichen mit dem experimentell erhaltenen, viel kleiner, da während des Transports auch die hohe Potentialbarriere überwunden werden muss. Im Experiment läuft das Partikel bevorzugt in Richtung der kleinen Barrieren, es ist deshalb schneller.

6.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Diffusions- und Transporteigenschaften eines Testteilchens untersucht, welches sich in einem 1D oszillierenden Kanal bewegt. Der Kanal besteht aus zwei Wänden aus identischen Kanalpartikeln. Sie werden durch optische Pinzetten gehalten und moduliert. Es entsteht eine 1D Potentiallandschaft für das diffundierende Testpartikel.

Der effektive Diffusionskoeffizient im Kanal lässt sich durch Variation der Modulationszeit beeinflussen. Er durchläuft bei symmetrischer Modulation als Funktion der Modulationszeit ein resonanzartiges Maximum. Der Maximalwert entspricht in unserer experimentellen Realisierung exakt dem freien Diffusionskoeffizienten des Testteilchens vor der Wand. Es sollte jedoch möglich sein den Maximalwert durch Optimierung der Parameter über den Wert der freien Diffusion zu treiben.

Eine geeignete asymmetrische Modulation entlang des Kanals kann gerichteten Transport erzeugen. Dazu wird die Modulationszeit entlang einer Kanalrichtung als streng monoton ansteigend gewählt. An einem Kanalende entspricht die Modulationszeit dem Minimum in der mittleren Wartezeit. Die Partikel laufen mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dieses Ende zu. Hintergrund sind die Übergangsraten zwischen benachbarten Potentialminima. Sie werden größer, wenn sich die Modulationszeit dem Minimum in der mittleren Wartezeit nähert. Die Transportrichtung lässt sich einfach ändern, es muss lediglich die Reihenfolge der Modulationszeiten geändert werden. Der Mechanismus der beschriebenen Effekte beruht auf dem Zusammenspiel von Drift und Diffusion. Ändert man den freien Diffusionskoeffizienten der Partikel, z.B. durch Größenvariation, sollte es möglich sein, die Effekte in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten bei festgehaltener Modulationszeit zu messen. Durch die Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten der Testteilchen ist der beschriebene Transporteffekt selektiv für verschiedene Teilchen. Der Kanal ist ein Modell für einen einfachen Sortiermechanismus. Er kann auch als einfaches Modell für Ionenkanäle in Zellen dienen.

7 Mikrofluidik

Mikrofluidik beschäftigt sich mit der Manipulation von Flüssigkeitsmengen mit einem Volumen von ca. 10^{-9} bis 10^{-18} Litern. Dies setzt Kanalstrukturen mit Abmessungen von wenigen μm voraus. Flüssigkeiten auf diesen Längenskalen haben verglichen mit der makroskopischen Skala einige besondere Eigenschaften (vgl. Kap. 7.3), z.B. sind alle Flüssigkeitsströme laminar.

Zwei Eigenschaften machen die Mikrofluidik aus technologischer Sicht sehr attraktiv. Falls entsprechende Kanalnetzwerke vorhanden sind, kann man beispielsweise chemische Reaktionen und auch Zellbiologie in Mikrofluidikbauteilen realisieren [107, 108]. Dies ist interessant, da nur extrem kleine Probenvolumina nötig sind. Mikrofluidik ist damit ideal zur Handhabung von teuren bzw. seltenen Stoffen. Zusätzlich besteht theoretisch die Möglichkeit Tausende von identischen Bauteilen parallel zu realisieren, so kann der Gesamtdurchsatz eines Mikrofluidikchips maximiert werden. Solche Chips werden in der Literatur als ‘Lab on the Chip’ (oder μTAS , Micro Total Analysis Systems) bezeichnet. Eine sehr ausführliche Literatursammlung findet sich in [109, 110, 111]. Allen Anwendungsbereichen gemein ist die Notwendigkeit, die Flüssigkeit auf kleinen Längenskalen manipulieren zu können. Je nach Anwendung müssen Pumpen, Ventile, Mixer, Sortierer und andere Bauteile in großer Zahl in das ‘Lab on the Chip’ integriert werden. Dies ist heutzutage noch mit technologischen Schwierigkeiten verbunden, es gibt jedoch einige vielversprechende Ansätze, von denen zwei in Kap. 7.2 beschrieben werden. Später wird unser eigener Ansatz [112] vorgestellt, der Pumpen, Ventile und Mixer in großer Zahl ermöglicht. Dabei beruhen alle Bauteile auf rotierenden Partikelclustern, bestehend aus magnetischen Kolloiden. [113] gibt einen Überblick, wo magnetische Partikel heute in der Mikrofluidik Verwendung finden. Der Anwendungsbezug der Mikrofluidik lässt sich auch an der zunehmenden Zahl der Industriepatente ablesen, die in den letzten Jahren auf dem Gebiet vergeben wurden [114, 115].

Die stark zunehmende Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der Mikrofluidik in den letzten zehn Jahren hat wesentlich mit der Einführung der ‘Soft Lithography’ in Verbindung mit dem Polymer PDMS (Polydimethylsiloxan) als Standardmethode zur Erzeugung der Kanalstrukturen zu tun (Übersichtsartikel: [16, 17]). Die Methode wird auch in dieser Arbeit verwendet und in Kap. 7.4 beschrieben. Die Technik macht es möglich, nahezu beliebige Kanalstrukturen schnell und billig zu erzeugen. Außerdem ist das Material optisch transparent und damit für die Mikroskopie sowie die Verwendung optischer Pinzetten geeignet.

7.1 Motivation: Realisierung eines “Lab on the Chip“

In diesem Abschnitt werden exemplarisch zwei Beispiele vorgestellt, die die Vorteile eines ‘Lab on the Chip’ verdeutlichen. Ein genereller Überblick über die bis heute realisierten Anwendungen findet sich in [12].

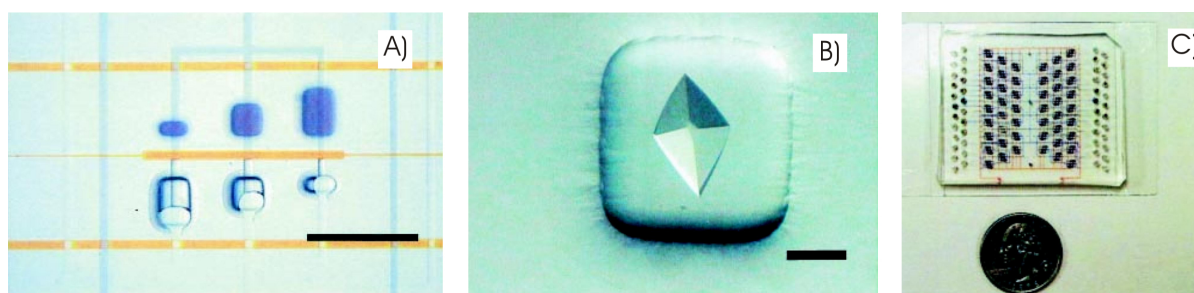


Abbildung 7.1. A) Kanalgeometrie zum Züchten von Kristallen. B) Ein auf dem Chip gezüchteter Kristall. C) Größenvergleich des Chips mit einer Münze. Der Chip enthält 144 Paare von Reaktionskammern. Die Balken entsprechen einem mm . Aus [116].

Proteinkristallzucht in einem Mikrofluidikchip

In Mikrofluidikchips lassen sich unter kontrollierten Bedingungen Proteinkristalle züchten [116]. Die Kristalle können Größen von einigen Mikrometern erreichen und sind somit für Strukturuntersuchungen mittels Röntgenbeugung geeignet. Damit Kristalle wachsen können, müssen einige thermodynamische und reaktionskinetische Bedingungen erfüllt sein. Das Zielprotein muss in eine übersättigte Konzentration gebracht werden, so dass die kristalline Phase energetisch günstiger wird. Typischerweise wird dies durch Vermischen der Proteinlösung mit einer Katalysatorlösung erreicht, die die thermodynamischen Variablen, wie pH-Wert, dielektrische Konstante und effektive Proteinkonzentration, in einem Bereich einreguliert, in dem Kristallisation erfolgt.

Abb. 7.1 A) zeigt eine Mikrofluidikstruktur, die Kristallzucht ermöglicht. Die Struktur besteht aus drei Paaren von Vorratsgefäßen für Proteinlösung und Katalysatorlösung. Die gelben Linien stellen Ventile dar (zur Funktion vgl. Abschnitt 7.2). Beim Befüllen ist das mittlere Ventil geschlossen um frühzeitiges Mischen zu verhindern. Das Bild zeigt den Füllprozess der drei unteren Kammern. Die gesamte Struktur ist nach der Produktion mit Luft gefüllt. Das untere Ventil ist offen, die durchsichtige Flüssigkeit wird durch äußeren Druck in die Kammer gepresst. Das Kanalmaterial (vgl. Abschnitt 7.4) ist ausreichend porös um ein Herausdrücken der Luftblase durch das Material innerhalb einiger Stunden zu ermöglichen. Sobald beide Kammern blasenfrei gefüllt sind, werden die beiden äußeren Ventile geschlossen und das mittlere geöffnet. Es beginnt der diffusive Vermischungsprozess der beiden Flüssigkeiten. Die Kristallzuchtmethode wird in der Literatur als 'free interface diffusion' bezeichnet. Das Mischverhältnis der beiden Flüssigkeiten im Gleichgewicht ist durch das Größenverhältnis der Mischkammern einstellbar. Abb. 7.1 B) zeigt einen auf dem Chip gezüchteten Proteinkristall.

Die Methode der 'free interface diffusion' bietet gegenüber anderen Methoden prinzipiell Vorteile [117], ist aber trotzdem nicht weit verbreitet, da sie auf der Makroskala schwer realisierbar ist. Einerseits sind große Materialmengen nötig, andererseits sorgt die Gravitation dafür, dass keine definierte Grenzfläche zwischen den Flüssigkeiten existiert. Die unterschiedliche Dichte sorgt für konvektive Strömungen, die wiederum zu Verwirbelungen führen können. Außerdem können Kristallisationskeime durch Gravitation und Strömung aus dem Gebiet optimaler Konzentration getragen werden. Mikrofluidikchips

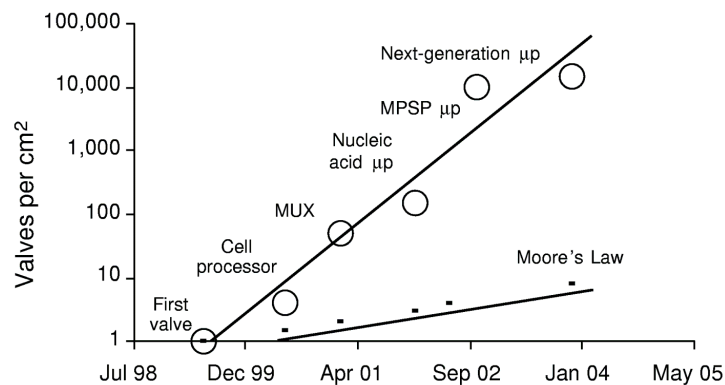


Abbildung 7.2. Übertragung des Moorschen Gesetzes auf die Mikrofluidik am Beispiel der Ventildichte des in Abschnitt 7.2.1 beschriebenen Ansatzes. Basisbauteil ist ein Ventil aus dem sich viele andere Teile aufbauen lassen. Die Verdoppelung der Bauteildichte ist verglichen mit den Transistoren vier mal schneller. Allerdings wird die Kurve in naher Zukunft in Sättigung gehen, da die auf elastischem PDMS basierende Kanalbauweise an ihre Grenzen stößt. Abb. aus [118].

beheben beide Probleme. Die benötigte Materialmenge liegt im Nanoliterbereich und die Gravitation wird bei weitem durch viskose Kräfte kompensiert (vgl. Abschnitt 7.3). Es entsteht eine gut definierte Grenzfläche.

Abb. 7.1 C) macht einen weiteren Vorteil der Mikrofluidikchips deutlich. Es ist möglich viele Experimente, z.B. mit unterschiedlichen Mischverhältnissen, parallel durchzuführen. Auf dem Chip sind 144 Reaktionskammerpaare vorhanden.

Mikrofluidikchips und integrierte Schaltkreise: Ein Vergleich mit der frühen Computerentwicklung

Der Entwicklungsstand heutiger 'Lab on the Chip' lässt sich mit den frühen Computern vergleichen. Die Computerentwicklung begann mit einfachen Speicherlochkarten, die teilweise noch manuell bedient wurden. Es folgten komplett automatisierte, elektronische, auf Röhren basierende Maschinen, die allerdings noch ganze Räume ausfüllten. Der Siegeszug der Computer begann mit der Einführung auf Halbleitern basierender integrierter Schaltungen. Dabei war die Möglichkeit entscheidend die Schaltungen extrem zu verkleinern und gleichzeitig die Komplexität stark zu erhöhen.

Das Computerbeispiel lässt sich auf die Biotechnologie übertragen [118]. Auf dem Gebiet werden viele Laborprozesse inzwischen stark automatisiert, die Art der Automatisierung gleicht dabei der Röhrenepoche bei den Computern. Ganze Räume sind mit Maschinen gefüllt, die Flüssigkeiten auf verschiedene Arten manipulieren. Ein Ziel der Mikrofluidik ist, solche Prozesse in einer Art zu automatisieren, die mit der Halbleiterelektronik vergleichbar ist. Gleichzeitig besteht die Hoffnung, dass sich durch die Miniaturisierung neue Anwendungen und Möglichkeiten in der Biotechnologie auftun [119]. Mikrofluidiksysteme bieten heute noch nicht die Möglichkeiten automatisierter Laborroboter, allerdings nimmt die Anzahl der Mikrofluidikbauteile pro cm^2 und damit auch die

Komplexität der Bauteile stetig zu. Es lässt sich ein Analogon zum Moorschen Gesetz aus der Computertechnik für Mikrofluidikbauteile formulieren (Abb. 7.2).

Im Gegensatz zu den auf Transistoren basierenden Computern ändert sich die grundlegende Physik in der Mikrofluidik schneller, wenn die Bauteile minimiert werden. Trotz Jahrzehnten Entwicklung und Minimierung ist in der Computertechnik das Limit noch nicht erreicht, bei dem die Transistoren nicht mehr klassisch sondern quantenmechanisch beschrieben werden müssen. Einzelelektronentransistoren sind zwar entwickelt, existieren aber bisher nur im Labor. In der Mikrofluidik werden dagegen schnell Skalen erreicht, auf denen der Transport durch die viskose Reibung dominiert ist (vgl. Abschnitt 7.3). Die auf makroskopischen Skalen dominante Trägheit spielt dagegen keine Rolle mehr. Da die Trägheit für viele Instabilitäten und auch für Wirbel verantwortlich ist, ändern sich somit die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.

7.2 Stand der Forschung: Realisierung von Mikrofluidikbauteilen

Aus technologischer Sicht existieren bei der Realisierung von Mikrofluidikbauteilen, wie Pumpen und Mischern, zwei Probleme. Einerseits ist die Produktion selbst eine Herausforderung, da die Längenskalen sehr klein sind. Andererseits stellt der Antrieb der Bauteile ein Problem dar. Hier wird es nötig, Energie in geeigneter Form von der Makroskala auf die mikroskopischen Bauteile zu übertragen. Außerdem ist ein Hauptziel der Mikrofluidik die Realisierung massiv paralleler Bauteile zur Maximierung des Durchsatzes. Dadurch werden beide Probleme noch verkompliziert.

Es gibt verschiedene Ansätze um Pumpen, Ventile und Mixer für Mikrofluidikchips zu realisieren. Der Ansatz von Steven Quake arbeitet mittels von außen an das Kanalnetzwerk angelegtem Luftdruck [120, 121]. David Marr nutzt Kolloide deren Durchmesser in der Größenordnung der Kanalhöhe liegt. Durch geschickte Manipulation mehrerer Partikel mit optischen Pinzetten lassen sich die genannten Bauteile verwirklichen [122, 123]. Beide Methoden werden in den nächsten Unterabschnitten erläutert.

Als weitere Möglichkeiten für die Manipulation von Flüssigkeiten und Partikeln sind elektrische Felder (Übersichtsartikel [124]) sowie das Ausnutzen der Kapillarität [125] zu nennen. Diese Methoden sollen hier nicht detailliert vorgestellt werden.

7.2.1 Realisierung mittels pneumatischer Ventile

Die Methode von Steven Quake nutzt spezielle Eigenschaften des Materials aus, in das die Kanäle eingearbeitet sind (vgl. Kap. 7.4). PDMS ist elastisch, außerdem besteht die Möglichkeit mehrere Schichten aufeinander zu kleben. Somit werden übereinander liegende, sich kreuzende Kanalnetzwerke möglich. Quake et al. [121] nutzen zwei übereinander liegende Netzwerke zur Bauteilkonstruktion. Im unteren Netzwerk befindet sich die Flüssigkeit, die manipuliert werden soll. An die oberen Kanäle wird ein externer Luftdruck angelegt, dadurch können aufgrund des elastischen Materials die unteren Kanäle zusammengedrückt und geschlossen werden. Zwei einzelne sich kreuzende Kanäle bilden ein Ventil, das den Kanal schließt, wenn externer Druck anliegt. Aus dem Ventil lassen sich alle weiteren Bauteile aufbauen.

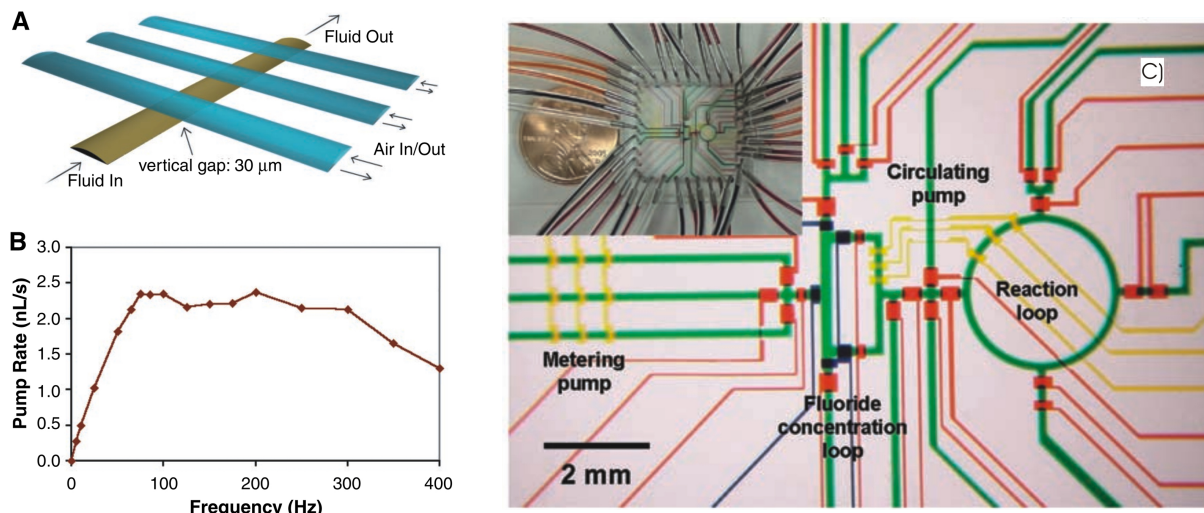


Abbildung 7.3. A) Realisierung einer peristaltischen Pumpe mit der Quake-Methode. An die drei oberen Kanäle wird nach einem bestimmten Muster externer Druck angelegt, dadurch entsteht im unteren Kanal ein Fluss. B) Pumprate als Funktion der Frequenz, mit der die periodischen Druckänderungen erfolgen. C) Beispiel für ein einfaches 'Lab on the Chip'. Die Kanäle sind zur Verdeutlichung mit farbiger Flüssigkeit gefüllt. Das untere Netzwerk, in dem die eigentliche Reaktion stattfindet, ist grün markiert. Pumpen sind gelb und Ventile rot eingefärbt. Auf dem Chip ist auch eine Mischkammer integriert (Reaction loop). Zum Mischen werden die Zuleitungen durch die Ventile geschlossen und die Flüssigkeit solange im Kreis gepumpt, bis sie durch Diffusion durchmischt ist. Einschub: Der komplette Chip mit allen Anschlüssen im Größenvergleich mit einer Münze (Durchmesser 18.9 mm). Bilder aus [120, 121].

