

Alternativer Migrationsmechanismus
in Mikrofluidiksystemen:

Absolut negative Mobilität

Diplomarbeit

zur Erlangung des Grades eines
Diplom-Physikers

vorgelegt von

Jan Regtmeier

Fakultät für Physik

Universität Bielefeld

Februar 2005

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und dabei keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Bielefeld, den 11.02.2005

(Jan Regtmeier)

Gutachter

Prof. Dr. Dario Anselmetti

Prof. Dr. Peter Reimann

Datum des Einreichens der Arbeit: 11.02.2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	6
2.1	Hydrodynamik	6
2.1.1	Viskosität	6
2.1.2	Druckeffekte in Mikrofluidiksystemen	7
2.1.3	Reynoldszahl & laminare Strömung	9
2.2	Elektroosmose	10
2.3	Elektrophorese eines geladenen Partikels in einer Elektrolytlösung	14
2.4	Coulomb-Wechselwirkung zwischen Partikeln	18
2.5	Brown'sche Bewegung und Diffusion	19
3	Absolut negative Mobilität: theoretische Modellierung und Simulation	22
3.1	Absolut negative Mobilität	22
3.2	Übertragung der Ideen auf eine experimentell realisierbare Struktur . . .	27
3.3	Modellierung	28
3.4	Skalierung zur Anpassung der Simulation an das Experiment	32
4	Materialien und Methoden	33
4.1	Verwendete Chemikalien und Materialien	33
4.2	Herstellung des SU-8 Masterwafers	34
4.3	Herstellung der Mikrostrukturen	35
4.4	Oberflächen- und Probenbehandlung	37
4.5	Experimenteller Aufbau	37
4.6	Messmethodiken	38
5	Resultate und Diskussion	41
5.1	Funktionsfähige Mikrostrukturen	41

5.2	Realisierung des Nichtgleichgewichtsantriebes und einer statischen Störung	45
5.3	Experimentelle Charakterisierung der Partikel in Mikrostrukturen	47
5.3.1	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	47
5.3.2	Bestimmung der freien Mobilität der Partikel im elektrischen Feld	48
5.4	Simulation	49
5.4.1	Berechnung der Anpassungsparameter	49
5.4.2	Numerische Berechnung des elektrischen Feldes	50
5.4.3	Zeitschritt- und Fehlerabschätzung	50
5.5	Experimenteller Nachweis absolut negativer Mobilität	54
6	Zusammenfassung und Ausblick	59
	Literaturverzeichnis	62

Abstract

Perturbing an equilibrium system by a static force causes a response into the direction of that force. But what happens, if the system is far from thermodynamic equilibrium? Intuitively, one may expect the system to follow the direction of the force, too.

Paradoxically, it has been reported theoretically in reference [1] that the average motion of a single Brownian particle can be opposite to a small applied force. This behaviour is called *Absolute Negative Mobility* and does not violate the second law of thermodynamics because it is far from equilibrium. The potential experienced by the particle was periodic and symmetric under spatial inversion, forming a landscape of gaps and traps inhibiting a straightforward passing of the particle.

We experimentally demonstrate the negative mobility of non-interacting Brownian particles. Charged microspheres show in fact an average motion against a static electric force, in a structure implementing the idea of the theoretical potential. The experiment was carried out in a poly(dimethylsiloxane) microfluidic device with micrometer sized periodically alternating structures using electrokinetic driving forces and carboxylated polystyrene particles of $2\text{ }\mu\text{m}$ diameter in physiological buffer solution. This setup enables high parallelisation and may open the way to use the system for biological applications such as separation or sorting of cells and cell organelles.

1 Einleitung

Stört man ein System im thermodynamischen Gleichgewicht durch eine statische Kraft, so erwartet man eine Antwort in Richtung dieser Kraft. Was geschieht aber, wenn man sich fern vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet? Beruhend auf dieser Fragestellung gab es in jüngster Zeit vermehrt Versuche, Effekte fern des thermodynamischen Gleichgewichtes zu untersuchen. Hinzu kam in den letzten Jahren die Einsicht, das thermische Rauschen nicht als Störung zu betrachten, sondern es gewinnbringend zu nutzen [2][3].

Paradoxerweise haben Simulationen gezeigt, dass - obwohl das Setup eines ungestörten System fern des thermodynamischen Gleichgewichts einen gerichteten Transport ausschließt - sich als Antwort auf eine Störung in Form einer statischen Kraft, ein Partikelstrom entgegen dieser Kraft ergeben kann, unter Ausnutzung des allgegenwärtigen thermischen Rauschen (Absolut negative Mobilität) (ANM) [1][4]. Dies steht nicht im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, da man sich fern des thermodynamischen Gleichgewichtes befindet.

So überraschend der Effekt der absolut negativen Mobilität zunächst sein mag, so gibt es schon zahlreiche Arbeiten auf diesem Gebiet der Physik fern des Gleichgewichts, vergleiche z.B. die Reviews [2][3]. Ein Beispiel unter vielen ist die beobachtete absolut negative Mobilität von Elektronen in einem speziellen, stark zusammenhaltenden Gas, einhergehend mit der Effekt des Joule Cooling [5]. Für eine AC-getriebene doppelte Quantenquelle wurde in einem Aufsatz absolut negative Leitfähigkeit publiziert [6]. Bei diesen Effekten handelt es sich um rein quantenmechanische Erscheinungen. Des weiteren wird negative Mobilität von gekoppelten Phasenoszillatoren theoretisch beschrieben [7], neben anderen interessanten Effekten wie anomaler Hysterese. Es gibt auch Arbeiten zu absolut negativer Mobilität von wechselwirkenden brown'schen Partikeln. In diesen Fällen sind die Ursachen allerdings kollektive Effekte [3]. Des weiteren gibt es Veröffentlichungen zur absolut negativen Mobilität im Rahmen des Random Walk [8][9].

Ein weiterer paradoxer Effekt ist jedem vertraut: der sogenannte Paranus-Effekt. Man

öffnet eine Müslipackung und alle großen Stücke liegen oben auf, wohingegen die kleinen leichteren Partikel sich alle am Boden sammeln. Auf den ersten Blick erstaunlich, dass die schwereren Stücke entgegen der Gravitation nach oben gehen. Dieser Effekt hat allerdings nichts mit negativer Mobilität zu tun, sondern basiert auf einem empfindlichen, nicht monotonen Wechselspiel von Partikeldichten und Luftdruck [10].