Abb. 7.3 A) zeigt eine mit dieser Methode gebaute Pumpe. An die drei oberen Kanäle wird nach folgendem Schema ein externer Luftdruck angelegt (0 bedeutet kein Druck): 101, 100, 110, 010, 011, 001. Periodisches Wiederholen der Druckänderungen realisiert eine peristaltische Pumpe. Typische Kanäle haben eine Breite von $100 \mu\text{m}$ und eine Höhe von $10 \mu\text{m}$. In Abb. 7.3 B) ist die Pumprate als Funktion der Frequenz, mit der die Druckänderungen erfolgen, abgebildet. Die Pumprate steigt nahezu linear bei kleinen Frequenzen, zeigt dann ein Plateau und fällt schließlich mit zunehmender Frequenz ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der mit Flüssigkeit gefüllte Kanal einige *ms* braucht um sich ganz zu verschließen oder zu öffnen. Mit zunehmender Frequenz kann die Kanaldeformierung der externen Frequenz nicht mehr folgen, was schließlich zu einem Abfall der Pumpeffizienz führt. Es erfolgt kein vollständiges Öffnen und Schließen der Kanäle mehr. Die Effektivität hängt vom externen Druck (hier 50 kPa) und vom Volumen, welches sich unter dem Kanal, an den Druck angelegt wird, befindet (hier $100 \times 100 \times 10 \mu\text{m}^3$), ab. [126] gibt einen Überblick, wie sich die Effizienz peristaltischer Pumpen in der Mikrofluidik erhöhen lässt.

Es existieren auch schon komplette Mikrofluidikchips (Abb. 7.3 C)) mit denen sich einfache Syntheseprozesse durchführen lassen [120]. Ort der chemischen Reaktion ist die Mischkammer, ein kreisförmiger Kanal, in dem die Komponenten im Kreis gepumpt werden. Die Komponenten werden als getrennte Phasen in die Mischkammer gegeben. An-

schließend werden die Zugangsventile geschlossen und die Flüssigkeit im Kreis gepumpt. Da die Strömung laminar ist, bilden die einzelnen Phasen im Kanal langgezogene parabolische Strömungsprofile (Poiseuille Fluss). Dadurch wird die Oberfläche zwischen den Komponenten extrem vergrößert und die diffusive Durchmischung stark beschleunigt (vgl. Abschnitt 7.3 und [127]).

Dieser, auf äußerem Druck auf PDMS basierende, Ansatz hat sich momentan als Standard durchgesetzt. Der Einschub in Abb. 7.3 C) zeigt den kompletten Chip. Die Anzahl der Kontrollkanäle ist schon für diesen einfachen Chip recht groß, ein Nachteil, falls der Chip deutlich mehr können muss, als wenige Flüssigkeiten zu mischen. Das PDMS bietet zwar viele Vorteile, wie z.B. optische Transparenz und sehr schnelle und günstige Reproduktion ganzer Chips [128], allerdings besitzt es auch zwei große Nachteile. Einerseits ist PDMS ein Polymer, das sich bei Kontakt mit vielen Chemikalien löst und somit nur für bestimmte chemische Reaktionen geeignet ist. Andererseits ist PDMS ein elastisches Material, es bietet nur eine begrenzte Festigkeit, wenn z.B. der Druck in den Ansteuerungskanälen erhöht wird. Aufgrund der Festigkeit gibt es auch einen minimalen Kanalabstand, ab dem die Kanäle zerstört werden bzw. aufgrund ihrer Verformung unerwünscht miteinander wechselwirken. Die bisher mit diesem Ansatz erreichten Bauteildichten sind in Abb. 7.2 dargestellt. Es ist zu erwarten, dass die Kurve bei etwa 100000 Bauteilen pro cm^2 in Sättigung geht. Diese Dichte entspricht einem Bauteilabstand von etwa $100 \mu m$. Bei diesen Dichten stellt auch die Integration der Kontrollkanäle ein Problem dar. Außerdem braucht jeder unabhängige Kontrollkanal eine individuelle Druckregulierung von außen. Diese ist im Allgemeinen computergesteuert. Der Ansatz erlaubt zwar recht kleine Bauteile, das zum Betrieb nötige Zubehör kann allerdings schnell ein ganzes Labor ausfüllen. Es ist prinzipiell nicht möglich, die Druckkontrollenheiten mit auf den Chip zu integrieren.

7.2.2 Realisierung mittels Kolloiden und optischen Pinzetten

David Marr realisiert Pumpen und Ventile mittels durch optische Pinzetten bewegter Kolloide [122]. Es wurde eine Zahnradpumpe und eine peristaltische Pumpe realisiert (Abb. 7.4 A) und B)). Liu et al. [129] haben zu beiden Pumpentypen ein theoretisches Modell aufgestellt und Simulationen durchgeführt.

Mit einer Kette von Kolloiden (Abb. 7.4 C)) lässt sich ein 'Check-Valve' realisieren. Dieses Bauteil ist das Mikrofluidikäquivalent zur Diode in der Elektrotechnik. Es erlaubt Partikel- bzw. Flüssigkeitsfluss nur in eine Richtung. In der Mikrofluidik wird es zum Gleichrichten von Flüssigkeitsströmen und als Flussensor verwendet. Die Kolloidkette besteht aus verschiedenen großen Partikeln. Sie muss umständlich in einer separaten chemischen Reaktion verklebt werden [123]. Die Kette wird im Kanal am Platz gehalten, indem das große Partikel mit der Pinzette festgehalten wird.

Abb. 7.4 D) zeigt ein mit der Kolloidkette realisiertes Ventil. Die Kette wird mit der Pinzette festgehalten und geschaltet.

Verglichen mit dem auf pneumatischen Ventilen basierenden Ansatz hat die Methode einige Vorteile. Sie ist nicht an das elastische PDMS gebunden. Es kann jedes optisch transparente Material verwendet werden. Somit ist es leichter, ein gegen die verwendeten Chemikalien resistentes Material zu finden. Allerdings können nur Flüssigkeiten verwendet werden, die das Laserlicht nicht absorbieren. Die Dichte, mit der die einzelnen Teile

in Mikrofluidikchips integriert werden können, ist wesentlich höher. Jedes individuelle Bauteil hat hier Abmessungen von etwa 20 bis 40 μm . Die untere Grenze ist prinzipiell durch die minimale Partikelgröße, die sich noch mit der optischen Pinzette fangen lässt, gegeben (Beugungslimit des Laserfokus). Die maximale Zahl der einzelnen Bauteile ist durch die Anzahl der Partikel gegeben, die sich simultan manipulieren lassen. Marr et al. verwenden zur Steuerung des Lasers einen Piezospiegel, d.h. der Strahl springt ähnlich wie bei einem AOD (vgl. Kapitel 4.1.3) schnell zwischen den einzelnen Fallenpositionen hin und her. Mit dieser Technik lassen sich schätzungsweise etwa zehn Bauteile simultan verwirklichen. Auch bei diesem Ansatz lässt sich die Kontroll- und Ansteuerungseinheit, der Laser, prinzipiell nicht auf dem Chip integrieren. Außerdem müssen größere bewegliche Bauteile, wie z.B. die Ketten bei den Ventilen, erst aufwendig gebaut werden.

7.3 Hydrodynamik auf kleinen Längenskalen

Das Geschwindigkeitsfeld einer Newtonschen Flüssigkeit lässt sich durch die Navier-Stokes Gleichungen beschreiben. Die Scherspannung τ einer Newtonschen Flüssigkeit ist proportional zur Schergeschwindigkeit v parallel zur Wand. Es gilt $\tau = \eta \frac{dv}{dy}$ mit der Ortskoordinate y normal zur Wand und der Viskosität η . Eine typische Newtonsche Flüssigkeit ist Wasser. Damit gilt in den hier beschriebenen Experimenten die Navier-Stokes Gleichung:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v} \right) = \nabla \overleftarrow{\sigma} + \mathbf{f} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \quad (7.1)$$

Links stehen Trägheitsterme, rechts Kraftdichten. Zusätzlich gilt Massenerhaltung:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (7.2)$$

Daraus folgt die Inkompressibilitätsbedingung für Flüssigkeiten wie Wasser mit nahezu konstanter Dichte: $\nabla \mathbf{v} = 0$. Der Spannungstensor $\overleftarrow{\sigma}$ besteht aus Normal- und Tangentialkomponenten. Eine typische Normalspannung ist der Druck p , eine isotrope Kraft pro Oberfläche. Viskose Spannungen $\sim \eta \nabla^2 \mathbf{v}$ enthalten beide Komponenten. Bei komplexen Flüssigkeiten mit komplizierter Mikrostruktur, wie z.B. Polymeren, gibt es weitere Beiträge zum Spannungstensor. \mathbf{f} repräsentiert zusätzliche, durch äußere Einflüsse hervorgerufene Kraftdichten. In der Mikrofluidik existieren viele physikalische Phänomene, die teilweise miteinander konkurrieren und charakteristisch mit den Abmessungen des Bauteils skalieren. Welches Phänomen für ein gegebenes Bauteil wichtig ist, lässt sich mittels einiger dimensionsloser Kennzahlen abschätzen.

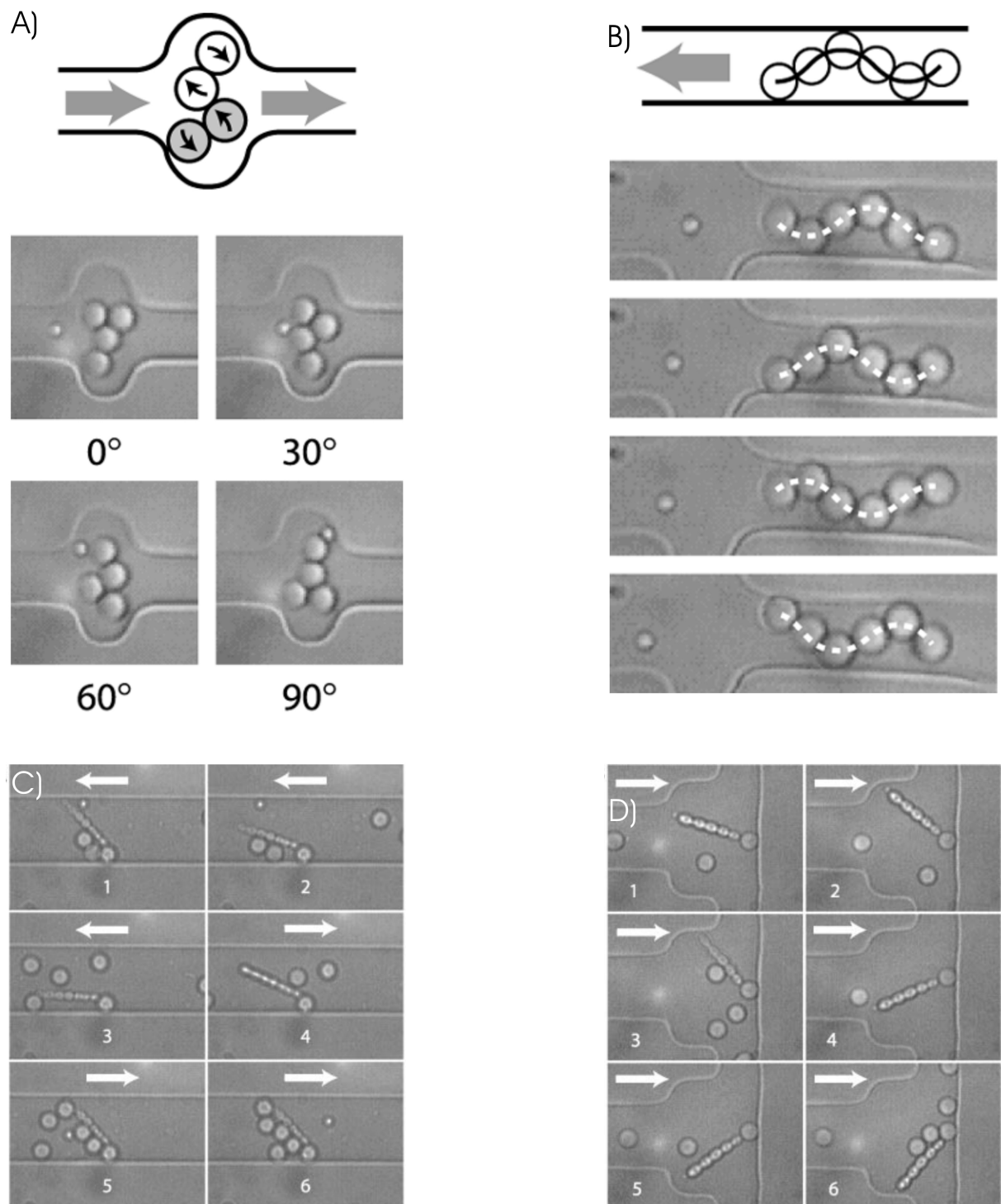


Abbildung 7.4. A) Aus Kolloiden bestehende Zahnradpumpe. Die Partikel werden mittels optischer Pinzetten zu zwei Dimeren geformt, die rotiert werden. B) Die Partikel werden mit Hilfe der optischen Pinzetten wellenförmig bewegt. Dadurch entsteht eine peristaltische Pumpe. C) Ein mit einer Kette aus Kolloiden realisiertes 'Check-Valve'. Partikeltransport ist nur nach links erlaubt. Die Kette sperrt den Kanal für Partikel falls Fluss nach rechts anliegt. (weiße Pfeile = Flussrichtung) D) Ein mit einer Kette aus Kolloiden realisiertes Ventil. Die großen Partikel haben einen Durchmesser von $3 \mu\text{m}$. Aus [122].

Die wohl bekannteste Kennzahl ist die Reynoldszahl Re . Sie ist als

$$\frac{f_T}{f_V} = \frac{\rho v L}{\eta} \equiv Re \quad (7.3)$$

definiert und beschreibt das Verhältnis von Trägheits- zu viskosen Kräften. Die viskose Kraftdichte f_V ist auf Gradienten in der viskosen Spannung zurückzuführen. Sie skaliert mit $f_V \sim \frac{\eta v}{L^2}$ mit der Geschwindigkeit v und der charakteristischen Länge L . Die durch Trägheit hervorgerufene Kraftdichte skaliert mit $f_T = \frac{\rho v^2}{L}$. Eine Flüssigkeit, die durch einen Kanal der Breite b fließt, der plötzlich um 90 Grad abknickt, gibt ein anschauliches Beispiel. Während der Zeit $\tau \sim \frac{b}{v}$, die ein Flüssigkeitselement braucht um durch die Krümmung zu fließen, verliert es an Impulsdichte ρv . Diese wird in eine zentrifugale Trägheitskraftdichte $f_T = \frac{\rho v}{\tau} = \frac{\rho v^2}{b}$ umgewandelt. Dieser Trägheitskraftdichte wirkt die viskose Kraftdichte entgegen, die versucht die laminare Strömung durch die Krümmung aufrecht zu erhalten. Mit der Viskosität und der Dichte von Wasser, der Kanalbreite $b = 10 \mu\text{m}$ als charakteristischer Länge und der Geschwindigkeit $v = 1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ folgt $Re \sim 10^{-5}$, d.h. die Strömung durch die Krümmung bleibt auf diesen Skalen laminar. In den weiter unten vorgestellten Experimenten liegt Re im selben Größenbereich, da Geschwindigkeiten und Längenskalen der Bauteile dem Beispiel entsprechen.

Damit reduziert sich Gleichung 7.1, man kann den Trägheitsterm vernachlässigen:

$$-\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} = 0. \quad (7.4)$$

Die Zeit geht nicht mehr explizit in die Bewegungsgleichung ein. Die Lösungen sind deterministisch und zeitumkehrbar. Der zweite Punkt stellt Bedingungen an die Geometrie der Bauteile. Um Fluss mit einer kontinuierlich laufenden Pumpe, deren Bewegung sich periodisch wiederholt, zu erzeugen, muss die Kanalgeometrie asymmetrisch sein. Die Zeitumkehrbarkeit betrifft z.B. auch einige Bakterienarten. Um ein gerichtetes Schwimmen zu ermöglichen hat die Evolution Bakterien mit chiralem Flagellum hervorgebracht [130, 131].