Zum besseren Verständnis der absolut negativen Mobilität soll der Effekt von anderen paradoxen, kontraintuitiven Effekten, wie z.B. einer Ratsche oder differentieller negativer Mobilität unterschieden werden. All diese zeigen unterschiedliche Charakteristika (Abbildung 1.1) [3]:

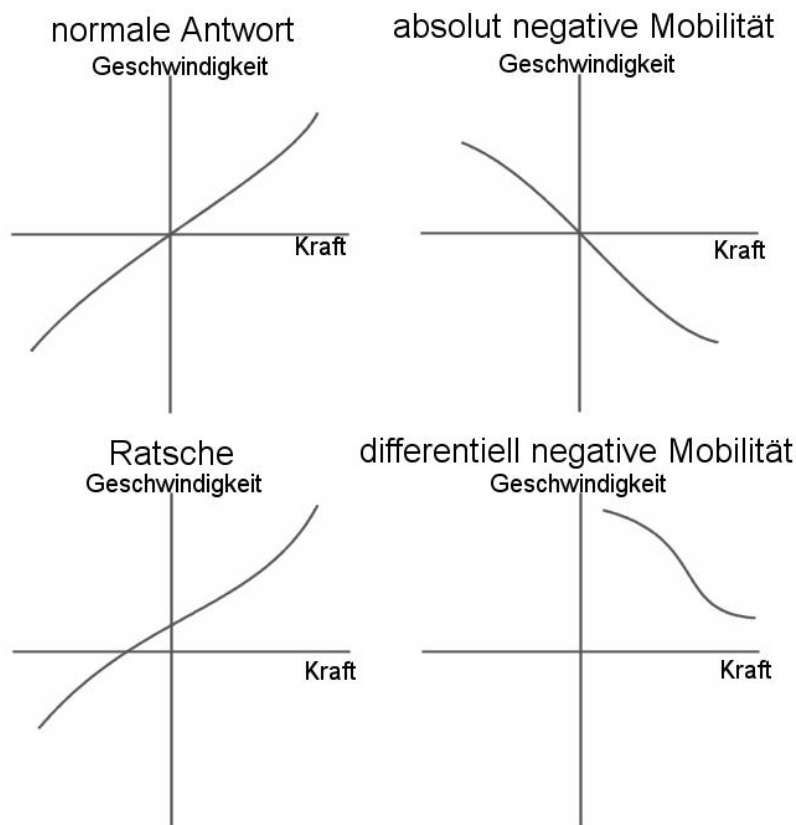


Abbildung 1.1: (normale Antwort): die Geschwindigkeit nimmt mit der Kraft zu und hat deren Richtung; (absolut negative Mobilität) negative Steigung im Nullpunkt und damit eine Geschwindigkeit entgegen der Kraft; (Ratsche) bei $F=0$ eine von Null verschiedene Geschwindigkeit [2]; (differentielle negative Mobilität) eine Geschwindigkeit in Richtung der Kraft, allerdings nimmt die Geschwindigkeit mit zunehmender Kraft ab

Die Antwort auf eine Störung ist im Normalfall die Folgende: die Antwort des Systems

geht in Richtung der Kraft, und bei verschwindender Kraft, ist die Geschwindigkeit Null. Betrachtet man eine Ratsche, so ist das herausstechende Merkmal die bei Kraft Null nicht verschwindende Geschwindigkeit. Die absolut negative Mobilität dagegen zeichnet sich durch eine negative Steigung um den Ursprung herum aus. Somit ist die Antwort des Systems der Kraft entgegengesetzt. Ist allerdings die Kraft Null, so ist auch die Geschwindigkeit Null. Bei der differentiell negativen Mobilität sinkt die Geschwindigkeit bei zunehmender Kraft. Trotzdem ist die Geschwindigkeit in Richtung der Kraft.

Das Ziel dieser Arbeit ist nun der experimentelle Nachweis der absolut negativen Mobilität von nicht wechselwirkenden, μm großen Partikeln. Somit ist der hier untersuchte Effekt weder quantenmechanischer noch kollektiver Natur. Des weiteren sollen die experimentellen Ergebnisse mit einer den experimentellen Gegebenheiten angepassten Simulation verglichen werden.

Um ein Experiment zum Nachweis der ANM zu realisieren, wird ein Mikrofluidiksystem genutzt, da dieser Ansatz nahezu ideale Bedingungen zur Untersuchung des Effektes bietet. Auf Grund der geringen Größe der Partikel von $2\mu m$ und der Viskosität von Wasser, ergibt sich ein System, welches in der Theorie als stark überdämpft angenommen werden kann. Auf Grund der Größe der Partikel ist die Diffusion experimentell beobachtbar und trotz ihrer Ladung sind die Partikel in einem wässrigen Medium nahezu wechselwirkungsfrei.

Ein häufig im Kontext von Mikrofluidikanwendungen benutztes Schlagwort ist die sogenannte Lab-on-a-chip Technologie. Die Idee ist viele Komponenten, von der Aufbereitung über Transport bis hin zur Trennung und Detektion in miniaturisierten Analysystemen auf einem Chip zu integrieren [11][12][13]. Man bedient sich Strukturen und Kanälen in der Größenordnung einiger μm und reduziert damit die benötigten Analytmengen drastisch gegenüber üblichen Labortechniken.

Eine von zahlreichen realisierten Anwendungen ist die Sequenzierung von DNA, welche in einem Mikrofluidiksystem um ein Vielfaches schneller möglich ist als bei der Gelelektrophorese [12][14]. Des weiteren gibt es Veröffentlichungen zur Proteintrennung und zur Polymerasekettenreaktion in solchen Systemen [12]. Für eine umfassendere Einführung und Vorstellung der schon realisierten Möglichkeiten in der Lab-on-a-chip Technologie, vergleiche die Reviews [11][12].

Die ersten Mikrofluidikchips wurden alle in Glas oder Silizium gefertigt, was teuer und aufwendig ist [15]. Doch mittels des sogenannten Rapid Prototyping, also der Möglichkeit schnell und günstig neue Chips mit verändertem Layout zu realisieren, existieren Alternativen. Für diese Arbeit wird die sogenannte Soft Lithographie [16] genutzt. Man produziert eine Vorlage oder einen Stempel und formt damit in ein Polymer

die gewünschten Strukturen und erzeugt auf diesem Weg die benötigten Kanäle und Geometrien.

Neben diesen allgemeinen Methoden gibt es in den vergangenen Jahren viele Veröffentlichungen zum Thema Migration und Trennung von Zellen oder Zellinhalten (Minireview [17]). Ein Beispiel ist die Nutzung eines Siebes mit gebrochener räumlicher Inversions-symmetrie [18][19]. Dort werden Partikel mit Hilfe der Diffusion nach Größe sortiert. Kürzlich wurde auch ein Separationsmechanismus präsentiert, der Teilchen sogar deterministisch lateral trennt, was den Prozess sehr beschleunigt [20]. Des weiteren gibt es Arbeiten zu alternativen Migrationsmechanismen von DNA in strukturierten Mikrokanälen. Unterschiedlich lange DNA-Stränge weisen auf Grund der Strukturierung unterschiedliche Mobilitäten auf und können auf diesem Wege separiert werden [21].

Und in diesem Zusammenhang von Migration und Trennung steht auch der hier unternommene Versuch, absolut negative Mobilität einzelner, nichtwechselwirkender Brown'scher Partikel als neuen Migrationsmechanismus in einem Mikrofluidiksystem experimentell nachzuweisen. Dazu wird ein System fern des thermodynamischen Gleichgewichts realisiert, durch Anlegen einer Rechteckspannung $U(t)$ an eine spezielle Mikrostruktur:

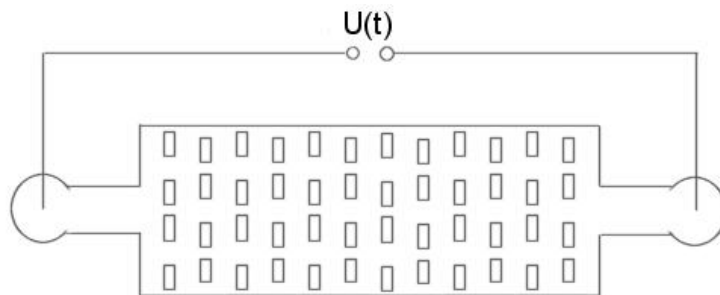


Abbildung 1.2: Schema der experimentellen Realisierung. Im Kanal der Struktur sind Hindernisse so angeordnet, dass ein Partikel der auf Grund der angelegten Spannung elektrokinetisch bewegt wird, nur mit der Diffusion mehr als zwei Reihen passieren kann.

Die Fortbewegung der Partikel wird durch die Hindernisse der verwendeten Geometrie eingeschränkt. Ein Umlaufen der Hindernisse ist nicht deterministisch, sondern nur unter Ausnutzung der Diffusion möglich. Somit entsteht ein komplexes Wechselspiel, aus thermischem Rauschen und nicht-linearer Dynamik fern vom Gleichgewicht.

Und dieser Ansatz führt zum Ziel: der gelungene experimentelle Nachweis der ANM ist in nahezu quantitativer Übereinstimmung mit der Simulation, und somit eröffnen sich Perspektiven für spätere Optimierungen und potentielle Anwendungen dieses Effektes.

Diese Arbeit ist nun wie folgt aufgebaut: zuerst erfolgt die Darlegung der zum Verständnis des Experimentes notwendigen theoretischen Grundlagen. Daran schließen sich theoretische Überlegungen zur absolut negativen Mobilität an. In diesem Abschnitt werden aber neben den rein theoretischen Überlegungen, auch die Ideen der Modellierung und der Übertragung auf realisierbare Strukturen erläutert. Es schließen sich die experimentell genutzten Materialien und Methoden an. Den Schluß bilden die gewonnenen Resultate und deren Diskussion.

2 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die erforderlichen Grundlagen zum Verständnis des Experimentes gelegt. Es sind zahlreiche Aspekte zu beachten: zum einen findet das Experiment in einem Mikrofluidiksystem statt. Auf dieser Größenskala kommen einige Effekte deutlicher zum Vorschein, weshalb man auch von Mikrohydrodynamik spricht [22]. Somit sind zum Verständnis eine Betrachtung der Viskosität, von Druckeffekten, welche Strömungen zur Folge haben, und der Reynoldszahl in solchen Systemen angebracht. Zudem findet das Experiment in einer Elektrolytlösung statt. Neben der Mikrohydrodynamik hat man deshalb auch mit einer Vielzahl von elektrostatischen bzw. elektrokinetischen Effekten zu tun. Am Anfang soll nun eine Betrachtung einiger Effekte der Hydrodynamik stehen.

2.1 Hydrodynamik

2.1.1 Viskosität

Die Viskosität gibt die Fähigkeit einer Flüssigkeit an, Scherkräfte weiterzugeben. Nimmt man an, dass sich die Flüssigkeit an der Grenzfläche zur einer Platte auf Grund der Reibung genau so schnell bewegt wie die Platte selbst, d.h. relativ zur Platte die Geschwindigkeit Null hat, so spricht man von der sogenannten no-slip Randbedingung. Als Konsequenz ergibt sich, für einen zwischen zwei sich unterschiedlich schnell bewegenden Platten befindlichen Flüssigkeitsfilm, ein Geschwindigkeitsgradient (vergleiche Abbildung 2.1). Der Plattenabstand beträgt Z , und F und R sind die wirkende Kraft bzw. die Reibungskraft.

Dieser Geschwindigkeitsgradient ergibt nun Scherkräfte innerhalb der Flüssigkeit. Die Proportionalitätskonstante zwischen der viskosen Schubspannung σ_η und der Scherrate, also der Änderung der Geschwindigkeit senkrecht zur Plattenbewegung [14]

$$\sigma_\eta = \eta \frac{dv}{dz} \quad (2.1)$$

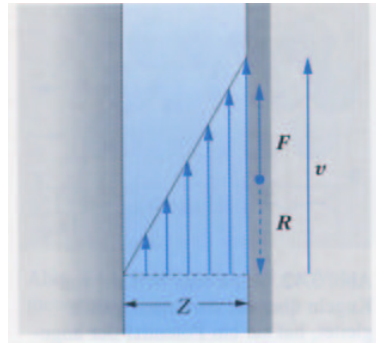


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des entstehenden Geschwindigkeitsgradienten, wenn sich eine Fläche gegenüber einer zweiten bewegt. Die Ursache des Gradienten, und der Fortsetzung der Geschwindigkeit, ist in der Viskosität der Flüssigkeit zu finden [14].

bezeichnet man als Viskosität η , auch dynamische Viskosität genannt.