Eine weitere Kennzahl betrifft Art und Geschwindigkeit, mit der sich Flüssigkeiten in der Mikrofluidik vermischen. Als einfaches Beispiel kann man ein T-Stück betrachten, in dem zwei Flüssigkeiten zusammengeführt werden und sich beim anschließenden gemeinsamen Weiterfließen diffusiv mischen. Die Peclet-Zahl drückt die relative Wichtigkeit von Konvektion und Diffusion aus. Eine einfache Abschätzung ergibt als Zeit, die beispielsweise Partikel brauchen um über die Kanalbreite b zu diffundieren, $\tau_D \sim \frac{b^2}{D}$ mit dem Diffusionskoeffizienten D . Während dieser Zeit fließt das Flüssigkeitselement die Strecke $Z \sim \frac{vb^2}{D}$ entlang des Kanals. Die Peclet-Zahl ist als

$$\frac{Z}{b} \sim \frac{vb}{D} \equiv Pe \quad (7.5)$$

definiert. In diesem einfachen Beispiel steigt die Länge, die die Flüssigkeit fließen muss um sich vollständig zu durchmischen, linear mit der Kanalbreite. Bei einer typischen Fließgeschwindigkeit von $v = 1 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$ und einer Kanalbreite von $b = 10 \mu\text{m}$ folgt für die in den späteren Experimenten verwendeten Tracerpartikel mit $1,6 \mu\text{m}$ Durchmesser ($D = 0,27 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}$) $Pe \sim 37$. Bis bei diesen Verhältnis eine homogene Tracerverteilung durch Diffusion

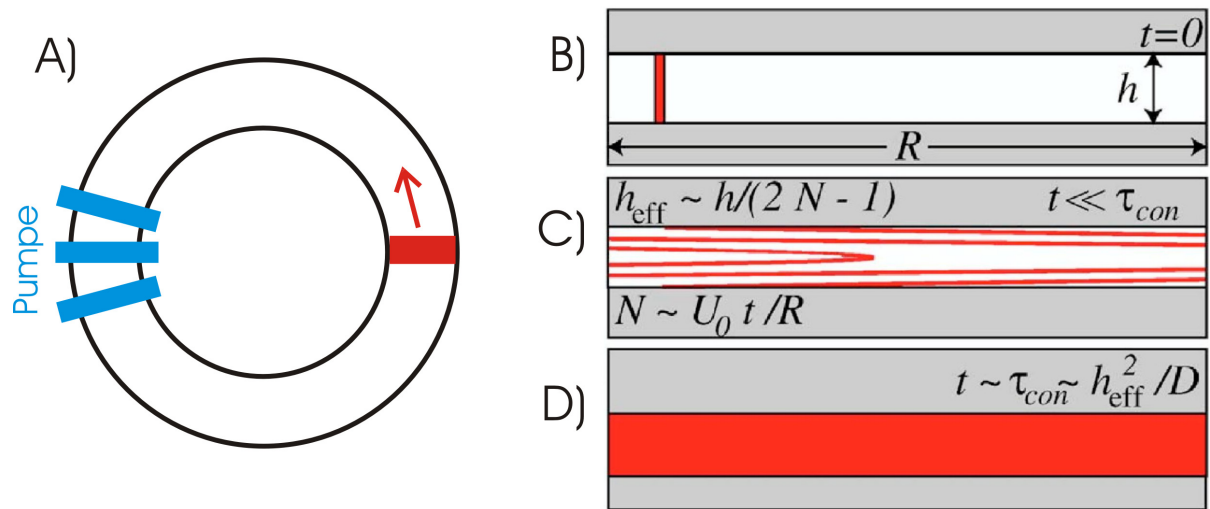


Abbildung 7.5. A) Schematische Zeichnung des Funktionsprinzips des kreisförmigen Mischers aus Abb. 7.3. B) bis D) Durchmischung eines mit rotem Farbstoff angereicherten Flüssigkeitsvolumens nach verschiedenen Zeiten bei eingeschalteter Pumpe. B) zeigt den Ausgangszustand. C) Durch das Pumpen entlang des Kreises entsteht ein parabolisches Flussprofil. Die Farbstoffverteilung nimmt das parabolische Profil an. Die Grenzfläche zwischen der Phase mit und ohne Farbstoff wird stark vergrößert. Im Extremfall schnellen Pumpens und langsamer Farbstoffdiffusion kann sich das parabolische Profil mehrmals um den Kreis ziehen. Die effektive Distanz h_{eff} , die der Farbstoff in dieser Situation durch Diffusion zurücklegen muss um eine homogene Phase (D)) zu erreichen, ist stark verringert. Abb. aus [13]

über den ganzen Kanal erreicht ist, muss die Flüssigkeit mehrere hundert Mikrometer fließen. Die später vorgestellten Pumpen und Ventile haben eine typische Größe von 20 bis 40 μm (inkl. der nötigen Kanalstrukturen) und lassen sich problemlos weiter verkleinern. Ein zusätzlicher aktiver Mischmechanismus ist deswegen wünschenswert. Eine potentielle Anwendung von Mikrofluidikchips sind chemische Reaktionen. Hier ist ein effektiver Mischmechanismus besonders wichtig. Meist soll die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die Rate begrenzt werden, mit der sich die verschiedenen Stoffe mischen, sondern durch die Reaktionskinetik selbst.

Letztlich basiert Mischen, egal ob in turbulenter oder laminarer Strömung, immer auf Diffusion. Der Mischvorgang lässt sich lediglich beschleunigen, indem die durch Diffusion zu vermischende Flüssigkeitsmenge minimiert wird. Die Verhältnisse sind in Abb. 7.5 anschaulich am Beispiel des Mischers aus Kapitel 7.2.1 erläutert. h_{eff} ist die Breite des Flüssigkeitsstreifens, die durch Diffusion durchgemischt werden muss. Sie wird in der Literatur als 'striation length' (Streifenlänge/-breite) bezeichnet. Physikalisch gesehen wird der Mischvorgang beschleunigt, indem diese Länge minimiert wird.

Zwei weitere Zahlen beschreiben den Einfluss der Schwerkraft auf den Mischprozess zweier Flüssigkeiten. Ausgangspunkt ist die Situation in Abb. 7.6 A). Zwei Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte bilden eine Grenzfläche. Die Situation ist instabil, die Schwerkraft drückt die dichtere Flüssigkeit unter die leichtere. Abhängig von den Kanaldimensionen und den Flüssigkeitseigenschaften kann eine rein diffusive Vermischung stattfinden (Abb.

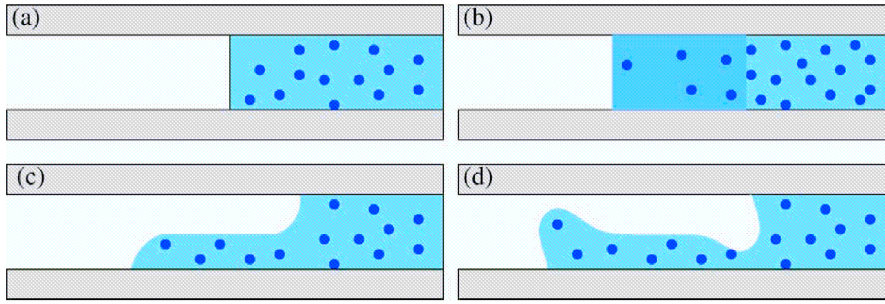


Abbildung 7.6. Vermischungsprozess zweier Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte. A) Ausgangssituation, die blaue Flüssigkeit hat eine höhere Dichte. B) Rein diffusiver Mischprozess, die Schwerkraft spielt keine Rolle ($Ra \ll 1$). C) Die schwere Flüssigkeit kriecht unter die Leichte. Gleichzeitig findet diffusive Durchmischung statt ($Ra \gg 1$ und $Gr \ll 1$). D) Vermischung für $Ra \gg 1$ und $Gr \gg 1$. Diffusion spielt hier nur eine untergeordnete Rolle. Abb. aus [13]

7.6 B)), aber die Schwerkraft kann auch einen großen Einfluss haben (Abb. 7.6 C), D)). Angenommen, die rechte Kanalhälfte enthält schwere Moleküle (blau) der Konzentration c . Es folgt für den Dichtegradienten $\Delta\rho = \rho_0\Delta c$, mit der Dichte ρ_0 der klaren Flüssigkeit. Um eine Abschätzung zu erhalten nimmt man ein quasistatisches Gleichgewicht zwischen viskosen ($f_v = \frac{\eta v_G}{h^2}$) und durch Gravitation ($f_G = \rho_0\Delta cgh^2$) hervorgerufenen Kräften an (mit Kanalhöhe h und Erdbeschleunigung g). Daraus lässt sich die durch Gravitation hervorgerufene Geschwindigkeit abschätzen: $v_G = \frac{\rho_0\Delta cgh^2}{\eta}$. Es folgt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Fluss, die Rayleighzahl:

$$\frac{v_G h}{D} \sim \frac{\rho_0 \Delta c g h^3}{\eta D} \equiv Ra \quad (7.6)$$

Für $Ra \ll 1$ ist die Vermischung rein diffusiv (vgl. Abb. 7.6 B)). Für $Ra \gg 1$ tritt Fall C) bzw. D) auf. In D) führt die Trägheit zu einer Verformung der ineinandergreifenden Flüssigkeitssäulen. Der Effekt führt auf der Makroskala zu Verwirbelungen. Damit dieser Fall eintritt, müssen die durch Trägheit hervorgerufenen Kräfte (f_T) die viskosen Kräfte (f_V) überwiegen. Das Verhältnis wird durch die Grashofzahl beschrieben

$$\frac{f_T}{f_V} \sim \frac{\rho_0 v_G h}{\eta} \sim \frac{\Delta c \rho_0^2 g h^3}{\eta^2} \equiv Gr. \quad (7.7)$$

In den später vorgestellten Experimenten ist Ra und $Gr \ll 1$, da $h^3 \sim 10^{-18}$ ist.

Die gerade besprochenen Eigenschaften gelten in dieser Form nur für mischbare Flüssigkeiten bei denen Oberflächenspannungen keine Rolle spielen. Es gibt noch einige andere Kennzahlen, die jedoch für diese Arbeit nicht von Relevanz sind. [13, 132] gibt einen detaillierten Überblick mit experimentellen Beispielen.

7.4 Die Messzellen

Wie in den vorangegangenen Abschnitten schon mehrfach erwähnt wurde, braucht man für die Mikrofluidik Messzellen mit integrierten Kanalnetzwerken. Die in den hier vorgestellten Experimenten verwendeten Zellen haben einen Boden aus Glas, auf den das aus PDMS bestehende Oberteil geklebt wird. In das PDMS sind mittels 'Soft Lithography' Kanalstrukturen eingearbeitet. [16, 17, 133] gibt einen Überblick, wie sich PDMS bearbeiten lässt, inkl. der chemischen Eigenschaften. Neben 'Soft Lithography' gibt es noch einige andere Techniken Kanäle in PDMS herzustellen. Sie sind teilweise viel leistungsfähiger, aber auch langsamer und wesentlich teurer. Es gibt auch Methoden echte dreidimensionale Kanalnetzwerke herzustellen [16].

7.4.1 Herstellung mittels Soft Lithography

Kern der 'Soft Lithography' ist es einen Master herzustellen, der ein positives Relief der Kanalstrukturen darstellt. Das PDMS wird dann auf den Master gegossen und getrocknet, so dass nach dem Ablösen Kanäle an der PDMS Unterseite vorhanden sind.

Der Master wird lithographisch hergestellt, d.h. man braucht eine Belichtungsmaske als Ausgangspunkt. Dazu werden mit dem CAD-Programm (Computer Aided Design) AutoCAD die gewünschten Kanalstrukturen maßstabsgetreu gezeichnet. Die Strukturen werden dann mittels Elektronenstrahlolithographie in eine Chromschicht geschrieben, die auf ein Stück Quarzglas aufgedampft ist (Extern bei der Firma mlc-jena bestellt). Die Teile, von denen das Chrom entfernt wird, entsprechen später Wasser in der fertigen Messzelle (Abb. 7.7). Sie sind für das zur Belichtung verwendete UV Licht transparent. Der Master besteht aus einem 4 Zoll Siliziumwafer (Firma ChrysTec). Der Wafer wird mit einem Spincoater in Rotation versetzt, dann wird Photolack (Su8-2005 bzw. 2050, [134]) auf den rotierenden Wafer gegeben. Die Rotationsfrequenz legt die Dicke der Lackschicht fest, diese entspricht der späteren Höhe der Kanäle. Anschließend wird der Wafer auf einer Heizplatte bei etwa 100 Grad für 20 *min* gebacken. Dabei verdampft das Lösungsmittel aus dem Lack, er härtet aus. Dann erfolgt die Belichtung unter einer starken UV Lichtquelle (Eine Lampe der Firma Blackray, 100 Watt). Dazu wird die Maske auf den Wafer gelegt, die Belichtungsdauer hängt von der Dicke des Photolacks ab [134] (Abb. 7.8). Nach dem Belichten wird der Wafer nochmal für 20 min bei 100 Grad gebacken. Dabei polymerisiert der Teil des Photolacks, der belichtet wurde. Der unbelichtete Teil löst sich später in der Entwicklerflüssigkeit (mr-Dev600 von MicroChem). Das Resultat ist der fertige Master mit einem positiven Relief der Kanalstruktur auf der Oberseite (Abb. 7.9).

Der Master wird nun für das Übergießen mit PDMS vorbereitet. Dazu werden zwei Alustifte neben die eigentliche Struktur geklebt und mit Klebstoff eine Verbindung zur Struktur gezogen. Auf die Stifte wird dann ein Stück Silikonschlauch gesteckt. Das PDMS verbindet sich beim Aushärten irreversibel mit dem Schlauch, so dass Zuleitungen entstehen. Zum Aushärten kommt das PDMS für eine Stunde bei 100 Grad in einen Ofen. Anschließend folgen nochmal etwa vier Stunden bei 60 Grad. Nach dem Auskühlen wird ein Stück PDMS mit der Struktur in der Mitte heraus geschnitten und vom Master abgezogen (Abb. 7.10). Dieses Stück kommt zusammen mit einem Glasstück unter Sauerstoffatmosphäre für einige Minuten in einen Plasmacleaner der starke UV Strahlung erzeugt. Die dadurch hervorgerufene Oxidation produziert Silanolgruppen auf der PDMS-Oberfläche



Abbildung 7.7. Schematische Zeichnung einer Belichtungsmaske. Weiße Teile sind transparent für UV Licht (Aufsicht).

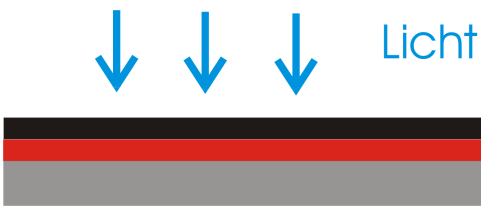


Abbildung 7.8. Anordnung für die Belichtung des Masters. Auf den Master (dunkelgrau) ist eine dünne Schicht Photolack (rot) aufgebracht. Darauf liegt die Maske (Seitenansicht).



Abbildung 7.9. Nach wenigen Minuten Belichten und anschließendem Entwickeln erhält man einen Siliziumwafer mit einem positiven Abdruck der Kanalstrukturen. Dies ist der fertige Master.



Abbildung 7.10. Aushärten von PDMS über dem Master ergibt ein Stück PDMS mit den Kanalstrukturen auf der Unterseite. Dies ist das Zellenoberteil. Teile, die auf der Maske transparent für UV sind, entsprechen Wasser in der fertigen Messzelle.

und OH^- -Gruppen auf der Glasoberfläche. Diese polaren Oberflächengruppen bilden starke kovalente Bindungen, wenn man sie nach der Plasmabehandlung zusammenbringt. Glas und PDMS verkleben irreversibel. PDMS kann mit dieser Methode mit PDMS, Glas, Silizium, Polyethylen und einigen anderen Kunststoffen verklebt werden [16].

Die Schritte sind in Abb. 7.11 an echten Bauteilen demonstriert. Die Bestrahlung mit UV Licht macht die Oberflächen von Glas und PDMS hydrophil. Deswegen wird die benötigte Partikelsuspension direkt nach dem Verkleben in einen der Zuleitungsstutzen gegeben. Aufgrund der Benetzungseigenschaften wird die Suspension in das komplette Kanalnetzwerk gesaugt. Es entstehen keine Luftblasen. Nach dem Befüllen werden die Zuleitungsstutzen mit Epoxidharz verklebt. Damit wird ein Verdampfen der Suspension verhindert. Verdampfende Flüssigkeit kann aufgrund der kleinen Kanalvolumina große Flüsse erzeugen, die Messungen unmöglich machen. Da PDMS nicht gasdicht ist, wird

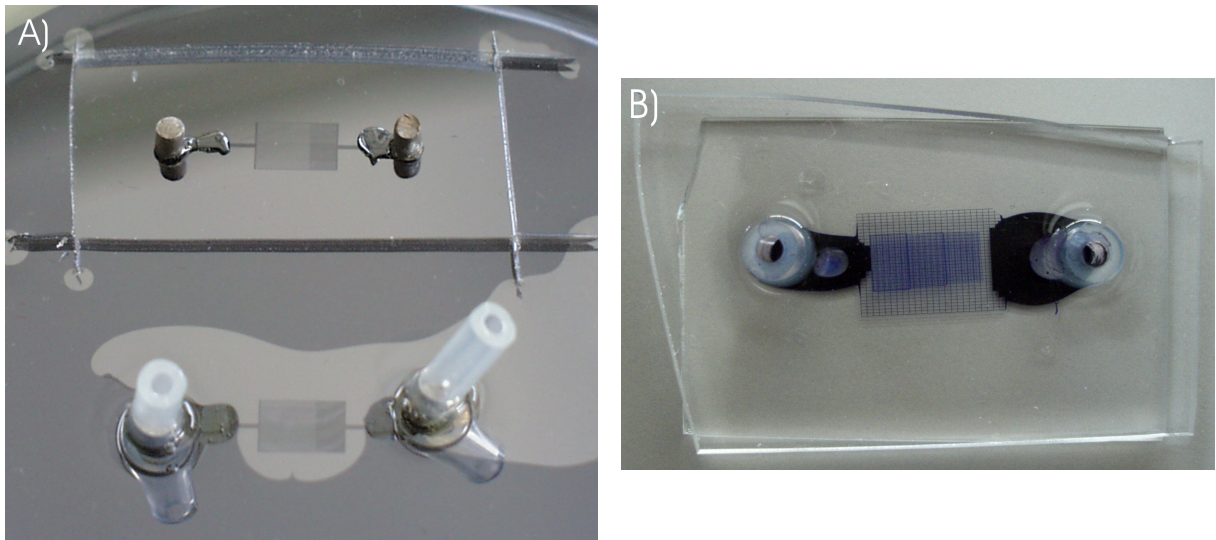


Abbildung 7.11. A) Oben: Die aus Photolack bestehende Kanalstruktur auf dem Wafer wird vor dem Übergießen mit PDMS mittels zweier Klebstoffbrücken mit den aufgeklebten Alustiften verbunden. Auf die Stifte werden Silikonschläuche gesteckt, die sich beim Aushärten mit dem PDMS verbinden. Das so entstehende PDMS-Stück (A) unten) wird ausgeschnitten und vom Master gezogen. B) Eine fertige Messzelle, zur Illustration mit blauem Farbstoff gefüllt. Zwei unterschiedliche Netzwerke sind deutlich zu erkennen (vgl. Abb. 7.12).

das Harz aus denselben Gründen auf alle PDMS Oberflächen gestrichen, die nicht optisch transparent sein müssen. Unter optimalen Bedingungen sind mit der beschriebenen Lithographiemethode Strukturen bis in den sub μm Bereich realisierbar. Für Strukturen im Bereich von einigen 10 nm (Nanofluidik) ist die Methode nicht geeignet. Techniken, die diesen Bereich zugänglich machen, werden in [135] erläutert.

7.4.2 Charakterisierung der Kanalstrukturen

Es können Hunderte von unterschiedlichen Geometrien auf einem Master realisiert werden (Abb. 7.12 A)). Das Bild zeigt Strukturen, wie sie für Pumpen verwendet wurden. Um die zwei Netzwerke unterschiedlicher Höhe zu realisieren, ist es nötig den kompletten Lithographieprozess zweimal hintereinander mit unterschiedlichen Photolacken auszuführen. Dies ist mit den Su8-Lacken problemlos möglich. In Abb. 7.12 B) ist eine fertige Messzelle mit einigen Partikeln abgebildet.

Zur Qualität des Lithographieprozesses ist anzumerken, dass die Strukturen, die in Abb. 7.12 auf dem Master und in der fertigen Zelle stark abgerundet aussehen, auf der Photomaske rechtwinklig gezeichnet sind. Entscheidend für die Qualität der Strukturen ist die Belichtung. Das Licht der verwendeten UV Lampe wird zwar durch einige Linsen und Blenden näherungsweise parallel gemacht, es gibt in unserem Belichtungsaufbau aber auch viel Streulicht, das die Struktur zusätzlich verfälscht.