2.1.2 Druckeffekte in Mikrofluidiksystemen

Die Oberflächenspannung hat ihre Ursache in der unterschiedlichen Energie der Moleküle innerhalb der Flüssigkeit und an der Grenzfläche, z.B. Luft oder auch Glas. Da die Energie an der Oberfläche größer ist als im Inneren, auf Grund der an der Oberfläche fehlenden Anziehungskräfte, wird die Oberfläche minimiert. Die angestrebte Form ist eine Kugel, da diese das kleinste Oberflächen zu Volumen Verhältnis aller dreidimensionalen Objekte hat [14]. Um eine gekrümmte Oberfläche aufrecht zu erhalten, ist ein Innendruck erforderlich.

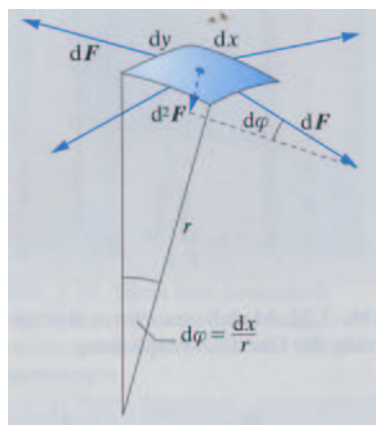


Abbildung 2.2: Skizze zur Herleitung des Drucks innerhalb einer gewölbten Wasseroberfläche [14]

Anschaulich kann man diesen Überdruck an einer Seifenblase berechnen (Abbildung 2.2). An beiden Seiten dy eines gekrümmten Flächenstücks $dA = dxdy$ einer Seifenblase mit Radius r , greift eine tangentielle Kraft vom Betrag $dF = \sigma dy$ an, mit σ als Oberflächenspannung (hierbei wird nun eine der beiden Grenzschichten der Seifenblase beachtet). Auf Grund der Krümmung bilden die nun rechts und links angreifenden Kräfte einen Winkel von $d\varphi = dx/r$, womit sich eine Normalkraft vom Betrag $d^2F = dF d\varphi = 2\sigma dy dx/r$ nach innen ergibt. Damit diese nach innen gerichteten Kräfte die Seifenblase nicht zerstören, muß im Inneren ein entsprechender Gegendruck herrschen, mit $d^2F = \Delta p dA$. Somit ergibt sich

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.2)$$

Analog herrscht dieser Druck in jeder einfachen nach aussen gewölbten Flüssigkeitsoberfläche.

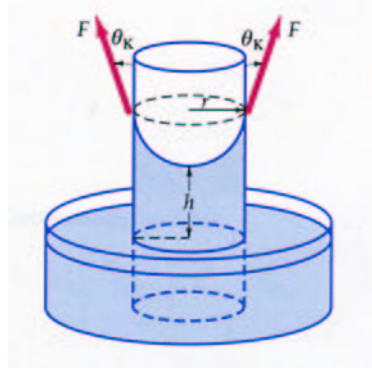


Abbildung 2.3: Auf Grund der Oberflächenspannung entsteht z.B. bei Wasser in einer Glaskapillare ein solcher Meniskus, welcher die Flüssigkeitssäule entgegen der Schwerkraft die Kapillare hinaufzieht [23].

Stellt man, wie in Abbildung 2.3 zu sehen, eine Kapillare aus Glas senkrecht in ein mit Wasser gefülltes Glas, so steigt eine Flüssigkeitssäule in der Kapillare auf. Die Ursache der Kapillarität ist in der Oberflächenspannung zu finden. Die Höhe ergibt sich im Gleichgewicht zwischen Schweredruck und dem Zug $2\sigma/r$ der halbkugeligen Hohlfläche [14]:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta_K}{\rho g r} \quad (2.3)$$

mit θ_K dem Winkel der Benetzung. Neben Druckeffekten aus der Krümmung eines Tropfen oder des Meniskus in einer Kapillare, kommen noch Effekte auf Grund unterschiedlich hoch befüllter Reservoirs hinzu. Den Druckunterschied kann man wie folgt

ausdrücken [24]:

$$\Delta p = \rho g h \quad (2.4)$$

mit ρ der Dichte der Flüssigkeit, g der Erdbeschleunigung, und h der Höhenunterschied der Befüllung der Reservoirs.

Ein Druckunterschied resultiert anschaulich in einem Fluß. Die Geschwindigkeit dieses Flusses kann man näherungsweise angeben [24]

$$v = \frac{H^2}{3\eta} \left(-\frac{\Delta p}{L} \right) \quad (2.5)$$

wobei er von verschiedenen Parametern abhängt: H die Höhe des Kanals, η die dynamische Viskosität und Δp die Druckdifferenz über die Länge L . Die Ursache des Druckunterschiedes kann zum einen aus der Krümmung einer Wasseroberfläche stammen, oder aus einem Höhenunterschied. Allerdings ist es so, dass die Drücke auf Grund der Krümmung deutlich größer sind, als die verursacht durch unterschiedliche Befüllhöhen [24]. Gibt man einen Wassertropfen mit einem Radius von $2mm$ auf ein Reservoir so erzeugt dieser einen Druck von $73Pa$, was in eine Geschwindigkeit von $180 \frac{\mu m}{s}$ resultiert, unter den Annahmen der Viskosität und Oberflächenspannung von Wasser, einer Kanalhöhe von $9\mu m$, unter Vernachlässigung der Zuführungskanäle und einer Gesamtlänge von $11mm$. Um mit Hilfe einer Wassersäule eine vergleichbare Geschwindigkeit zu erzielen, muss diese ca. $8mm$ hoch sein.

2.1.3 Reynoldszahl & laminare Strömung

Wesentlich zur Klassifizierung von Strömungen ist die Reynoldszahl [14]

$$Re = \frac{\rho v R}{\eta} \quad (2.6)$$

mit ρ , η die Dichte und Viskosität der Flüssigkeit, v die Geschwindigkeit, mit der sich ein Objekt mit Radius R durch die Flüssigkeit bewegt. Diese dimensionslose Zahl gibt das Verhältnis von Trägheitskraft zur viskosen Kraft wieder, und wenn Re klein ist, dominiert die viskose Kraft. Neben der Mikrofluidik sind solch kleine Reynoldszahlen auch in der Geophysik interessant, da die Viskosität des Erdmantel sehr groß ist und somit Re klein [25].