Unter Reinraumbedingungen kann Su8 wesentlich mehr leisten (Abb. 7.13). Die Strukturen haben einen sauberen quadratischen Querschnitt und senkrechte Wände. Wie senkrecht die Wände der hier verwendeten Strukturen sind wurde nie genau untersucht. Es ist

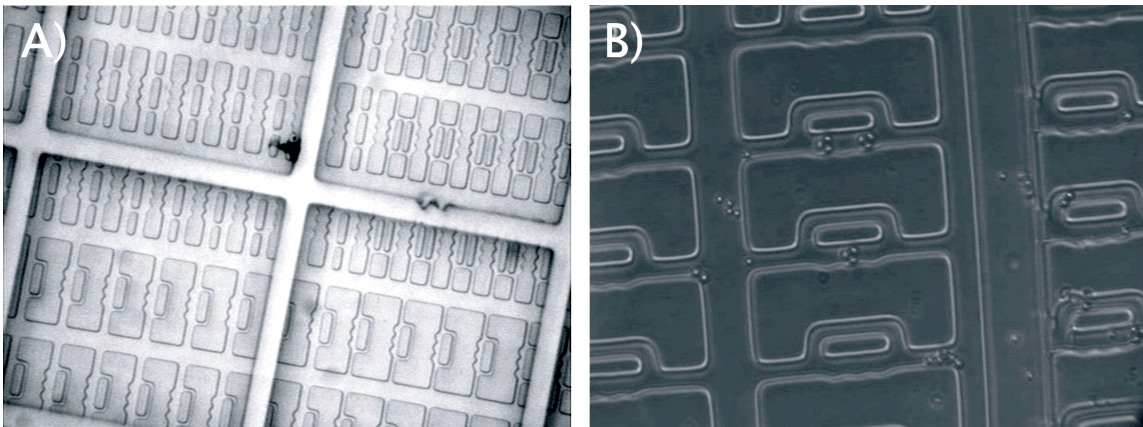


Abbildung 7.12. A) Mikroskopbild eines Masters. Es sind zwei Strukturgrößen erkennbar (vgl. Abb. 7.11). Die feinere ist die Struktur für die Pumpen. Minimale Breite ist hier $4 \mu\text{m}$, die Höhe $5 \mu\text{m}$. Die breitere Struktur ist ca. $60 \mu\text{m}$ hoch und $30 \mu\text{m}$ breit. Sie hilft beim Befüllen der Zelle und dient als Teilchenreservoir. B) Mikroskopbild einer Messzelle mit einigen Kolloiden.

jedoch zu vermuten, dass sich die Kanalbreite über die Höhe von lediglich ca. $5 \mu\text{m}$ nicht nennenswert ändert. Die erzeugten Strukturen sind für die vorgestellten Experimente bei weitem gut genug, es ist lediglich notwendig, den Abrundungseffekt beim Zeichnen der Photomaske zu berücksichtigen.

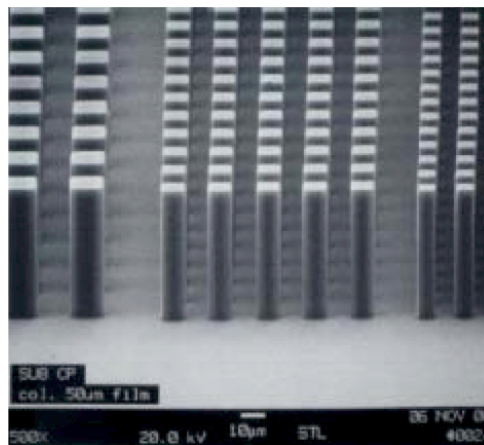


Abbildung 7.13. Anordnung von lithographisch erzeugten $50 \mu\text{m}$ hohen Türmen aus Su8 Photolack [134]. Der Querschnitt ist 5 , 10 und $20 \mu\text{m}$ im Quadrat.

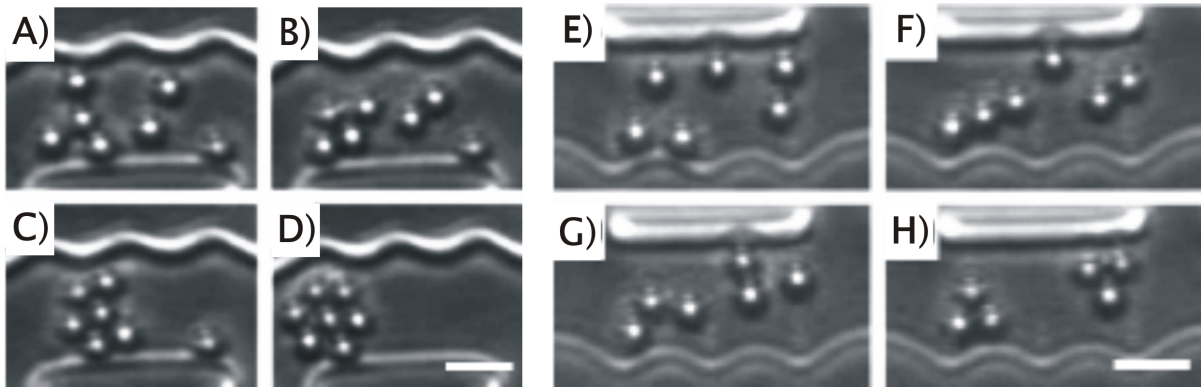


Abbildung 7.14. A) bis D) Selbstordnungsprozess sieben individueller Partikel zu einem hexagonalen Cluster. Die Partikel ziehen sich an, während der Cluster gleichzeitig anfängt zu rotieren. E) bis G) Selbstanordnung von sechs Partikeln zu zwei Dreierclustern. Während des Anordnungsprozesses wird zusätzlich das vertikale Feld angeschaltet. Durch die zusätzliche abstoßende Wechselwirkung entsteht das Clusterpaar (vgl. Videos [142]). Die weißen Balken entsprechen $10 \mu\text{m}$.

7.5 Ergebnisse

7.5.1 Selbstanordnung der Mikrofluidikbauteile

Selbstanordnungsprozesse sind in der Natur und in technologischen Anwendungen weit verbreitet [136, 137]. Beispiele sind das Gehirn, Kristalle, Proteine und auf technologischer Seite Quantum-Dots und künstliche Moleküle. Die technische Realisierung von Nano- oder Mikrobauteilen lässt sich prinzipiell in zwei Kategorien einteilen, den 'Bottom Up' [138, 139] und 'den Top Down' [140, 141] Ansatz. Bei Ersterem wird das Bauteil ausgehend von den kleinstmöglichen Bestandteilen, z.B. Molekülen oder Kolloiden aufgebaut. In diese Kategorie fallen die Selbstordnungsprozesse. 'Top Down' bedeutet, dass Mikrostrukturen durch Manipulationen auf der Makroskala realisiert werden. In diese Kategorie fallen z.B. alle Lithographieprozesse. Die beweglichen Teile der in dieser Arbeit realisierten Mikrofluidikbauteile werden durch einen Selbstordnungsprozess gebildet, somit stellen die Bauteile eine Mischung aus beiden Ansätzen dar.

Es werden superparamagnetische Kolloide zur Realisierung der Bauteile verwendet (Dynal Dynabeads M-450 Epoxy). Sie werden mittels eines externen rotierenden Magnetfeldes in Bewegung versetzt. Das Magnetfeld liegt dabei in der Partikelebene (vgl. Kapitel 4.3). Die Wechselwirkung schwankt im Laufe einer Rotationsperiode des Feldes periodisch zwischen Attraktion und Repulsion. Vergleich der Gleichungen 3.33 und 3.34 ergibt nach Mittelung über eine Rotationsperiode des Feldes eine Nettoattraktion zwischen den Partikeln. Diese Attraktion ist der physikalische Hintergrund des in Abb. 7.14 gezeigten Selbstordnungsprozesses. Wie in Kapitel 3.3.2 erklärt wird, sind die resultierenden Partikelcluster aufgrund der Wände immer kompakt. Für die attraktive Kraft gilt $F_{Attr} = -\nabla V(r)$ mit dem Dipolpotential nach Gl 3.31. Das Ergebnis des Selbstordnungsprozesses ist manipulierbar (Abb. 7.14 E) bis H)). Um aus den sechs einzelnen Partikeln zwei Dreiercluster zu erhalten, wird etwa ab Bild G) die Repulsion zwischen

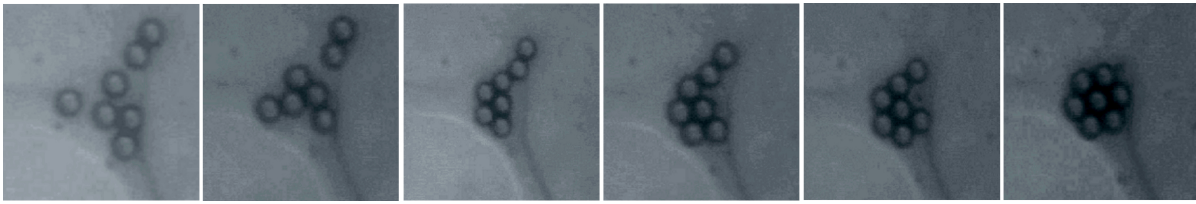


Abbildung 7.15. Selbstanordnungsprozess der Pumpe-Ventil Struktur (vgl. Abschnitt 7.5.3). Hier wird ein Vorteil der Methode deutlich: Die Bauteile lassen sich direkt an Ort und Stelle realisieren, die Zuleitungen können viel kleiner sein als der eigentliche Cluster.

den Partikeln zusätzlich zum rotierenden Feld eingeschaltet. Das Verhältnis der Magnetfelder wird so gewählt, dass insgesamt noch eine schwache Attraktion über kurze Distanzen vorhanden ist. Bei Clusterdistanzen wie in Bild H) findet jedoch keine magnetische Wechselwirkung zwischen den beiden Clustern mehr statt.

Für den Selbstordnungsprozess sind Hydrodynamikeffekte mit den Wänden und zwischen Partikeln wichtig. Dies gilt besonders für Kanäle, deren Durchmesser nur wenig größer als der Teilchendurchmesser ist. Teilchen, die sich einander nähern, müssen das gesamte zwischen ihnen liegende Wasser verdrängen. Dies gelingt im Allgemeinen nur, wenn die Teilchen schon nahe beieinander liegen, wenn die Attraktion eingeschaltet wird, d.h. F_{Attr} sehr groß ist. Typischerweise sollte der Partikelabstand $15 \mu\text{m}$ in der hier gewählten experimentellen Konfiguration nicht überschreiten. In den Experimenten ist die Attraktion immer mit einer Partikelrotation verknüpft. Ein rotierendes Partikel vor einer Wand kann einen starken Impulsübertrag von der Wand erfahren, es rollt sich an der Wand ab. Diese durch Hydrodynamik hervorgerufene Bewegung erreicht Geschwindigkeiten von mehreren $\frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Der Effekt kann dazu führen, dass sehr weit auseinanderliegende Partikel aufeinander zulaufen oder sich entgegen F_{Attr} voneinander entfernen.

Der Selbstordnungsprozess kann je nach chemischer Beschaffenheit der Partikeloberfläche reversibel oder irreversibel sein. Die in den Experimenten verwendeten Partikel sind sterisch stabilisiert (vgl. Kap. 3.2.3), d.h. sie haben eine starke kurzreichweitige Abstoßung, die in etwa einem Hartkugelpotential entspricht. Der Selbstordnungsprozess sollte also reversibel sein. Allerdings wird experimentell eine irreversible Koagulation des Clusters beobachtet, sobald das rotierende Feld längere Zeit bei maximaler Amplitude eingeschaltet war. Offensichtlich reicht die durch das Feld induzierte Attraktion aus, um die Partikel in Abstandsbereiche zusammenzudrücken, in denen die stark attraktive van-der-Waals Wechselwirkung dominiert (vgl. Kap. 3.2.1). Der Selbstordnungsprozess erlaubt das Zusammenbauen von Clustern direkt dort, wo sie in der Kanalstruktur zur Realisierung eines Bauteils gebraucht werden. Dabei können die Zuleitungskanäle dieses Bauteils schmaler sein als der Cluster. Diese Eigenschaft ist an der Struktur in Abb. 7.15 gut zu erkennen. Sie erlaubt eine größere Flexibilität bei der Konstruktion von Bauteilen. Beispielsweise ist die Struktur aus Abb. 7.15 nur realisierbar, weil sich der Cluster direkt im Bauteil bildet. Außerdem werden im Gegensatz zu einigen in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen Bauteilen keine Chemikalien zum Verkleben des Clusters benötigt.

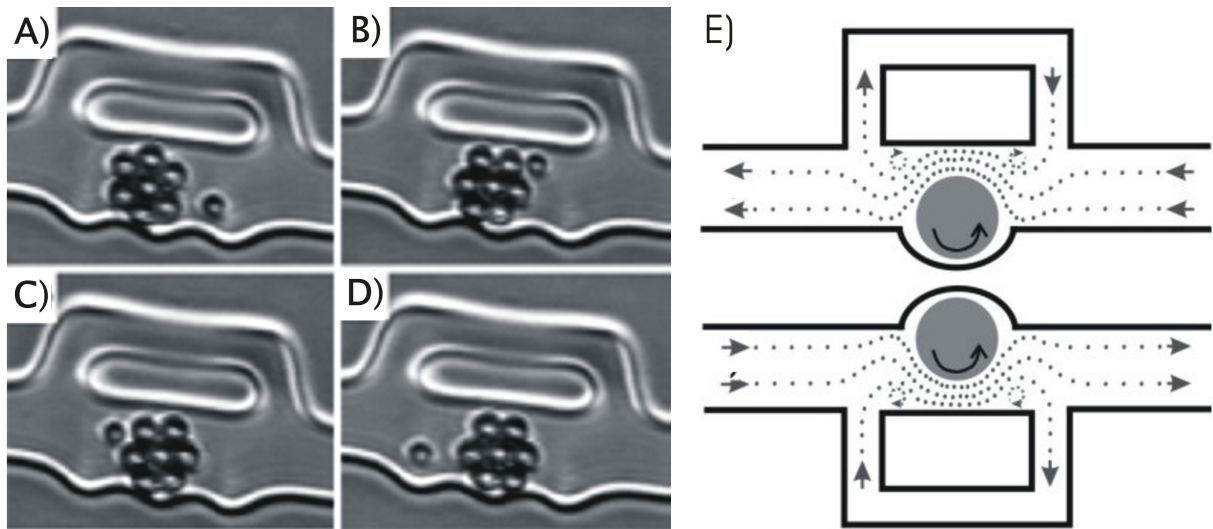


Abbildung 7.16. A) bis D) Eine aus sieben magnetischen Partikeln bestehende Pumpe. Die Rotation des Clusters erzeugt durch hydrodynamische Wechselwirkung mit der Flüssigkeit einen Fluss. Er lässt sich an der Bewegung der kleinen unmagnetischen Tracerpartikel beobachten. Die Clusterrotation verläuft hier gegen den Uhrzeiger, folglich wandert der Tracer mit dem Fluss nach links. E) Die Flusslinien erhält man durch längere Beobachtung der Tracer in den Videos [142]. Die Kanalausbuchtung definiert die Flussrichtung. Es ist möglich, mit zwei gleich rotierenden Clustern entgegengesetzte Flüsse zu realisieren.

7.5.2 Realisierung einer Pumpe

Abb. 7.16 A) bis D) zeigt eine mit magnetischen Kolloiden realisierte Pumpe. Der aus sieben Partikeln bestehende Cluster rotiert aufgrund des externen rotierenden Feldes. Durch seine hydrodynamische Kopplung mit der umgebenden Flüssigkeit wird ein Fluss erzeugt, der sich über die Bewegung der unmagnetischen Tracerpartikel beobachten lässt. Die spezielle Kanalgeometrie ist aus verschiedenen Gründen wichtig. Die Kanalausbuchtung hält den Cluster durch geometrische Einschränkung fest. Wenn der Kanal zu breit wird, läuft der Cluster entlang einer Wand davon. Die Ausbuchtung ist nötig um die Symmetrie des Kanals zu brechen. Ein rotierender Cluster zwischen zwei geraden Wänden erzeugt keinen Nettofluss. Er ruft lediglich zwei sich kompensierende Flüsse an den Wänden hervor. Durch längere Beobachtung der Tracerbewegung in den Videos [142] erhält man die in Abb. 7.16 E) dargestellten Flusslinien. Der Cluster ist aufgrund des Bernoulli-Effekts im Mittel in der Asymmetrie lokalisiert, deswegen entstehen die abgebildeten Flusslinien.

Die Tracergeschwindigkeit steigt linear mit dem angelegten Spulenstrom (Abb. 7.17 A)). Es wurde die Zeit gemessen, die ein Tracer braucht, um durch den gesamten Bypass zu laufen¹⁶. Der Bypass hat in allen Strukturen dieselben Abmessungen. Dies gilt auch, wenn der Pumpcluster aus drei statt aus sieben Partikeln besteht. Verschiedene Pumpen sind mit dieser Methode am ehesten vergleichbar. Wir erreichen mit dem Cluster aus

¹⁶Der Bypass ist die kleine Kanalstruktur über dem Pumpcluster. Er wurde integriert, da anfangs nicht klar war, ob die Pumpe stark genug ist, um Fluss um die gesamte Pumpstruktur zu induzieren (vgl. Abb. 7.12).

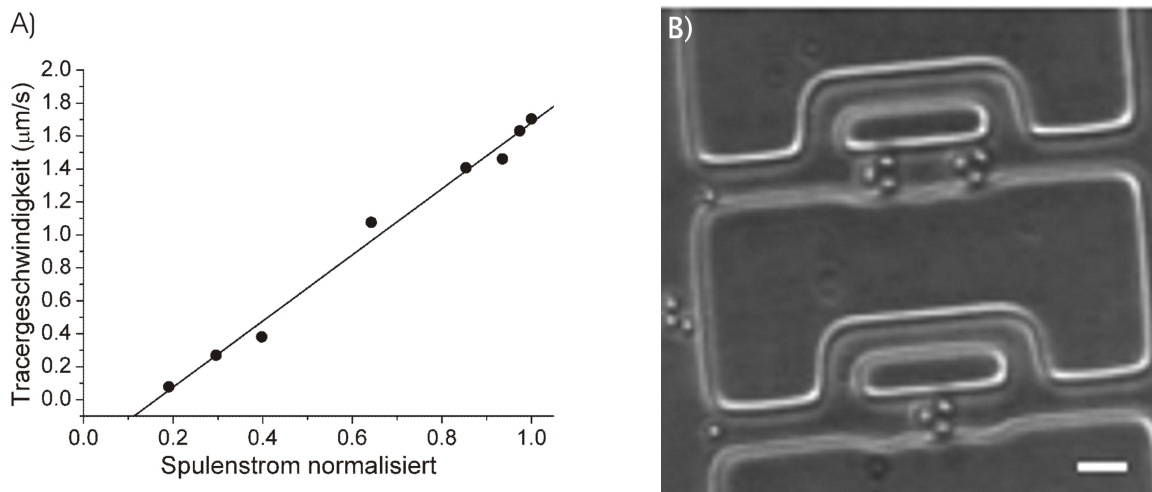


Abbildung 7.17. A) Tracergeschwindigkeit im Bypass als Funktion des Spulenstromes. B) Zur Erhöhung der Gesamtflussgeschwindigkeit bietet sich eine Serienschaltung von Pumpen an. Der Balken entspricht $10 \mu\text{m}$.

sieben Partikeln Geschwindigkeiten von etwa $2 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$. Die verwendeten Kanalgeometrien sind bisher nicht für hohe Flussraten optimiert. Andere Verhältnisse von Clusterdurchmesser zu Kanalbreite bzw. Kanalbreite zu maximaler Breite am Ort der Asymmetrie bergen vermutlich große Unterschiede in der Pumpeffizienz. Dies wird durch die weiter unten in diesem Kapitel erläuterten Simulationen bestätigt.

Falls die mit einem Cluster erzielte Pumpleistung nicht ausreicht, lassen sich die Pumpen in Serie schalten (Abb. 7.17 B)). Wie zu erwarten verdoppelt sich die Pumpleistung. Es stellt sich heraus, dass größere Cluster eine höhere Pumpleistung haben. Einerseits ist ihr summiertes magnetisches Moment höher, andererseits haben sie mehr Oberfläche und koppeln somit stärker an die umgebende Flüssigkeit.

Numerische Simulation des Flussfeldes

Ingo Goetze und Gerhard Gompper vom Forschungszentrum Jülich haben mittels *multi-particle-collision dynamics* Simulationen zu den Pumpen durchgeführt. Details zur Simulationsmethode, auch bezogen auf Flüsse in Kanälen, finden sich in [143, 144].

Die Dynamik von komplexen Flüssigkeiten, wie z.B. kolloidalen Partikeln in Wasser, wird wesentlich durch die Hydrodynamik des Lösungsmittels bestimmt. In solchen Flüssigkeiten unterscheiden sich die Zeit- und Längenskalen der Lösungsmittelmoleküle und der gelösten Partikel stark. Für die Hydrodynamik auf im Vergleich zur atomaren Skala großen Längenskalen sind die detaillierten Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen nicht wichtig. Dagegen sind Erhaltungsgrößen, wie Masse und Impuls, entscheidend. Es ist deshalb möglich, die Dynamik auf atomarer Skala stark zu vereinfachen, solange die Erhaltungssätze gültig bleiben. *Multiparticle-collision dynamics* ist eine Variante der *Monte-Carlo* Methode, bei der Zweikörperstöße durch Vielteilchenstöße in einem definierten Kollisionsvolumen ersetzt werden. Die Flüssigkeit wird durch N Punktteilchen modelliert, die durch ihren Orts- (\mathbf{r}_i) und Geschwindigkeitsvektor (\mathbf{v}_i) vollständig

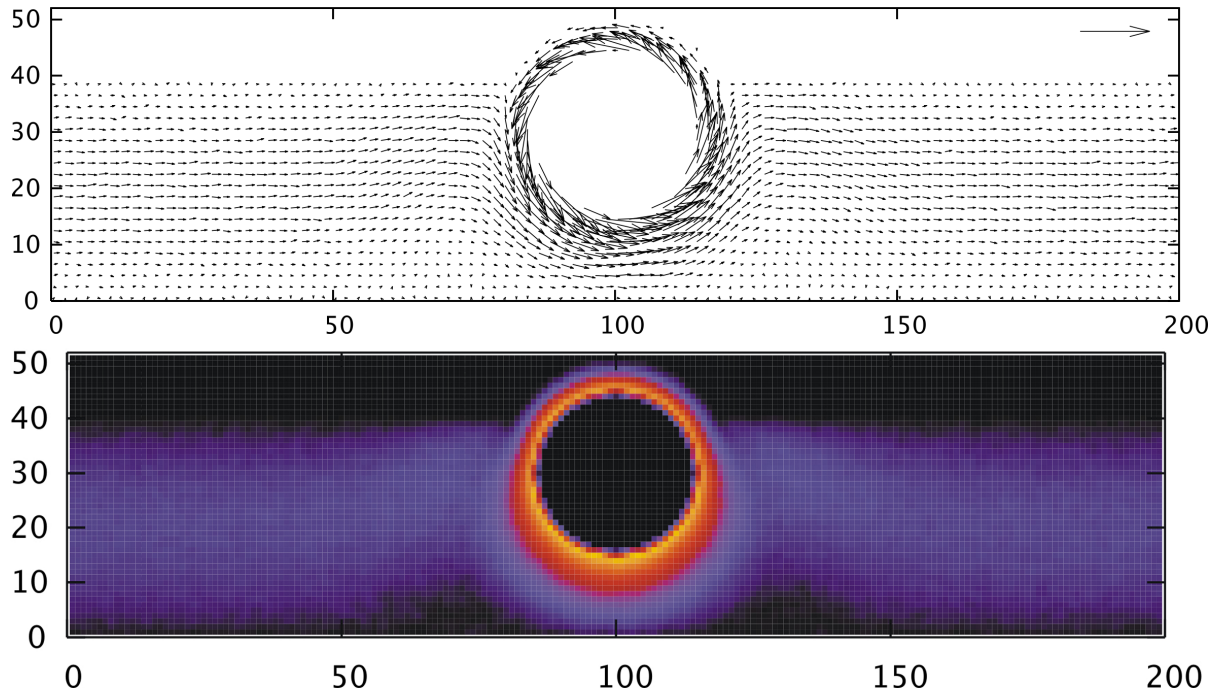


Abbildung 7.18. *Oben:* Simulation des Flussfeldes, das eine rotierende Scheibe in der experimentell realisierten Geometrie erzeugt. *Unten:* Absolutwerte der Flussvektoren. Erkennbar sind Details des Flussfeldes um die Scheibe sowie der Gradient des Geschwindigkeitsfeldes senkrecht zum Kanal. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit dem experimentellen Resultat aus Abb. 7.16 überein. Achsen in beliebigen Einheiten. Gelb steht für hohe Flussgeschwindigkeit.

definiert sind und ausschließlich über direkte Stöße wechselwirken. Positionen und Geschwindigkeiten sind kontinuierliche Variablen, die sich in Zeitschritten Δt entwickeln. Der Algorithmus besteht aus zwei Teilen. Dem Flussschritt, in dem sich die Partikel während Δt ballistisch bewegen, und dem Kollisionsschritt. Die Ortskoordinate eines Teilchens entwickelt sich gemäß

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t). \quad (7.8)$$

Während des Kollisionsschrittes werden die Partikel in Kollisionsboxen definierter Größe sortiert, wobei alle Partikel in einer Box miteinander wechselwirken. Die Partikelkollision wird als kollektive Rotation aller Geschwindigkeitsvektoren um den Schwerpunkt der Kollisionsbox modelliert (im mitlaufenden Bezugssystem der Box). Im zweidimensionalen Fall wird dabei um den stochastischen Winkel α rotiert. Die Geschwindigkeit des i -ten Teilchens nach einem Kollisionsschritt ist

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_{Schw}(t) + \alpha [\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}_{Schw}(t)] \quad (7.9)$$

mit der Schwerpunktschwindigkeit $\mathbf{v}_{Schw}(t)$ aller Teilchen in der Box. Dieses Flüssigkeitsmodell garantiert per Konstruktion Massen und Impulserhaltung. Alle Flüssigkeitsteilchen haben dieselbe Masse m , die schweren Kolloidpartikel können relativ einfach als

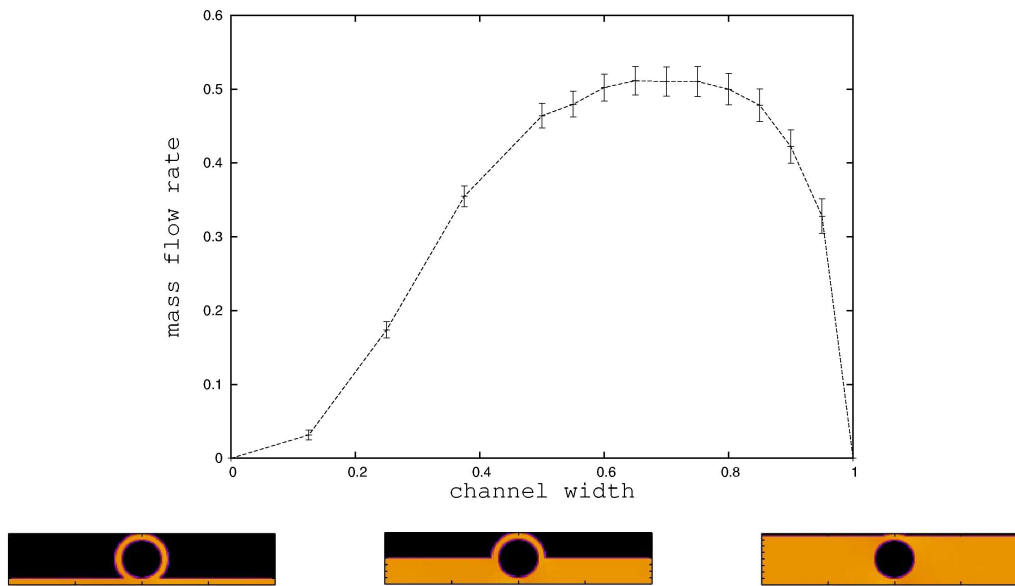


Abbildung 7.19. Simulation des Massenflusses durch den Kanal als Funktion der Kanalbreite. Die Breite am Ort der Asymmetrie ist konstant, der Zylinder wird immer am selben Ort festgehalten. Sein Durchmesser beträgt konstant 75% des Kanaldurchmessers am Ort der Asymmetrie. Der Kanal wird relativ zur Breite am Ort der Asymmetrie immer breiter, bis keine Asymmetrie mehr vorhanden ist.

Teilchen größerer Masse integriert werden. Während der ballistischen Bewegung können Teilchen in benachbarte Kollisionsboxen laufen. An den Kanalwänden werden die Teilchen zurückreflektiert, dadurch wird eine 'No Slip' Randbedingung realisiert.

Der rotierende Cluster wurde als Teil eines Zylinders modelliert, d.h. die Kugelstruktur der Kolloide ist in den Simulationen nicht vorhanden. Desweiteren wurde die Symmetrieachse des Zylinders in den Simulationen so festgehalten, dass er in der Krümmung des Kanals lokalisiert war. Der Cluster erfährt in den Simulationen analog zum Experiment ein konstantes Drehmoment.

Abb. 7.18 A) zeigt die durch die Zylinderrotation entstehenden Flussvektoren. Teil B) ist ein Falschfarbenbild der Absolutwerte der Flussvektoren. In beiden Bildern ist die Geschwindigkeitszunahme um den rotierenden Zylinder herum gut zu erkennen. Außerdem ist entlang des Kanalquerschnitts das parabolische Flussprofil sichtbar. Auch die kleinen Wirbel in der Nähe des Clusters sind vorhanden.

Der Massenfluss variiert mit der Kanalbreite (Abb. 7.19). Der Fluss verschwindet, wenn die Breite gegen null geht. Dies ist auf den hydrodynamischen Widerstand zurückzuführen, der divergiert, wenn die Breite gegen null strebt. Die Simulation verifiziert auch die oben gemachte Aussage, dass die Asymmetrie nötig ist, um einen Nettofluss zu erhalten. Ein weiterer interessanter Aspekt ergibt sich, wenn der Zylinder so verbreitert wird, dass er fast dem Durchmesser der Asymmetrie entspricht (vgl. Abschnitt 7.6 bzw. Abb. 7.24). Die Pumpleistung lässt in dieser Konfiguration stark nach, allerdings nehmen die Wirbel stark zu. Dies ermöglicht theoretisch die Realisierung eines auf der Pumpgeometrie basierenden Mischers.

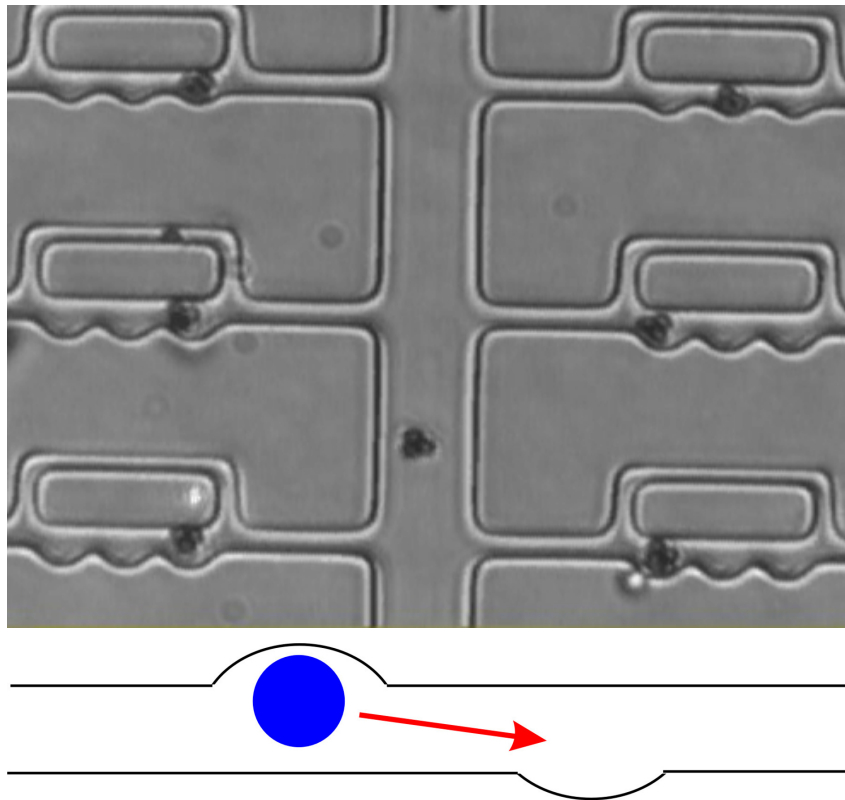


Abbildung 7.20. *Oben:* Ein großer Vorteil des hier vorgestellten Ansatzes ist, dass alle Bauteile von einem einzigen externen Feld angetrieben werden. Dadurch wird eine extrem hohe Bauteildichte ermöglicht. Das Bild entspricht beispielsweise 30000 Pumpen pro cm^2 . Trotzdem bleibt jede individuelle Pumpe einzeln adressierbar, in den Videos [142] wird dies mit optischen Pinzetten demonstriert. Einzelne Pumpen lassen sich anhalten, indem der Cluster gegen die Kanalwand gedrückt und so seine Rotation gestoppt wird. Cluster lassen sich auch entlang des Kanals bewegen. *Unten:* Wird die Kanalgeometrie wie im unteren Teil abgebildet gewählt, bewirkt das Bewegen des Clusters zwischen den Asymmetrien eine Flussumkehr einer individuellen Pumpe bei unveränderter Magnetfeldrotation.

Die Antriebsenergie der Pumpen wird von einem globalen externen Magnetfeld geliefert. Dadurch wird eine hohe Bauteildichte und Gesamtanzahl möglich. Beispielsweise entspricht Abb. 7.20 einer Pumpendichte von etwa 30000 Pumpen pro cm^2 . Zusätzlich sind die Abmessungen der hier vorgestellten Pumpen über viele Größenordnungen skalierbar. Prinzipiell ist auch eine Miniaturisierung bis zur Nanometerskala möglich. Kanalnetzwerke und magnetische Partikel dieser Größe sind heute machbar. Lediglich auf die Manipulation mit optischen Pinzetten muss auf dieser Skala wegen des Beugungslimits verzichtet werden. Die Miniaturisierung der Treibspulen bietet hier eine interessante Alternative [145, 146]. Wenn es gelingt die Spulen stark zu verkleinern, kann man für jede Pumpe eigene Spulen auf den Chip integrieren und somit die Pumpe komplett individuell ansteuern. Auf diese Möglichkeit wird in Abschnitt 7.5.4 detaillierter eingegangen

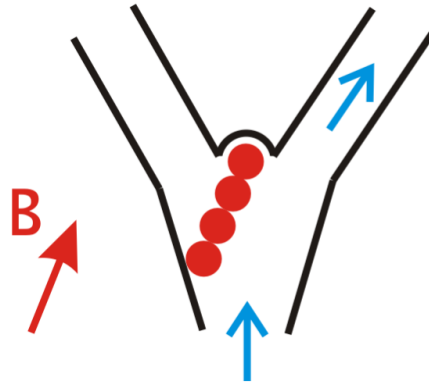


Abbildung 7.21. Mögliche Realisierung eines Ventils basierend auf magnetischen Kolloiden. Die Partikel ordnen sich zu einer Kette parallel zum externen Feld. Das Ventil ist durch Ändern der Richtung des externen Feldes schaltbar.

Die vorgestellte Pumpe müsste sich auch als Rotationsviskosimeter für Anwendungen in der Mikrorheologie [147] einsetzen lassen. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert bewirkt das rotierende Feld ein konstantes Drehmoment $\Gamma = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$ auf den Cluster. Dem wirkt ein Gegendrehmoment entgegen, welches der Viskosität des Lösungsmittels proportional ist. Somit zeigen sich Viskositätsänderungen der Flüssigkeit direkt an der Rotationsfrequenz des Clusters.

7.5.3 Realisierung eines Ventils

Ein weiteres zur Realisierung eines ‘Lab on the Chip’ nötiges Mikrofluidikbauteil ist ein Ventil. Ein einfacher Ansatz ist in Abb. 7.21 abgebildet. Die Partikel ordnen sich entlang eines statischen Magnetfeldes an. Durch Ausrichtung der Kette, d.h. Änderung der Magnetfeldrichtung, kann zwischen den zwei Auslässen geschaltet werden. Das Bauteil entspricht im Prinzip dem Ventil von D.W.M. Marr et al. (Abschnitt 7.2.2) mit dem Unterschied, dass sich die Kette durch einen Selbstordnungsprozess bildet und durch ein Magnetfeld angesteuert wird. Dieses Ventildesign ist aber nicht mit den rotierenden Feldern für die Pumpen vereinbar. Die Kolloidkette würde sich zu einem Cluster zusammenfallen sobald das rotierende Feld eingeschaltet wird. Deswegen ist es aus Kompatibilitätsgründen nötig alle Bauteile mit rotierenden Clustern zu realisieren.

Abb. 7.22 A) zeigt schematisch eine Kombination von Pumpe und Ventil, die auf einem rotierenden Cluster basiert. Im Experiment wird der Cluster mit der optischen Pinzette bewegt und festgehalten. Rotiert der Cluster exakt in der Mitte der Struktur entsteht aus Symmetriegründen kein Nettofluss. Bewegt man den Cluster vor einen der Auslässe wird dieser Auslass effektiv verschlossen, während durch die beiden anderen Ein-/Auslässe ein Fluss entsteht. Die exakten Flussverhältnisse im geschlossenen Auslass hängen stark von der Kanalgeometrie ab. In manchen Strukturen vollführen die Tracerpartikel eine gekrümmte Bahn durch den Kanal, wie sie in Abb. 7.22 A) angedeutet ist. Zusammen mit der Möglichkeit die Rotationsrichtung umzudrehen, sowie die Rotationsgeschwindigkeit zu

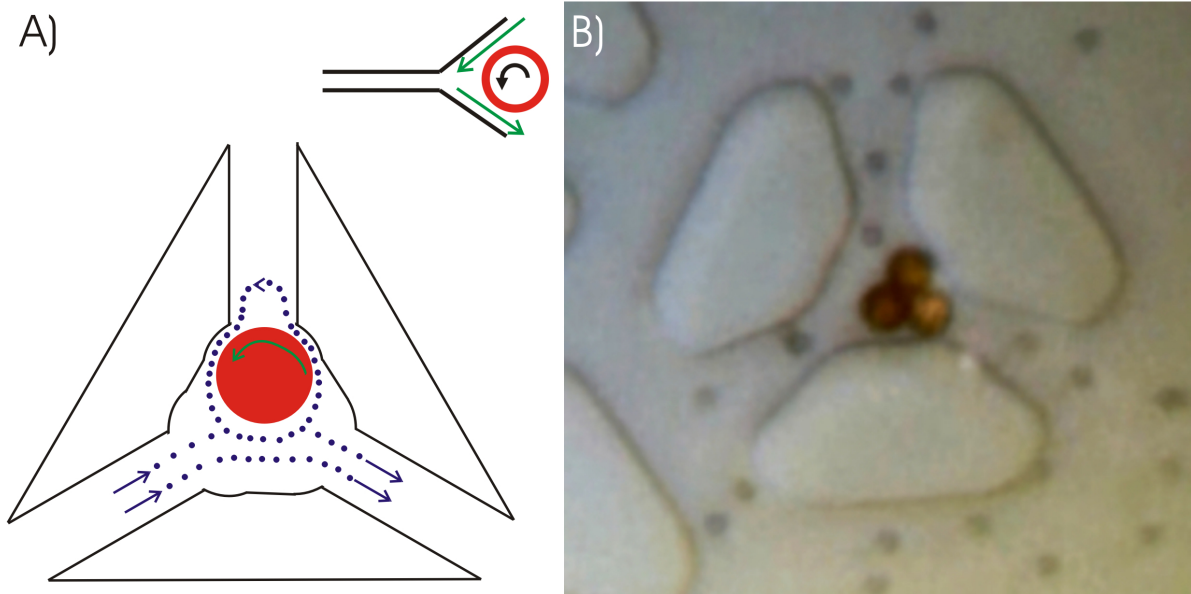


Abbildung 7.22. A) Schematische Darstellung einer Kombination aus Pumpe und Ventil. Die Struktur hat drei kombinierte Ein-/Auslässe mit Raum für einen rotierenden Cluster im Zentrum. Der Cluster wird durch eine optische Pinzette in einen Auslass gedrückt. Durch ihn gibt es keinen Nettofluss. Die Clusterrotation bewirkt einen Fluss durch die zwei verbleibenden Auslässe. Die Ventalfunktion ergibt sich wenn der Cluster vor einen anderen Auslass bewegt wird. Einschub: Die Flüsse entlang der Wände kompensieren sich effektiv. B) Ein Schnappschuss des echten Bauteils. Videos finden sich in [142].

regulieren, wird es möglich, jede beliebige Flussrichtung und Stärke zwischen den Kanälen anzulegen. Ein Schnappschuss des Bauteils ist in Abb. 7.22 B) abgebildet.