Die selbe Gleichung ist anwendbar, um die Reynoldszahl in Mikrofluidikkanälen zu bestimmen. Nur der Radius R muss durch einen hydraulischen Parameter D_h ersetzt werden [26]. Für runde Kapillaren gilt, dass D_h gleich dem Radius der Kapillare ist. Für

einen eckigen Kanal, der sehr viel breiter (Breite B) als hoch (Höhe H) ist, kann man $D_h = 2H$ approximieren [27].

Um ein Gefühl für die verschiedenen Größenordnungen der Reynoldszahl zu bekommen, ein Paar Beispiele: ein schwimmender Mensch hat $Re = 10^4$, ein Goldfisch ungefähr 10^2 .

Es gibt verschiedene Regime, charakterisiert durch die Reynoldszahl [28]:

- $Re \ll 1$ Trägheitskräfte können vernachlässigt werden, d.h. das System kann als stark überdämpft angenommen werden
- $Re < 1000$ die Strömung ist laminar
- $Re > 1000$ die Strömung ist turbulent

Für einen μm großen Partikel in einem Mikrofluidikkanal ergibt sich ungefähr ein Wert von $Re \approx 10^{-3} - 10^{-5}$. Da also in dem hier betrachteten System immer $Re \ll 1$ gilt, ist die Strömung somit laminar und frei von Turbulenzen.

2.2 Elektroosmose

Nach Abhandlung einiger hydrodynamischer Effekte, soll nun die Betrachtung von elektrokinetischen Effekten folgen, die auf Grund von Oberflächenladung und angelegten elektrischen Feldern auftreten.

Als elektroosmotischen Fluss (EOF) bezeichnet man die relative Bewegung einer Flüssigkeit zu einer ortsfesten geladenen Oberfläche durch das Anlegen eines elektrischen Feldes. Wenn Glas oder PDMS in Kontakt mit einer wässrigen Lösung ($\text{pH} \geq 2$) kommt, deprotonieren die Silanol-Gruppen an der Oberfläche [29], wobei sich je nach pH-Wert unterschiedliche Ladungsdichten ergeben. Ist die Oberfläche dementsprechend negativ geladen, bildet sich eine Schicht aus positiv geladenen Gegenionen, die aus dem Wasser oder Puffer stammen. Ein angelegtes elektrisches Feld versetzt die positive Schicht in Bewegung und damit, auf Grund der Viskosität und der geringen Abmessungen des Kanals, die gesamte Flüssigkeit. Somit erklärt sich auch das pfropfengleiche Strömungsprofil des EOF, welches sich deutlich vom parabolischen Profil einer druckinduzierten Strömung unterscheidet (Abb 2.4).

Um den EOF theoretisch quantitativ beschreiben zu können, muß man im ersten Schritt die Ladungsverteilung an der Oberfläche und die Verteilung der Gegenionen in der Nähe der Oberfläche betrachten.

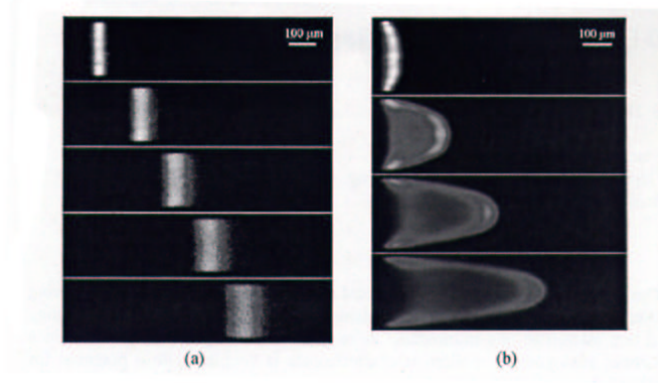


Abbildung 2.4: Experimentell beobachtete Flußprofile [29], links des EOF (a) und rechts ein druckgetriebenes Profil (b). Man erkennt klar das parabelförmige Profil des druckgetriebene und, das flache, scharfe Profil des EOF.

Die Ladungsdichte in der Lösung in Abhängigkeit von der Entfernung kann man wie folgt angeben [30]:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_i(x) \quad (2.7)$$

wobei z_i die Valenz des jeweiligen Ions, e die Ladung eines Elektrons und $n_i(x)$ die Dichte der Ionen vom Typ i im Abstand x senkrecht zur Oberfläche beschreibt. Zur Angabe der Dichte schlugen Debye und Hückel folgende Idee vor: die Dichte entsteht durch einen Wettbewerb zwischen der elektrostatischen Anziehung der Ionen durch die Oberfläche und die Randomisierung durch Brown'sche Bewegung. Dieser Wettbewerb läßt sich mit Hilfe der Boltzmannverteilung beschreiben:

$$\frac{n_i(x)}{n_{i0}} = \exp\left(\frac{-z_i e \Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

wobei n_{i0} die Anzahl der Ionen pro Volumen bei Potential Null darstellt. $\Psi(x)$ ist das elektrische Potential und $k_B T$ die thermische Energie. Setzt man diesen Ausdruck in den Ausdruck für die Ladungsdichte ein, so ergibt sich:

$$\rho(x) = \sum_i z_i e n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \Psi(x)}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Zur Vereinfachung wird nun angenommen, dass $z_i e \Psi(x) \ll k_B T$ gilt. Somit kann der Exponentialausdruck als Reihe entwickelt werden, $e^x \approx (1 - x)$, und es ergibt sich unter der Annahme der Ladungsneutralität ($\sum_i z_i e n_{i0} = 0$):

$$\rho(x) = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i0}}{k_B T} \Psi(x) \quad (2.10)$$

Um die Verbindung von $\rho(x)$ und $\Psi(x)$ herzustellen, wird noch die Poissongleichung benötigt:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (2.11)$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit ist. Setzt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, erhält man die folgende Differentialgleichung:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \kappa^2\Psi(x) \quad (2.12)$$

mit $\kappa^2 = \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{i0}}{\epsilon k_B T}$. Die Größe $\frac{1}{\kappa}$ bezeichnet man auch als die sogenannte Debye-Länge l_D oder auch Abschirmlänge. Den Term $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i$, wobei c_i die Ionenkonzentrationen im Puffer sind, bezeichnet man auch als Ionenstärke. Somit kann man in einer wässrigen Lösung (T=298K, $\epsilon_r = 78,3$) die Debye-Länge wie folgt abschätzen [31][30]:

$$l_D = \frac{3 \cdot 10^{-9} \text{m}}{\sqrt{I}} \quad (2.13)$$

Die DGL (2.12) kann nun einfach mit folgenden Randbedingungen gelöst werden: $\Psi = \Psi_0$ bei $x=0$, und $\Psi = 0$ bei $x \rightarrow \infty$. Damit ergibt sich:

$$\Psi(x) = \Psi_0 e^{-\kappa x} \quad (2.14)$$

d.h. das Potential fällt exponentiell mit einer Zerfallskonstante κ ab.

Um einen expliziten Ausdruck für die Ladungsdichte zu finden, setzt man $\Psi(x)$ in Gl.(2.10) und erhält

$$\rho(x) = \epsilon \kappa^2 \Psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (2.15)$$

Eine Erweiterung der bisher entwickelten Modellvorstellung liefert das sogenannte Stern-Modell. Dem zu Folge bildet sich eine starre Schicht, die sogenannte Stern-Schicht von adsorbierten Ionen an einer geladenen Oberfläche. Die Dicke, dieser auch als Bjerrum Schicht bezeichneten Schicht kann man wie folgt abschätzen [32]

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT} \quad (2.16)$$

wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante der umgebenden Flüssigkeit ist. An die starre Schicht schließt sich die sogenannte diffuse Schicht an, die Diffusion der Gegenionen auf Grund der thermischen Bewegung erlaubt. Diese zwei Schichten bezeichnet man als elektrische Doppelschicht (EDL). Innerhalb der starren Schicht fällt das $\Psi(x)$ Potential linear ab, wenn man sich senkrecht zur Oberfläche entfernt und in der diffusen Schicht fällt

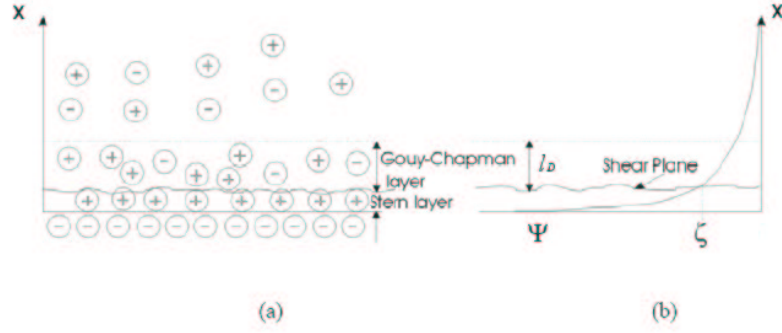


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Gouy-Chapman- und der Sternschicht [29]. In der starren Sternschicht sind die Gegenionen fest gebunden. Es schließt sich die diffusive Gouy-Chapman-Schicht an. An der Grenzschicht zwischen diesen Schichten wird das ζ - Potential definiert.

das Potential exponentiell ab (vergleiche Gl. (2.14)). Das Potential an der Grenzschicht zwischen starrer und diffuser Schicht bezeichnet man als ζ -Potential [33][34][35].

Aus diesen Überlegungen zu Potential und Ladungsverteilungen kann man die Geschwindigkeit des EOF herleiten [36][30]. Ausgehend von der Impulserhaltung kann man schreiben

$$\rho \frac{dv}{dt} = -\rho(x)E \quad (2.17)$$

für die Kraft pro Volumen, wenn ausschließlich ein elektrisches Feld E senkrecht zu x entlang der Kanalachse wirkt, wobei ρ die Dichte der Flüssigkeit ist, und v die Geschwindigkeit entlang der Kanalachse, bzw. y -Achse (Abbildung 2.5). Diesen Ausdruck kann man mittels der Navier-Stokes-Gleichung, in diesem Fall ohne Druckgradienten und Gewichtskräfte [36]

$$\rho \frac{dv}{dt} = \mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

zu einer Gleichung umformen, die nur eine Balance zwischen viskoser und elektrischer Kraft wiedergibt:

$$\mu \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} = -\rho(x)E \quad (2.19)$$

Zweimaliges integrieren unter Ausnutzung von Gl. 2.15 liefert mit der no-slip Randbedingung in einem unendlich langen Kanal

$$v(x) = \frac{-E\epsilon\Psi_0}{\eta}(1 - \exp(-\kappa x)) \quad (2.20)$$

Da man die no-slip Randbedingung voraussetzt, ist das entscheidende Potential das an der Grenzschicht zwischen starrer und diffuser Schicht, und somit das ζ -Potential.

Berücksichtigt man die üblichen Größenordnungen von κ und x , so verschwindet der exponentielle Term sehr schnell und man kann in guter Näherung schreiben

$$v = \frac{-E\epsilon\zeta}{\eta} \quad (2.21)$$

Für die elektroosmotische Mobilität $\mu_{eo} = \frac{v}{E}$ ergibt sich somit folgender Ausdruck (nach von Smoluchowski [31][36]):

$$\mu_{eo} = -\frac{\zeta\epsilon}{\eta} \quad (2.22)$$

Dieses Verständnis eröffnet nun auch Möglichkeiten den EOF zu manipulieren. Das ζ -Potential ist um so schwächer, je kleiner die Debye-Länge ist, d.h. die elektroosmotische Mobilität sinkt mit zunehmender Ionenstärke [34][35]. Auch der pH Wert ist entscheidend, da von ihm die Ladungsdichte auf der Glas- oder PDMS- Oberfläche abhängt. Zu dem sinkt die elektroosmotische Mobilität mit zunehmender Viskosität (Gl.2.22).

Die bisherigen Überlegungen betrafen nur gerade Kanäle ohne Hindernisse. Es gibt aber theoretische Voraussagen [37], dass sich das bewegte Flüssigkeitsvolumen pro Zeit gegenüber einem Kanal mit Hindernissen nicht verändert. Diese Aussage gilt, wenn der Abstand der Hindernisse viel größer ist als die Debyelänge. Solange die Hindernisse nicht leitend sind werden die Feldlinien verformt und führen um die Hindernisse durch die dort ebenfalls vorhandene elektrische Doppelschicht (starre und diffuse Schicht) herum (Abbildung 2.6). Somit ergibt sich auch dort ein EOF. Weitere Voraussetzungen sind eine laminare Strömung, was in der Mikrofluidik erfüllt ist (vgl. Kap. 2.1.3). Die Größe der Hindernisse und der verwendeten Partikel liegen in der Größenordnung weniger μm und sind somit viel größer als die Debyelänge, die unter den hier verwendeten Bedingungen nur wenige nm beträgt. Der Effekt der Oberflächenleitfähigkeit ist vernachlässigbar. Somit bleibt die Flussgeschwindigkeit des EOF unverändert, trotz der Hindernisse [37].