Auch dieses Bauteil bildet sich spontan durch Selbstanordnung (Abb. 7.15). Zusätzlich kann es weiter miniaturisiert werden. Dazu muss die optische Pinzette durch Magnetfeldgradienten ersetzt werden, die den Cluster vor dem gewünschten Ausgang fixieren. Dazu bieten sich Mikrospulen an.

7.5.4 Weitere Perspektiven und Unterschiede zu den in Abschnitt 7.2 präsentierten Ansätzen

Fernziel ist es ein 'Lab on the Chip' ohne zusätzliche aufwendige Aufbauten, wie z.B. Laser, externe Spulenanordnung und externen Detektionsmechanismus (Mikroskop), zu entwerfen. Als Anschlüsse sollten lediglich einige Zuleitungen für Flüssigkeit und Elektronik nötig sein.

Für die hier verwendeten Partikel wäre ein wichtiger Schritt die Integration aller Antriebs- und Kontrollspulen auf dem Chip. In der Literatur gibt es schon verschiedene Ansätze zur Realisierung solcher Mikrospulen. Ehrmann et al. [146] integrieren Miniaturspulen in eine Kanalnetzwerk aus Su8 Photolack und PDMS. Es ist möglich Spulenanordnungen dreidimensional um Kanäle herum zu bauen. Der minimale Spulendurchmesser liegt noch über $100 \mu\text{m}$.

Lee et al. [145] kombinieren ein Kanalnetzwerk mit einem CMOS (complementary metal-oxide semiconductor) Chip, auf dem Mikroelektromagneten integriert sind. Das Kanalnetzwerk ist direkt auf dem Chip aufgebracht. Es besteht aus einer Kombination von Su8 und PDMS Schichten. Ziel des Chips ist es tierische Zellen, die an magnetische Partikel gekoppelt sind, zu manipulieren. Insbesondere sollen einzelne Zellen in einer magnetischen Falle gefangen werden. Dies stellt hohe Anforderungen an die magnetische Feldverteilung, da das Feld nur ein klar definiertes Potentialminimum haben darf. Zur Realisierung der Fallen werden pro Falle drei verschieden geformte Mikrospulen übereinander gebaut. Der Spulendurchmesser beträgt weniger als $10 \mu\text{m}$. Die mit den Spulen realisierte Feldstärke liegt bei etwa 3 mT am Probenort. Dies ist auch der Bereich, in dem die oben vorgestellten Bauteile arbeiten. Die von Lee et al. vorgestellte Spulenbauweise ist damit auch für unsere Bauteile geeignet. Es sollte möglich sein jedem Bauteil eigene Treibspulen zuzuordnen. Zusätzlich könnten weitere Spulen integriert werden, die Feldgradienten erzeugen, und so z.B. die Clusterposition der Pumpe-Ventilkombination des vorherigen Abschnitts steuern. Damit wäre das 'Lab on the Chip' von externen Spulen und optischen Fallen unabhängig.

Gegenüber den in Abschnitt 7.2 präsentierten Ansätzen bieten unsere Bauteile einige Vorteile:

- Die Kanalnetzwerke müssen nicht elastisch sein. Falls es gelingt die optischen Pinzetten durch magnetische zu ersetzen, muss weder das Kanalmaterial noch die Flüssigkeit transparent sein. Die Partikeloberfläche ist leicht so zu verändern, dass kein Verkleben mit den Wänden erfolgt. Fast jedes nicht magnetische Material kommt als Kanalmaterial in Frage. Das Kanalnetzwerk kann so z.B. beständig gegen verwendete Chemikalien gemacht werden. Auch Reaktionen, die Hitze erzeugen oder zum Ablauf benötigen, können prinzipiell realisiert werden.
- Die Möglichkeit, alle nötigen Spulen auf den Chip zu integrieren, macht ein 'Lab on the Chip' ohne zusätzliche komplizierte externe Aufbauten denkbar.
- Andererseits können alle Cluster durch ein einzelnes externes rotierendes Feld zusammengehalten und getrieben werden. So werden sehr hohe Bauteildichten möglich.
- Der Ansatz ist über viele Größenordnungen skalierbar. Auch echte Nanofluidik ist denkbar. Kanalnetzwerke auf diesen Skalen sind heute realisierbar und magnetische Partikel vorhanden. Der externe Treibmechanismus löst das Problem, die nötige Energie von der Makro- auf die Nanoskala zu übertragen.
- Der Selbstanordnungsprozess löst das Problem, komplizierte Bauteile zuerst, z.B. mittels zusätzlicher Chemikalien, zusammenbauen zu müssen. Außerdem sind schmale Zuleitungskanäle zum rotierenden Cluster möglich. Die Zuleitungen müssen nicht der Größe des eigentlichen Clusters entsprechen, lediglich einzelne Partikel müssen hindurch passen.
- Falls es gelingt den im Ausblick vorgeschlagenen Mixer zu realisieren, stellt der Ansatz alle für ein 'Lab on the Chip' nötigen individuellen Bauteile in großer Anzahl dichte zur Verfügung. Lediglich ein zusätzlicher Sortiermechanismus [148, 149] könnte für bestimmte Anwendungen zusätzlich wichtig sein.

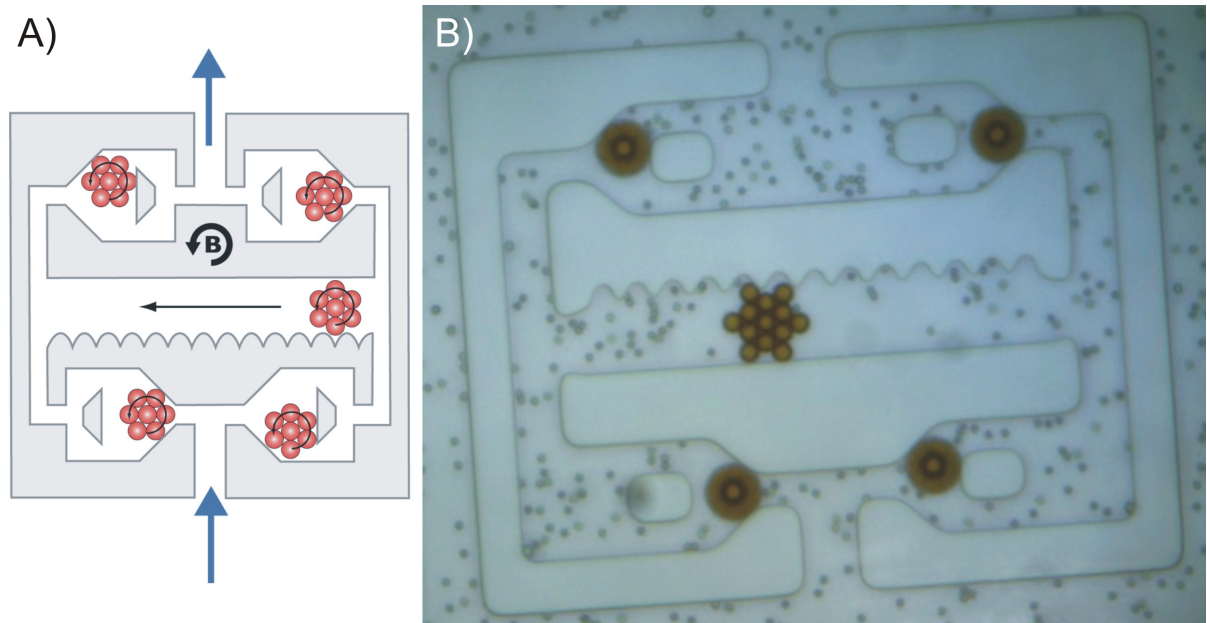


Abbildung 7.23. A) Schematische Zeichnung eines aus einer linearen Pumpe und vier 'Check-Valves' bestehenden Pumpmechanismus. B) Experimentelle Realisierung des Pumpmechanismus.

7.6 Zusammenfassung und Ausblick

Ausblick: Realisierung einer weiteren Pumpe

Abb. 7.23 A) zeigt das Funktionsprinzip einer weiteren Pumpe. Der längliche Teil in der Mitte erzeugt den Fluss, wenn der Cluster nach links oder rechts läuft. Der Cluster bewegt sich, weil er in die Zähne der Wand greifen kann und sich so abrollt. Die Bewegungsrichtung kann durch Umdrehen der Rotationsrichtung des externen Feldes geändert werden. Um mit der Pumpe einen gleichmässigen Fluss entlang einer Richtung zu erhalten, sind vier 'Check-Valves' nötig. Diese Bauteile entsprechen Dioden in der Elektrotechnik, sie erlauben Fluss nur in eine Richtung. Die 'Check-Valves' basieren darauf, dass der Cluster entlang einer Flussrichtung den einzigen Ausgang verstopft, da er durch den Fluss hineingezogen wird. Entlang der anderen Richtung gibt es zwei Ausgänge, d.h. Fluss ist immer möglich. Die 'Check-Valve' Realisierung ist rein passiv, die Funktion wird durch den Flüssigkeitsstrom definiert, den die lineare Pumpe erzeugt. Wenn in Abb. 7.23 A) der Pumpcluster nach links läuft, sind die 'Check-Valves' rechts oben und links unten geschlossen. Es entsteht ein Flüssigkeitsstrom nach oben. Wandert der Pumpcluster nach rechts, sind die beiden anderen 'Check-Valves' geschlossen, die Flussrichtung bleibt gleich.

Das komplette Bauteil funktioniert schon teilweise (Abb. 7.23 B)). Die 'Check-Valves' schalten allerdings noch nicht zuverlässig, wenn die Flussrichtung gedreht wird. Die Kanalgeometrie der 'Check-Valves' muss noch weiter so optimiert werden, dass die Cluster stärker auf Strömungsänderungen reagieren. Gelingt dies nicht, sind auch 'Check-Valves' möglich die direkt auf das externe Feld reagieren. Beispielsweise könnte mit einem großen

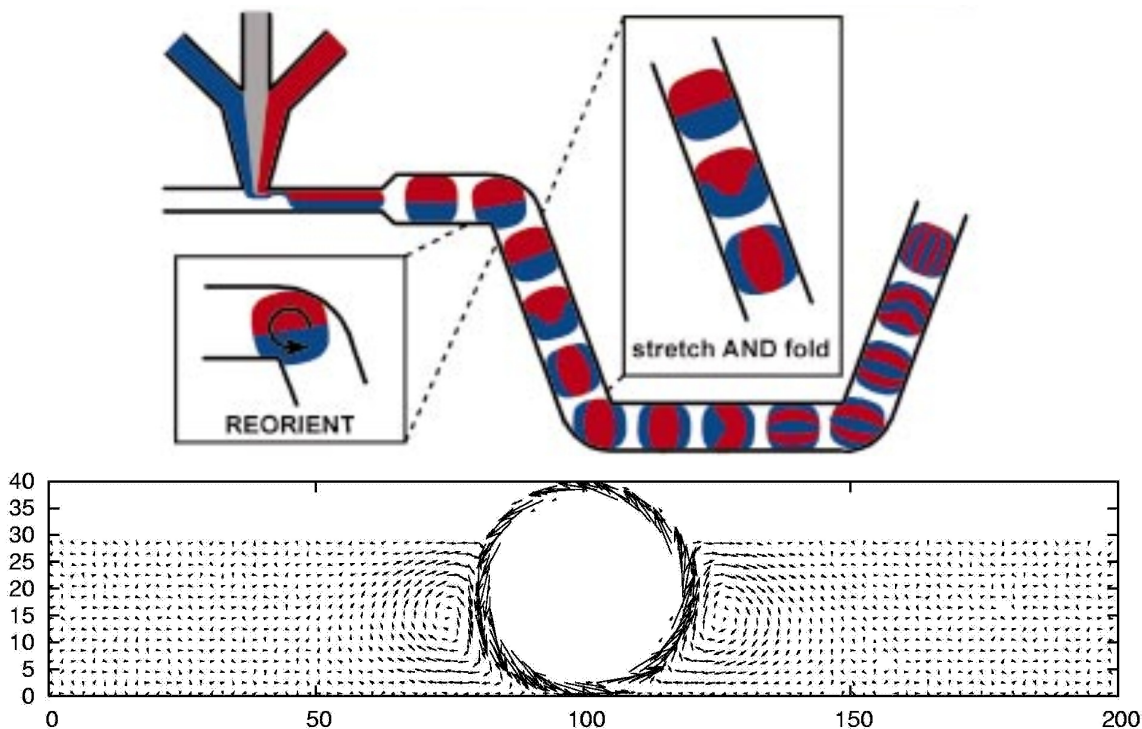


Abbildung 7.24. *Oben:* Schematische Darstellung eines von Song et al. [151] realisierten Mischers. *Unten:* Simulation von I. Goetze und G. Gompper. Der Durchmesser des Clusters ist fast so groß, wie der maximale Kanaldurchmesser am Ort der Asymmetrie. Der rotierende Cluster induziert praktisch keinen Fluss mehr. Allerdings entstehen auf beiden Seiten des Clusters große Wirbel, die sich in kleinerer Form entlang des Kanals fortsetzen.

dreieckigen Cluster eine Art Kippschalter realisiert werden, der in Abhängigkeit von der Rotationsrichtung des Feldes den Flüssigkeitsstrom leitet.

Der Pumpcluster verdrängt beim Wandern im Kanal die gesamte darin enthaltene Flüssigkeit. Der große Cluster gleicht in seiner Funktion einem Zylinder. Damit basiert der Pumpeffekt nicht auf der hydrodynamischen Kopplung zwischen Partikel und Flüssigkeit, wie bei der Pumpe aus Abschnitt 7.5.2. Die Effektivität der linearen Pumpe ist viel größer. Die Flussgeschwindigkeit im Bereich der linearen Pumpe ist identisch mit der Wandergeschwindigkeit des Pumpclusters (hier etwa 3 bis $4 \frac{\mu\text{m}}{\text{s}}$).

Ausblick: Realisierung eines Mischers

Wie in Abschnitt 7.3 erläutert, ist Mischen in laminaren Strömungen generell schwierig. [150] gibt einen Überblick, mit welchen Methoden eine Flüssigkeitsdurchmischung auf kleinen Längenskalen beschleunigt werden kann.

Abb. 7.24 zeigt schematisch einen von Song et al. [151] demonstrierten Mischer. Die zu durchmischenden Flüssigkeiten werden als Tropfen in eine Trägerflüssigkeit gegeben, mit der keine Durchmischung erfolgt. Der Tropfen läuft dann durch einen gewundenen Kanal. Dabei wird er periodisch langgezogen und gestaucht. Dadurch werden die Flüssig-

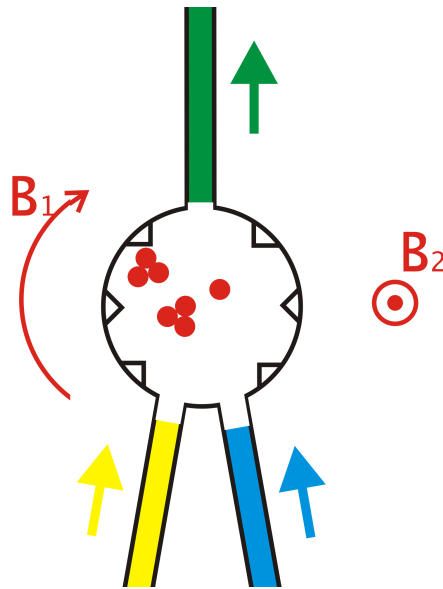


Abbildung 7.25. Idee für einen kontinuierlich arbeitenden Mixer.

keitsschichten umorientiert. Dies lässt sich mathematisch durch die Baker Transformation [152] beschreiben. Das Langziehen und Stauchen bewirkt, dass sich viele dünne, übereinanderliegende Flüssigkeitsschichten bilden. Sie mischen sich schnell und effektiv durch Diffusion.

Wird in den Simulationen zu den Pumpen (vgl. Abschnitt 7.5.2) der Zylinder vergrößert, so dass er den Kanal fast ausfüllt, ändert sich der Verlauf des Flusses komplett. Es existiert fast kein Nettofluss mehr, dafür entstehen auf beiden Seiten des Zylinders zwei große kreisförmige Wirbel. Ein Flüssigkeitselement dieses Wirbels erfährt innerhalb eines Umlaufs dieselbe oben beschriebene Deformation. Damit sollte mit dieser Realisierung der Pumpe Mischen möglich sein, vorausgesetzt der notwendige Fluss wird extern angelegt.

In Abb. 7.25 ist ein weiterer Ansatz für einen Mixer abgebildet. Die zu mischenden Flüssigkeiten fließen kontinuierlich durch die Mischkammer. In der Kammer befinden sich einige superparamagnetische Kolloide, die aufgrund des rotierenden externen Feldes spontan Cluster bilden und sich drehen. Die Cluster folgen wegen der Stöße mit der Wand einem chaotischen Pfad in der Kammer. Diese Taumelbewegung wird noch verstärkt, wenn es gelingt die Wände rau oder asymmetrisch zu gestalten. Legt man zusätzlich das senkrecht zur Kolloidebene stehende Feld in geeigneter Stärke an, werden die Cluster instabil. Sie zerfallen und bilden sich anschließend spontan neu. Solch eine chaotische Partikelbewegung in der Mischkammer sollte eine hohe Mischeffizienz gewährleisten.