Das gewonnene Verständnis zum EOF gibt aber soweit noch keine Auskunft über das Verhalten von geladenen Partikeln im elektrischen Feld. Wie sich jetzt aber zeigen wird, sind die Erkenntnisse zum Teil übertragbar.

2.3 Elektrophorese eines geladenen Partikels in einer Elektrolytlösung

Als Elektrophorese bezeichnet man ganz allgemein die Bewegung von geladenen Objekten in einer Flüssigkeit auf Grund eines elektrischen Feldes. Im folgenden sollen die für diese Bewegung entscheidenden Kräfte beschrieben werden.

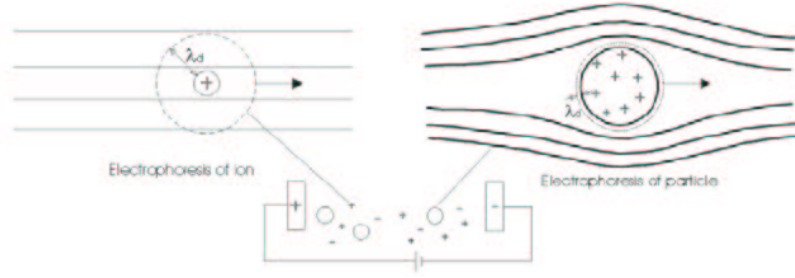


Abbildung 2.6: Feld um einzelnes Ion auf der linken Seite und um einen geladenen Partikel auf der rechten Seite aus [29]

Befindet sich ein geladener Partikel in einem elektrischen Feld, so erfährt er eine Kraft proportional zur Ladung und zum elektrischen Feld

$$F_e = qE \quad (2.23)$$

In einem viskosen Medium tritt zusätzlich, sobald sich das Partikel bewegt, eine Reibungskraft auf. Diese kann fern von Wänden als Stokes-Kraft beschrieben werden [14]

$$F_d = 6\pi\eta R \cdot v \quad (2.24)$$

wobei η die dynamische Viskosität des Mediums und R der scheinbare Radius des Partikels ist. Um einen Partikel bildet sich eine Hydrathülle, und vergrößert somit den tatsächlichen Radius. Damit ergibt sich folgende Bewegungsgleichung

$$m \frac{\partial v}{\partial t} = qE - 6\pi\eta R \cdot v \quad (2.25)$$

Setzt man ein sehr geringes Gewicht des Partikels (im Experiment ungefähr $3ng$ pro Partikel), einen Partikelradius in der Größenordnung μm sowie die Viskosität von Wasser voraus, so ergibt sich $Re \approx 10^{-3}$. Auf Grund der sehr kleinen Trägheitskräfte und großen viskosen Kräfte kann der Trägheitsterm vernachlässigt werden. Des weiteren liegt die Zeitdauer, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Kraft resultierend aus dem elektrischen Feld und der Reibungskraft einstellt, in der Größenordnung $10^{-11}s$, so dass die Beschleunigung tatsächlich vernachlässigt werden kann [30].

Anschaulich bedeutet die sehr kleine Reynoldszahl und die vernachlässigbaren Trägheitskräfte folgendes: bewegt sich ein Partikel der Größe weniger μm mit einer Geschwindigkeit von $30\mu m/s$ und hört die diese Bewegung verursachende Kraft auf, so bleibt der Partikel rein rechnerisch nach $0,1\text{\AA}$ und $0,6 \cdot 10^{-6}s$ stehen [38]. Nur die momentanen Kräfte spielen eine Rolle und das System kann als stark überdämpft angenommen werden.

Allgemein läßt sich die elektrophoretische Mobilität als Proportionalitätskonstante zwischen Geschwindigkeit und Feldstärke definieren:

$$v_{EP} = \mu_{EP} E \quad (2.26)$$

mit $\mu_{EP} = \frac{q}{6\pi\eta R}$. Allerdings vernachlässigt diese Definition Effekte des Lösungsmittel, wie z.B. die Ausbildung einer Hydrathülle oder die Kompensation von Ladungen, und gilt strenggenommen nur für punktförmige Ladungen, weit weg von vorhandenen Wänden (vergleiche Abbildung 2.6).

Dies ist somit eine stark idealisierte Beschreibung, und die Berechnung der tatsächlichen Mobilität eines geladenen Partikel in einer Elektrolytlösung ist Gegenstand der Forschung. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur eine kurze Übersicht der auftretenden Effekte und möglicher Beschreibungen dieser geliefert.

In einer Elektrolytlösung ist ein geladenes Partikel umgeben von einer Ionenhülle und somit sind die im vorherigen Abschnitt gelegten Grundlagen zum elektroosmotischen Fluß und zur Elektrophorese auch auf eine geladene Kugel übertragbar, zumindest so lange der Kugeldurchmesser viel größer ist als die charakteristische Debye-Länge.

Zusätzlich zur Kraft des elektrischen Feldes und der Stokes Reibung wirkt die sogenannte elektrophoretische Retardations-Kraft. Diese dritte Kraft ergibt sich aus der elektrokinetischen Bewegung der Gegenionen in der diffusiven Schicht um das Partikel, die der Bewegung des Partikels entgegen gerichtet ist. Ausschlaggebend ist in diesem Zusammenhang die Größe κR . Für kleine R , im Vergleich zu κ^{-1} , ist die Stokes-Reibung hauptsächlich für den hydrodynamischen Widerstand verantwortlich wohingegen für größere Partikel die Retardations-Kraft entscheidend ist. In diesem Fall ruht die Flüssigkeit außerhalb der Doppelschicht, und der gesamte Widerstand entsteht auf Grund der viskosen Spannung an der Partikeloberfläche, verursacht durch elektroosmotischen Fluß an dieser Oberfläche [39].