R. Calhoun et al. [153] demonstrieren mittels Berechnungen und Simulationen, dass dieses Mischprinzip theoretisch funktioniert. Sie nehmen Ketten aus paramagnetischen Kolloiden als Modell. Die Mischeffektivität steigt, wenn die Ketten statistisch brechen und sich neu anordnen. Dies wird in den Simulationen durch Variation der Masonzahl erreicht (d.h. das Verhältnis von viskosen zu magnetischen Kräften wird variiert, vgl. Kapitel 3.3.2). Außerdem wird die Skalierbarkeit zu kleinen Längenskalen gezeigt. Die Si-

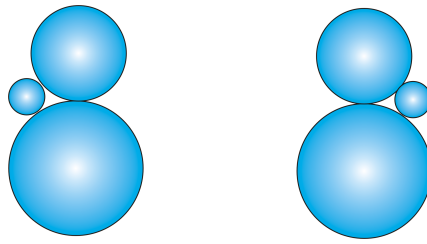


Abbildung 7.26. Zwei Kolloidcluster mit unterschiedlicher Chiralität. Sie können als einfaches Modell für chirale Moleküle dienen. Die Cluster bestehen aus unterschiedlich großen Partikeln, die z.B. mittels spezieller Oberflächenbeschichtung irreversibel verklebt werden.

mulationen wurden mit periodischen Randbedingungen durchgeführt. Auf konkrete Bauteilgeometrien wird nicht eingegangen.

Ausblick: Trennung von chiralen Molekülen

Chirale Moleküle (Enantiomere) spielen eine wichtige Rolle in lebenden Organismen. Deren Grundbausteine haben immer die gleiche Chiralität (z.B. L-konfigurierte Aminosäuren). Chiralität spielt auch bei Medikamenten eine wichtige Rolle, beispielsweise ist die Wirkung von Contergan von der Chiralität abhängig. Chemische Syntheseprozesse produzieren häufig beide Enantiomere. Es ist deswegen eine nachträgliche Trennung nötig. Kürzlich wurde theoretisch demonstriert, dass die Kombination von thermischem Rauschen und der nichtlinearen Dynamik von Enantiomeren in einem Flussfeld zur Enantiomertrennung führen kann[154].

Enantiomere lassen sich mit Kolloidclustern modellieren (Abb. 7.26). Damit lässt sich der Effekt direkt im Ortsraum untersuchen. Strömen diese Cluster in einer Poiseuille-Strömung durch einen Kanal, wird je nach Chiralität eine unterschiedliche Clustergeschwindigkeit, d.h. eine effektive Trennung erwartet. Der Effekt ist auf die unterschiedliche Ankopplung an das Flussfeld zurückzuführen[155]. Aus Symmetriegründen ist die Geschwindigkeit in der Kanalmitte identisch. Der Unterschied ist in der Stelle im Kanal maximal, an der sich die Geschwindigkeit der Flüssigkeit senkrecht zum Kanal am stärksten ändert.

Zusammenfassung Mikrofluidik

In diesem Kapitel wurde ein neuer Ansatz zur Realisierung verschiedener Mikrofluidikbauteile vorgestellt. Konkret realisiert wurde eine Flüssigkeitspumpe und eine Kombination aus Pumpe und Ventil. Alle Bauteile bestehen im Kern aus einem Cluster aus superparamagnetischen Partikeln. Die Cluster befinden sich in Kanalgeometrien. Die Kanäle werden mit lithographischen Methoden aus PDMS hergestellt. Sie definieren durch ihre Form die Funktion eines Bauteils. Ein externes rotierendes Magnetfeld versetzt die Cluster in Rotation. Aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung mit der umgebenden Flüssigkeit lässt sich so ein Fluss induzieren. Das Feld induziert attraktive Wechselwirkungen zwischen individuellen Partikeln, da es in der Kolloidebene rotiert. Dadurch bilden sich die Cluster durch einen Selbstanordnungsprozess. Mit dem Feld lassen sich prinzipiell beliebig viele Cluster in Rotation versetzen. Die Bauteildichte ist deshalb durch die minimale Größe definiert mit der sich Kanäle realisieren lassen. Das Problem der Energieübertragung von der Makro- auf die Mikroskala wird durch die Verwendung eines einzelnen externen Feldes elegant gelöst. Mit dem präsentierten Ansatz ist prinzipiell auch echte Nanofluidik möglich. Allerdings ist auf diesen Skalen die optische Pinzette aufgrund des Beugungslimits nicht mehr zur Ansteuerung geeignet. Eine alternative Möglichkeit wäre die Verwendung von Mikrospulen zur Kontrolle individueller Bauteile. Mikrospulen sind im Hinblick auf ein wirklich mobiles 'Lab on the Chip' ein großer Vorteil. Gelingt die Realisierung des im Ausblick vorgeschlagenen Mischer, stellt der Ansatz alle, für ein einfaches 'Lab on the Chip', nötigen Bauteile in großer Anzahl dichte zur Verfügung.

8 Zusammenfassung

Zunächst wurde das Diffusionsverhalten von Partikeln in statischen gekippten Potentiallandschaften untersucht, die mittels optischer Pinzetten realisiert wurden. Die Partikel wandern aufgrund ihrer dielektrischen Eigenschaften in den Bereich hoher Lichtintensität. Mit dem verwendeten akusto-optischen Deflektor lassen sich sehr vielfältige, zeitabhängige Potentialformen erzeugen. Als Messmethode diente die Videomikroskopie. Sie liefert Teilchentrajektorien im realen Konfigurationsraum, die zur Auswertung herangezogen werden. Untersuchungen an einzelnen Teilchen im Potential zeigten ein Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Potentialkipfung, ein Verhalten, das sehr gut mit theoretischen Voraussagen übereinstimmt. Der Effekt ist als Giant Diffusion bekannt. Er kommt durch das Zusammenspiel von freier Diffusion und gerichteter Drift entlang der Kippung zustande. Als neuer Aspekt wurde hier das Verhalten mehrerer repulsiv wechselwirkender Partikel untersucht. Die Partikel wechselwirken über eine abgeschirmte Coulombwechselwirkung, da sie Oberflächenladungen besitzen. Auch diese Systeme besitzen ein Maximum des effektiven Diffusionskoeffizienten als Funktion der Kippung. Zusätzlich existiert hier ein Maximum, wenn der Diffusionskoeffizient über der Partikelkopplung bei konstanter Potentialkipfung aufgetragen wird. Denkt man sich eine zweidimensionale Potentiallandschaft, die entlang einer Richtung gekippt ist, kann der beschriebene Effekt zur Partikelseparation verwendet werden. Teilchen verschiedener Größe oder Wechselwirkung trennen sich aufgrund unterschiedlicher effektiver Diffusionskoeffizienten, wenn sie als homogene Mischung in die Potentiallandschaft gebracht werden.

Anschließend untersuchten wir die Diffusions- und Transporteigenschaften eines geladenen Testteilchens, welches in einer oszillierenden Potentiallandschaft diffundiert. Die Potentiallandschaft besteht aus identischen Kanalteilchen, die mittels optischer Pinzetten gehalten und moduliert wurden. Die Modulation ändert direkt die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen benachbarten Potentialminima. Durch synchrone Modulation aller Kanalteilchen lässt sich der effektive Diffusionskoeffizient des Testteilchens kontrollieren. Er durchläuft, ähnlich wie bei der Giant Diffusion, als Funktion der Oszillationsfrequenz der Kanalteilchen ein resonanzartiges Maximum. Wurden die Kanalteilchen mit entlang einer Richtung monoton ansteigender Frequenz moduliert, ließ sich ein gerichteter Transport des Testteilchens erreichen. Beide Effekte kommen durch das Zusammenspiel von Potentialmodulation und freier Testteilchendiffusion zustande. Aus diesem Grund ist der Kanal selektiv für Testpartikel mit unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten und Wechselwirkungen, da beide das erwähnte Zusammenspiel ändern. Der Kanal stellt deshalb ein einfaches Modell für Ionenkanäle in Zellen dar.

Das Gebiet der Mikrofluidik beschäftigt sich mit der Manipulation winziger Flüssigkeitsmengen (typisch 10^{-9} bis 10^{-18} Liter). Um solche Volumina gezielt zu beeinflussen sind Kanalnetzwerke auf entsprechend kleinen Längenskalen nötig, wobei es sehr schwierig ist die Flüssigkeiten zu kontrollieren. Es gelang uns eine Pumpe und eine Kombination aus Pumpe und Ventil basierend auf rotierenden superparamagnetischen Kolloidclustern zu realisieren. Dabei wurde ausgenutzt, dass die Rotation aufgrund der hydrodynamischen Wechselwirkung mit der umgebenden Flüssigkeit in geeignet geformten Kanälen einen Fluss induziert. Die Rotation der Cluster wurde durch ein einziges rotierendes Feld in der Ebene der Partikel hervorgerufen. Dies ist eine elegante Möglichkeit, um Energie von der

Makro auf die Mikroskala zu übertragen. Die Cluster bilden sich durch einen Selbstanordnungsprozess, da das Feld attraktive Wechselwirkungen zwischen individuellen Partikeln hervorruft. Der Ansatz erlaubt extrem hohe Anzahldichten der Bauteile, weil alle rotierenden Cluster durch ein einziges Feld getrieben werden. Individuelle Pumpen und Ventile bleiben durch die optische Pinzette adressierbar. Gelingt die Realisierung des im Ausblick Mikrofluidik präsentierten Mischers, stellt unser Ansatz alle zur Realisierung eines 'Lab on the Chip' nötigen Bauteile in sehr großer Anzahldichte zur Verfügung. Vereinfacht ausgedrückt ist das 'Lab on the Chip' ein miniaturisiertes Labor, welches z.B. in der Lage ist chemische Reaktion auszuführen. Es braucht nur extrem kleine Probenvolumina und kann zudem viele unabhängige Reaktionen parallel ausführen.

Literatur

- [1] M.M. Millonas and D.R. Chialvo: *Control of Voltage-Dependent Biomolecules via Nonequilibrium Kinetic Focusing* Phys. Rev. Lett. Vol. 76 (1996) 550 9, 65
- [2] T. Chou and D. Lohse: *Entropy-Driven Pumping in Zeolites and Biological Channels* Phys. Rev. Lett. Vol. 82 (1999) 3552 9, 65
- [3] A.M. Berezhkovskii, G. Hummer and S.M. Bezrukov: *Identity of Distributions of Direct Uphill and Downhill Translocation Times for Particles Traversing Membrane Channels* Phys. Rev. Lett. Vol. 97 (2006) 020601 9, 65
- [4] A. Einstein: *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen.* Ann. Phys., 17 (1905) 35 9, 12, 42
- [5] J. Phys.: Condens. Matter: *Special Issue: Brownian Motors* Vol. 17 (2005) S3661-4024 9, 65
- [6] Q.H. Wei, C. Bechinger and P. Leiderer: *Single-file-diffusion of colloids in one-dimensional channels* Science Vol. 287 (2000) 625 9, 58, 65
- [7] C. Lutz M. Kollmann and C. Bechinger: *Single-File Diffusion of Colloids in One-Dimensional Channels* Phys. Rev. Lett. Vol. 93 (2004) 026001 9, 58, 65
- [8] M. Kollmann: *Single-file Diffusion of Atomic and Colloidal Systems: Asymptotic Laws* Phys. Rev. Lett. Vol. 90 (2003) 180602 9, 58, 65
- [9] B.Y. Shapiro, M. Gitterman, I. Dayan and G.H. Weiss: *Shapiro steps in the fluxon motion in superconductors* Phys. Rev. B Vol. 46 (1992) 8416 9
- [10] S. Matthias and F. Müller: *Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets* Nature Vol. 424 (2003) 53 9, 65
- [11] A. Ajdari and J. Prost: *Free-flow electrophoresis with trapping by a transverse inhomogeneous field* PNAS Vol. 88 (1991) 4468 9, 42
- [12] Nature Insight Review Vol. 442 (2006) 367-418 9, 83
- [13] T.M. Squires and S.R. Quake: *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale* Rev. Mod. Phys. Vol. 77 (2005) 977 9, 92, 93
- [14] J.C. Crocker and D.G. Grier: *Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies* J. Coll. Sci. Int. Vol. 179 (1996) 298 10, 29, 30
- [15] K. C. Neuman and S. M. Block: *Optical trapping* Rev. Sci Instrum Vol. 75 (2004) 2787 10, 19

-
- [16] J.M.K. Ng, I. Gitlin, A.D. Stroock G.M. Whitesides: *Components for integrated poly(dimethylsiloxane) microfluidic systems* Electrophoresis Vol. 23 (2002) 3461 11, 83, 94, 95
- [17] Y. Xia and G.M. Whitesides: *Softlithographie* Angew. Chem. Vol. 110 (1998) 568 WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim 11, 83, 94
- [18] P. Hänggi and F. Marchesoni: *Introduction: 100 years of Brownian motion* Chaos Vol. 15 (2005) 026101 12
- [19] E. Frey and K. Kroy: *Brownian motion: a paradigm of soft matter and biological physics* Ann. Phys. (Leipzig) Vol. 14 (2005) 12
- [20] J. Renn: *Die atomistische Revolution* Physik Journal 4 (2005) 53 12
- [21] G.E. Uhlenbeck and L.S. Ornstein: *On the theory of the brownian motion.* Phys. Rev. A Vol. 36(5) (1930) 823. 13
- [22] R. Kubo, M. Toda and N. Hashitsume: *Statistical Physics II, 2nd edition* (Springer-Verlag, Berlin) 1991. 13
- [23] D. Frenkel: *Soft condensed matter* Physica A Vol. 313, (2002) 1 14
- [24] J.K.G. Dhont: *An introduction to dynamics of colloids* (Elsevier Science, 1996) 14
- [25] S. Russel and W.R. Schowalter: *Colloidal dispersions* Cambridge University Press (1989) 15
- [26] J. Israelachvili: *Intermolecular and Surface Forces* Academic Press, London (1992) 15
- [27] S.H. Behrens and D.G. Grier: *The charge of glass and silica surfaces* J. Chem. Phys. Vol. 115 (2001) 6716 16
- [28] H. H. von Grünberg: *Electrostatic interactions in colloidal systems* Skript zur Vorlesung (2003) 17
- [29] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek: *Theory of the stability of lyophobic colloids* Amsterdam: Elsevier (1948) 17
- [30] S. Alexander, P.M. Chaikin, P. Grant, G.J. Morales and P. Pincus: *Charge renormalization, osmotic pressure, and bulk modulus of colloidal crystals* J. Chem. Phys. Vol. 80 (1984) 5776 17
- [31] H.H. von Grünberg, L. Helden, P. Leiderer and C. Bechinger: *Measurement of surface charge densities on Brownian particles using total internal reflection microscopy* J. Chem. Phys. Vol. 114 (2001) 10094 18
- [32] H.H. von Grünberg and E.C. Mbamala: *Charged colloids near interfaces* Journal of Physics: Cond. Matt. Vol. 13 (2001) 4801 18

-
- [33] C. Bechinger, H.H.v. Grünberg and P. Leiderer: *Entropische Kräfte* Phys. Blätt. Vol. 55, (1999) 53 18
- [34] H. Brenner: *The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface*. Chem. Eng. Sci. 16,242 (1961) 19
- [35] A.J. Goldmann, R.G. Cox and H. Brenner: *Chemical Engineering Science* Vol. 22 (1967) 637 19
- [36] L.Helden: *Untersuchung von Partikel-Wand-Wechselwirkungen mit evaneszenter Lichtstreuung* Dissertation, Uni Konstanz (2003) 19
- [37] M.M. Burns, J.-M. Fournier and J. A. Golovchenko: *Optical Binding* Phys. Rev. Lett. Vol. 63 (1989) 1233 19
- [38] F. Amblard, B. Yurke, A. Pargellis and S. Leibler: *A magnetic manipulator for studying local rheology and micromechanical properties of biological systems* Rev. Sci. Instrum. Vol. 67 (1996) 818 19
- [39] L. Sacconi et al.: *Three-dimensional magneto-optic trap for micro-object manipulation* Opt. Letters Vol. 26 (2001) 1359 19
- [40] R.H. Stuewer: *Resource Letter* Am. J. Phys., Vol. 71 (2003) 201 19
- [41] D.G. Grier: *A revolution in optical manipulation* Nature Vol. 424 (2003) 810 19
- [42] A. Rohrbach: *Stiffness of Optical Traps: Quantitative Agreement between Experiment and Electromagnetic Theory* Phys. Rev. Lett. Vol 95 (2005) 168102 19
- [43] A. Ashkin: *Acceleration and trapping of particles by radiation pressure* Phys. Rev. Lett. Vol. 24 (1970) 156 20
- [44] A. Ashkin, J.M. Dziedzic, J.E. Bjorkholm and Steven Chu: *Observation of a single beam gradient force trap for dielectric particles* Opt. Lett. Vol. 8 (1986) 288 20
- [45] A. Ashkin: *Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime* Biophys. J. Vol. 61 (1992) 569 20
- [46] J. Guck, R. Ananthakrishnan, T.J. Moon, C.C. Cunningham and J. Käs: *Optical deformability of soft dielectric materials* Phys. Rev. Lett. Vol. 84 (2000) 5451 20
- [47] J. Guck, R. Ananthakrishnan, T.J. Moon, C.C. Cunningham and J. Käs: *The Optical Stretcher - A Novel, noninvasive tool to manipulate biological materials* Biophys. J. Vol. 81 (2001) 767 20
- [48] Stratton: *Electromagnetic theory*. McGraw-Hill Book Company (1941) 21, 22
- [49] J.P Gordon: *Radiation Forces and Momenta in Dielectric Media*. Rhys. Rev. A Vol. 8(1) (1973) 14 22
- [50] M. Kerker: *The scattering of light* New York, academic press (1969) 22

- [51] W.C. Elmore: *The Magnetization of Ferromagnetic Colloids*. Phys. Rev. Vol. 554 (1938) 1092 22
- [52] V. Blickle, D. Babic and C. Bechinger: *Evanescent light scattering with magnetic colloids* Appl. Phys. Lett. Vol. 87 (2005) 101102 23, 26, 38
- [53] W. Greiner: *Theoretische Physik Band 3* Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1978) 24
- [54] O.G. Calderon and S. Melle: *Dynamics of simple magnetorheological suspensions under rotating magnetic fields with modulated Mason number* J. Phys. D Vol. 35 (2002) 2492 25
- [55] J.E. Martin: *Thermal chain model of electrorheology and magnetorheology* Phys. Rev. E 63 (2001) 011406 25
- [56] A.P. Gast and C.F. Zukoski: *Electrorheological fluids as colloidal suspensions* Adv. Colloid Interface Sci. 30 (1989) 153 25
- [57] O. Volkova, S. Cutillas, and G. Bossis: *Shear Banded Flows and Nematic-to-Isotropic Transition in ER and MR Fluids* Phys. Rev. Lett. Vol. 82 (1999) 233 25
- [58] S. Melle, O.G. Calderon, M.A. Rubio and G.G. Fuller: *Microstructure evolution in magnetorheological suspensions governed by Mason number* Phys. Rev. E Vol. 68 (2003) 041503 25
- [59] Y. Nagaoka, H. Morimoto and T. Maekawa: *Dynamics of disklike clusters formed in a magnetorheological fluid under a rotational magnetic field* Phys. Rev. E Vol. 71 (2005) 032502 25
- [60] S.L. Biswal and A.P. Gast: *Rotational dynamics of semiflexible paramagnetic particle chains* Phys. Rev. E Vol. 69 (2004) 041406 26
- [61] J.C. Bacri, A. Cebers and R. Perzynski: *Behavior of a magnetic fluid microdrop in a rotating magnetic field* Phys. Rev. Lett. Vol. 72 (1994) 2705 26
- [62] P. Tierno, R. Muruganathan and T.M. Fischer: *Viscoelasticity of Dynamically Self-Assembled Paramagnetic Colloidal Clusters* Phys. Rev. Lett. Vol. 98 (2007) 028301 26, 27
- [63] E.R. Weeks, J.C. Crocker, A.C. Levitt, A. Schofield and D.A. Weitz: *Threedimensional direct imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition* Science Vol. 87 (2000) 627 29
- [64] R. Bubeck: *Zweidimensionale kolloidale Systeme in äußeren Potentialen*. Dissertation, Universität Konstanz (2001) 30
- [65] http://www.a-a.fr/Documentation/A0_Doc.pdf 32
- [66] Carmen Schmitt: *Stochastische Resonanz in kolloidalen Suspensionen* Doktorarbeit, Universität Konstanz, (2005) 32, 41

- [67] Olga Zvyagolskaya: *Giant Diffusion in Ein- und Mehrteilchensystemen* Diplomarbeit, Universität Stuttgart (2007) 32, 33
- [68] Moore: *Grundlagen der physikalischen Chemie* de Gruyter, New York (1990) 35
- [69] D. Rudhardt: *Kolloidale Teilchen in der Nähe einer Wand* Doktorarbeit, Universität Konstanz 1999 36
- [70] H. Tanaka and T. Araki: *Simulation Method of Colloidal Suspensions with Hydrodynamic Interactions: Fluid Particle Dynamics* Phys. Rev. Lett. Vol. 85 (2000) 1338 40
- [71] J. Felicity, M. Lodge and D.M. Heyes: *Brownian dynamics simulations of Lennard-Jones gas/liquid phase separation and its relevance to gel formation* J. Chem. Soc., Faraday Trans. Vol. 93(3) (1997) 437 40
- [72] J.E. Martin, R.A. Anderson and C.P. Tigges: *Simulation of the athermal coarsening of composites structured by a biaxial field* J. Chem. Phys. Vol. 108 (1998) 7887 40
- [73] S. Lifson and J.L. Jackson: *On the Self-Diffusion of Ions in a Polyelectrolyte Solution* J. Chem. Phys. Vol. 36 (1962) 2410 42
- [74] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, J.M. Rubi and A. Perez-Madrid: *Giant Acceleration of Free Diffusion by Use of Tilted Periodic Potentials* Phys. Rev. Lett. Vol. 87 (2001) 010602 42, 44
- [75] P. Reimann, C. Van den Broeck, H. Linke, J.M. Rubi and A. Perez-Madrid: *Diffusion in tilted periodic potentials: Enhancement, universality, and scaling* Phys. Rev. E Vol. 65 (2002) 031104 42, 44, 45, 46
- [76] S.-H. Lee and D.G. Grier: *Giant Colloidal Diffusivity on Corrugated Optical Vortices* Phys. Rev. Lett. Vol. 96 (2006) 190601 42, 47
- [77] V. Blickle, T. Speck, U. Seifert and C. Bechinger: *Characterizing potentials by a generalized Boltzmann factor* Phys. Rev. E Vol. 75 (2007) 060101 42, 47, 48, 52
- [78] P. Reimann: *Brownian motors: noisy transport far from equilibrium* Phys. Rep. Vol. 361 (2002) 57 42
- [79] J.W.M. Frenken and J.F. Van der Veen: *Observation of Surface Melting* Phys. Rev. Lett. Vol. 54 (1985) 134 42
- [80] P. Hänggi, P. Talkner and M. Borkovec: *Reaction-rate theory: fifty years after Kramers* Rev. Mod. Phys. Vol. 62 (1990) 251 44
- [81] H. Risken: *The Fokker-Planck Equation* Springer 1989 44
- [82] T. Speck and U. Seifert: *Restoring a fluctuation-dissipation theorem in a nonequilibrium steady state* Europhys. Lett. Vol. 74 (2006) 391 48

-
- [83] J. Baumgartl: *Lichtinduzierte Phasenübergänge in kolloidalen Suspensionen* Diplomarbeit, Universität Konstanz, (2003) 56
- [84] C. Lutz, M. Reichert, H. Stark and C. Bechinger: *Surmounting barriers: The benefit of hydrodynamic interactions* Europhys. Lett. Vol. 74 (2006) 719 62
- [85] A. Ajdari: *Electrokinetic 'ratchet' pumps for microfluidics* Appl. Phys. A Vol. 75 (2002) 271 65
- [86] F. Tessier and G.W. Slater: *Strategies for the separation of polyelectrolytes based on non-linear dynamics and entropic ratchets in a simple microfluidic device* Appl. Phys. A Vol. 75 (2002) 285 65
- [87] S. Bleil, P. Reimann and C. Bechinger: *Directing Brownian motion by oscillating barriers* Phys. Rev. E, Vol. 75 (2007) 031117 65
- [88] R.D. Astumian: *Thermodynamics and Kinetics of a Brownian Motor* Science Vol. 276 (1997) 917 65
- [89] R.D. Astumian and I. Derényi: *Fluctuation driven transport and models of molecular motors and pumps* Eur. Biophys. J. Vol. 27 (1998) 474 65
- [90] L.P. Faucheux, L.S. Bourdieu, P.D. Kaplan and A.J. Libchaber: *Optical Thermal Ratchet* Phys. Rev. Lett. Vol. 74 (1995) 1504 65, 66
- [91] P. Reimann and P. Hänggi: *Introduction to the physics of Brownian motors* Appl. Phys. A Vol. 75 (2002) 169 66
- [92] P. Reimann: *Supersymmetric Ratchets* Phys. Rev. Lett. Vol. 86 (2001) 4992 66
- [93] C.R. Doering and J.C. Gadoua: *Resonant Activation over a Fluctuating Barrier* Phys. Rev. Lett. Vol. 69 (1992) 2318 67
- [94] A.L. Pankratov and M. Salerno: *Adiabatic approximation and parametric stochastic resonance in a bistable system with periodically driven barrier* Phys. Rev. E Vol. 61 (2000) 1206 68
- [95] A.L. Pankratov and M. Salerno: *Resonant activation in overdamped systems with noise subjected to strong periodic driving* Phys. Lett. A Vol. 273 (2000) 162 68
- [96] M.I. Dykman, B. Golding, L.I. McCann, V.N. Smelyanskiy, D.G. Luchinsky, R. Mannella and P.V.E. McClintock: *Activated escape of periodically driven systems* Chaos Vol. 11 (2001) 587 68
- [97] P. Reimann and M. Evstigneev: *Pulsating potential ratchet* Europhys. Lett. Vol. 78 (2007) 50004 68, 69, 71
- [98] M. Evstigneev, P. Reimann, C. Schmitt and C. Bechinger: *Quantifying stochastic resonance: theory versus experiment* J. Phys: Cond. Matt. Vol. 17 (2005) S3795 74

-
- [99] P. Reimann: *Thermally Driven Escape with Fluctuating Potentials: A New Type of Resonant Activation* Phys. Rev. Lett. Vol. 74 (1995) 4576 74
- [100] P. Reimann: *Thermally activated escape with potential fluctuations driven by an Ornstein-Uhlenbeck process* Phys. Rev. E Vol. 52 (1995) 1579 74
- [101] R. Benzi, A. Sutera and A. Vulpiani: *The mechanism of stochastic resonance* J. Phys. A Vol. 14 (1981) 453 75
- [102] A. Simon and A. Libchaber: *Escape and Synchronization of a Brownian Particle* Phys. Rev. Lett. Vol. 68 (1992) 3375 75
- [103] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung and F. Marchesoni: *Stochastic resonance* Rev. Mod. Phys. Vol. 70 (1998) 223 75
- [104] M. Schreier, P. Reimann, P. Hänggi and E. Pollak: *Giant enhancement of diffusion and particle selection in rocked periodic potentials* Europhys. Lett. Vol. 44 (1998) 416 77
- [105] H. Gang, A. Daffertshofer and H. Haken: *Diffusion of Periodically Forced Brownian Particles Moving in Space-Periodic Potentials* Phys. Rev. Lett. Vol. 76 (1996) 4874 77
- [106] F. Sciortino: *One liquid, two glasses* Nature Materials Vol. 1 (2002) 145 80
- [107] G.M. Whitesides: *The origins and the future of microfluidics* Nature Vol. 442 (2006) 368 83
- [108] G.M. Whitesides and A.D. Stroock *Flexible Methods for Microfluidics* Physics Today, Vol. 54 (2001) 42 83
- [109] D.R. Reyes, D. Iossifidis, P.-A. Auroux and A. Manz: *Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology* Anal. Chem. Vol. 74 (2002) 2623 83
- [110] P.-A. Auroux D. Iossifidis, D.R. Reyes, and A. Manz: *Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications* Anal. Chem. Vol. 74 (2002) 2637 83
- [111] T. Vilkner D. Janasek and A. Manz: *Micro Total Analysis Systems. Recent Developments* Anal. Chem. Vol. 76 (2002) 3373 83
- [112] S. Bleil, D.W.M. Marr and C. Bechinger: *Field-mediated self-assembly and actuation of highly-parallel microfluidic devices* Appl. Phys. Lett., Vol. 88, (2006) 263515 83
- [113] N. Pamme: *Magnetism and microfluidics* Lab on a Chip Vol. 6 (2006) 24 83
- [114] *Microfluidics in commercial applications; an industry perspective* Lab on a Chip, Vol. 6 (2006) 1118 83
- [115] L. Mazzola: *Commercializing nanotechnology* Nature Biotechnology Vol. 21 (2003) 1137 83

- [116] C.L. Hansen, E. Skordalakes, J.M. Berger and S.R. Quake: *A robust and scalable microfluidic metering method that allows protein crystal growth by free interface diffusion* PNAS Vol. 99 (2002) 16531 84
- [117] F.R. Salemme: *A free interface diffusion technique for the crystallization of proteins for X-ray crystallography* Arch. Biochem. Biophys. Vol. 151 (1972) 533 84
- [118] J.W. Hong and S.R. Quake: *Integrated nanoliter systems* Nature Biotechnology Vol. 21 (2003) 1179 85
- [119] D.J. Beebe, G.A. Mensing and G.M. Walker: *Physics and applications of microfluidics in biology* Annu. Rev. Biomed. Eng. Vol. 4 (2002) 261 85
- [120] T. Thorsen, S.J. Maerkl and S.R. Quake: *Microfluidic Large-Scale Integration* Science Vol. 298 (2002) 580 86, 87
- [121] M.A. Unger, H.-P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer and S.R. Quake: *Monolithic Microfabricated Valves and Pumps by Multilayer Soft Lithography* Science Vol. 288 (2000) 113 86, 87
- [122] A. Terray, J. Oakey and D.W.M. Marr: *Microfluidic Control Using Colloidal Devices* Science Vol. 296 (2002) 1841 86, 88, 90
- [123] A. Terray, J. Oakey and D.W.M. Marr: *Fabrication of linear colloidal structures for microfluidic applications* Appl. Phys. Lett. Vol. 81 (2002) 1555 86, 88
- [124] O. D. Velev and K. H. Bhatt: *On-chip micromanipulation and assembly of colloidal particles by electric fields* Soft Matter Vol. 2 (2006) 738 86
- [125] M. Zimmermann, H. Schmid, P. Hunziker, and E. Delamarche: *Capillary pumps for autonomous capillary systems* Lab on the Chip Vol. 7 (2007) 119 86
- [126] J. Goulpeau, D. Trouchet, A. Ajdari and P. Tabeling: *Experimental study and modeling of polydimethylsiloxane peristaltic micropumps* J. Appl. Phys. Vol. 98 (2005) 044914 87
- [127] H.-P Chou, M.A. Unger and S.R. Quake: *A Microfabricated Rotary Pump* Biomed. Microdevices Vol. 3 (2001) 323 88
- [128] S.R. Quake and A. Scherer: *From Micro- to Nanofabrication with Soft Materials* Science Vol. 290 (2000) 1536 88
- [129] D. Liu, M. Maxey and G.E. Karniadakis: *Modeling and optimization of colloidal micro-pumps* J. Micromech. Microeng. Vol. 14 (2004) 567 88
- [130] E. Purcell: *Life at Low Reynolds Number* Am. J. Phys. Vol. 45 (1977) 3 91
- [131] R.D. Astumian and P. Hänggi: *Brownian Motors* Phys. Today Vol. 55 (2002) 33 91
- [132] A. Günther and K.F. Jensen: *Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis* Lab on a Chip Vol. 6 (2006) 1487 93

- [133] D.C. Duffy, J.C. McDonald, O.J.A. Schueller and G.M. Whitesides: *Rapid Prototyping of Microfluidic Systems in Poly(dimethylsiloxane)* Anal. Chem. Vol. 70 (1998) 4974 94
- [134] Datenblätter finden sich auf http://www.microchem.com/products/su_eight.htm 94, 97
- [135] D. Mijatovic, J.C.T. Eijkel and A. van den Berg: *Technologies for nanofluidic systems: top-down vs. bottom-up: A review* Lab on a Chip Vol. 5 (2005) 492 96
- [136] G.M. Whitesides and B. Grzybowski: *Self-Assembly at All Scales* Science Vol. 295 (2002) 2418 98
- [137] B.A. Grzybowski, H.A. Stone and G.M. Whitesides: *Dynamic self-assembly of magnetized, millimetre-sized objects rotating at a liquid-air interface* Nature Vol. 405 (2000) 1033 98
- [138] A.H. Flood, J.F. Stoddart, D.W. Steuerman and J.R. Heath: *Whence Molecular Electronics?* Science Vol. 306 (2004) 2055 98
- [139] J.D. Badjic, V. Balzani, A. Credi and S. Silvi, J.F. Stoddart: *A Molecular Elevator* Science Vol. 303 (2004) 1845 98
- [140] H.G. Craighead: *Nanoelectromechanical Systems* Science Vol. 290 (2000) 1532 98
- [141] S. Kawata, H.-B. Sun, T. Tanaka and K. Takada: *Finer features for functional microdevices* Nature Vol. 412 (2001) 697 98
- [142] *Videos: Selbstanordnung von Kolloidclustern, Pumpen und Ventile* <http://www.pi2.uni-stuttgart.de/research/movies.php> 98, 100, 104, 106
- [143] E. Allahyarov and G. Gompper: *Mesoscopic solvent simulations: Multiparticle-collision dynamics of three-dimensional flows* Phys. Rev. E Vol. 66 (2002) 036702 101
- [144] M. Ripoll, K. Mussawisade, R.G. Winkler and G. Gompper: *Dynamic regimes of fluids simulated by multiparticle-collision dynamics* Phys. Rev. E Vol. 72 (2005) 016701 101
- [145] H. Lee, Y. Liu, D. Hamb and R.M. Westervelt: *Integrated cell manipulation system: CMOS microfluidic hybrid* Lab on the Chip, Vol. 7 (2007) 331 104, 107
- [146] K. Ehrmann, N. Saillen, F. Vincent, M. Stettler, M. Jordan, F.M. Wurm, P.-A. Besse and R. Popovic: *Microfabricated solenoids and Helmholtz coils for NMR spectroscopy of mammalian cells* Lab on the Chip, Vol. 7 (2007) 373 104, 106
- [147] P. Guillot et al.: *Viscosimeter on a Microfluidic Chip* Langmuir Vol. 22 (2006) 6438 105

-
- [148] A.Y. Fu, C. Spence, A. Scherer, F.H. Arnold, and S.R. Quake: *A microfabricated fluorescence-activated cell sorter* Nature Biotechnology Vol. 17 (1999) 1109 107
- [149] M.P. MacDonald, G.C. Spalding and K. Dholakia: *Microfluidic sorting in an optical lattice* Nature Vol. 426 (2003) 421 107
- [150] C.J. Campbell and B.A. Grzybowski: *Microfluidic mixers: from microfabricated to self-assembling devices* Phil. Trans. R. Soc. Lond. A Vol. 362 (2004) 1069 109
- [151] H. Song, M.R. Bringer, J.D. Tice, C.J. Gerdts and R.F. Ismagilov: *Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels* Appl. Phys. Lett. Vol. 83 (2003) 4664 109
- [152] R.F. Fox: *Construction of the Jordan basis for the Baker map* Chaos Vol. 7 (1997) 254 110
- [153] R. Calhoun, A. Yadav, P. Phelan, A. Vuppu, A. Garcia and M. Hayes: *Paramagnetic particles and mixing in micro-scale flows* Lab on the Chip Vol. 6 (2006) 247 110
- [154] M. Kostur, M. Schindler, P. Talkner and P. Hänggi: *Chiral Separation in Microflows* Phys. Rev. Lett. Vol. 96 (2006) 014502 111
- [155] R. Eichhorn: *Private Kommunikation* Universität Bielefeld 111

Danksagung

Hier möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken.

Professor Clemens Bechinger für die Möglichkeit diese Doktorarbeit an seinem Institut in entspannter Atmosphäre anfertigen zu können. Ich habe sehr von seinem Gespür für interessante Experimente, der exzellenten Ausrüstung der Labors und von seiner Fähigkeit zu motivieren profitiert. Ohne Zweifel hat dieses Manuskript deutlich durch seine Korrekturen gewonnen.

Ohne die Hilfe von Professor David Marr wäre der Mikrofluidikteil der Arbeit wohl nicht zustande gekommen. Er hat uns während der ersten Gehversuche auf diesem Gebiet tatkräftig unterstützt und steht uns bis heute mit guten Ideen zur Seite.

Professor Peter Reimann und Mykaylo Evstigneev, die mir bei den beiden Kapiteln, die vom thermischen Partikeltransport handeln, mit theoretischem Support zur Seite standen. Mein Dank gilt auch Hans Hennig von Grünberg und seiner Arbeitsgruppe, die mich beim ersten Projekt dieser Doktorarbeit tatkräftig unterstützt hat. Leider hat es, da es nicht zum Motto 'Transport' passt, keinen Eingang ins Manuskript gefunden.

Dusan Babic möchte ich für die Einführung in das Experiment und für den prompten Support rund um das Thema AOD danken. Überhaupt wurde das Leben ums Experiment viel abwechslungsreicher, nachdem im letzten Jahr die Kollegen Roel Dullens und Tobias Sawetzki zu mir stießen. Von Olga Zvyagolskaya, die sich während ihrer Diplomarbeit mit großem Engagement mit der Giant Diffusion beschäftigt hat, konnte ich viel profitieren. Auch Valentin Blickle hat durch viele Diskussionen zum Erfolg des Giant Diffusion Projekts beigetragen. Allen Vieren sei an dieser Stelle für den Spaß im Labor und die vielen Diskussionen gedankt.

Die gute Atmosphäre am Lehrstuhl hat mir die Arbeit wesentlich erleichtert. Ich möchte allen Mitgliedern des Instituts für die vielen lustigen Runden in der Kaffecke danken. Dies gilt insbesondere für meine langjährigen Wegbegleiter aus Konstanzer Zeiten Jörg Baumgartl und Valentin Blickle und für meine Korrekturleser Christopher Hertlein und David Marr.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren moralische und finanzielle Unterstützung das Studium und die anschließende Promotion nicht möglich gewesen wären.

Erklärung

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

Stuttgart, 26. Juli 2007

Stefan Bleil