Somit ergibt sich die elektrophoretische Mobilität eines harten, nichtleitenden sphärischen Partikel in einem Medium der Viskosität η zu [39][40]

$$\mu = \frac{2\epsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa R) \quad (2.27)$$

Hierbei ist ϵ die Dielektrizitätskonstante des Mediums und ζ das Zeta-Potential des Partikels. Die Henry-Funktion $f(\kappa R)$ variiert zwischen 1 für $\kappa R \ll 1$ (sogenannter Hückel-Limes) und 1,5 für $\kappa R \gg 1$ (Smoluchowski Limes). In diese Berechnungen gehen die Annahmen ein, dass es sich um ein strukturloses Medium mit der Dielektrizitätskonstante ϵ und der Viskosität η handelt, und dass $\zeta < 25mV$ gilt. Diese Beschreibung

kann aber immer noch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben. Denn bewegt sich der Partikel, so folgt die Ionenatmosphäre leicht verschoben, womit sich eine weitere Rückhaltekraft ergibt, der sogenannte Relaxationseffekt. Dieser Effekt wird zunehmend relevanter mit zunehmendem ζ -Potential ($\zeta > 25\text{mV}$) und die Abhängigkeit der Mobilität von κR gegebenüber der Gl. (2.27) steigt [40]. Ist allerdings $\kappa R \leq 0.1$ oder $\kappa R \geq 300$, so kann im Allgemeinen der Relaxationseffekt vernachlässigt werden [?].

Eine weitere Konsequenz ist, dass die elektrophoretische Mobilität bei festem κR ein Maximum als Funktion von ζ besitzen kann oder vice versa die Mobilität ein Minimum als Funktion von κR , wie in Abbildung 2.7 aus theoretischen Berechnungen folgt [40][31].

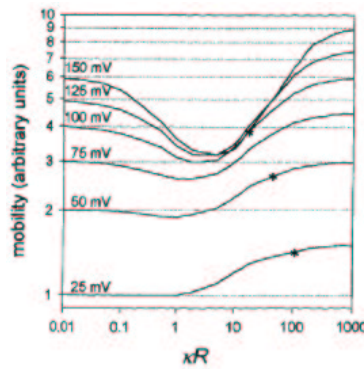


Abbildung 2.7: Theoretische Berechnung der Abhängigkeit der Mobilität eines Partikel von κR für verschiedene ζ -Potentiale [31].

Des weiteren kann es zu Abschirmungseffekten kommen. Wie oben erläutert, hängt das ζ -Potential unter anderem von der Oberflächenladung ab. Allerdings ist elektrokinetisch betrachtet nur der hydrodynamisch mobile Teil der Doppelschicht relevant. Ein Teil der Gegenionen ist in die starre Schicht eingebettet, zwischen Oberfläche und Beginn der diffusiven Schicht. Dies kann zu substantiellen Unterschieden der effektiven Oberflächenladung und der elektrokinetischen Mobilität führen.

Bisher sind die Partikel mit einer harten Schale idealisiert worden, und besitzen räumlich homogene Eigenschaften. Ist allerdings die Oberfläche *haarig*, d.h. nicht homogen, und es stehen z.B. Carboxylketten hervor, in der Größenordnung der EDL, so nimmt der Effekt der Retardation zu, und man muß mit einer effektiven Viskosität rechnen. Des weiteren muß man sich bewußt machen, dass die Ladungen nicht direkt an der Oberfläche angebracht sind, sondern über eine Region verschmiert sind.

Die Veränderung der effektiven Viskosität von geladenen Partikeln in einer Elektrolytlösung bezeichnet man auch als elektroviskosen Effekt. Dieser wird wie oben erläutert hauptsächlich durch die Verformung der EDL verursacht und führt zu einer Erhöhung

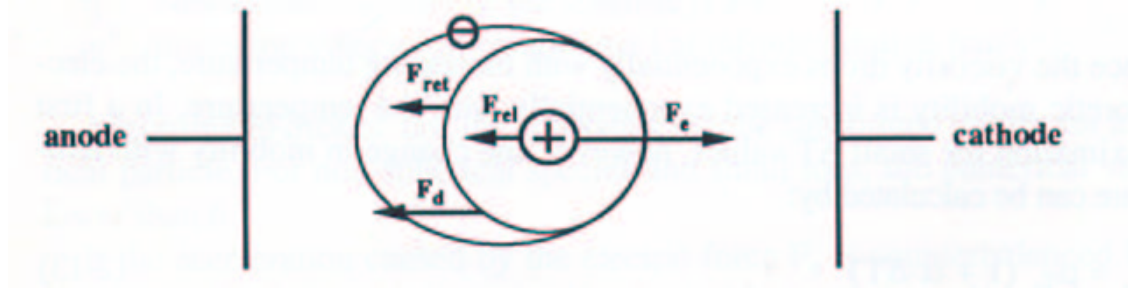


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Kraft auf ein Partikel in Lösung, mit F_e die auf Grund des elektrischen Feldes auf das Partikel selbst wirkende Kraft, F_{rel} die Kraft auf Grund des Relaxationseffektes, F_{ret} die Retardations-Kraft und F_d die Stokes-Reibung [31].

der effektiven Viskosität [41].

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild (siehe Abbildung 2.8): zu den zwei erwarteten Kräften, die Wirkung des elektrischen Feldes auf die Ladung des Partikels und die Stokes'sche Reibung, kommen zwei weitere hinzu: zum einen die Retardations-Kraft und zum anderen der Relaxationseffekt. Die Retardations-Kraft entsteht durch die entgegengerichtete Bewegung der Gegenionen um den Partikel. Der Relaxationseffekt hingegen entsteht durch die Deformation der Ionenwolke, womit sich die Ladungsdichte verschiebt.

2.4 Coulomb-Wechselwirkung zwischen Partikeln

Betrachtet man einen geladenen Partikel in einem Puffer so scheint jede Ladung auf diesem durch eine Ladung im Puffer *abgeschirmt* zu werden. Doch selbst in der Gegenwart von Gegenionen existiert die langreichweitige Coulomb Wechselwirkung. Allerdings ist sie fast vollständig durch eine attraktive Wechselwirkung auf Grund der Gegenionen kompensiert [42]. Die effektiv resultierende Wechselwirkung zwischen Kolloiden ist damit kurzreichweitig, d.h. fällt exponentiell mit $\exp(-\kappa r)/r$ ab. Zur Bedeutung von $1/\kappa$ vergleiche Gl. (2.12). Einen ersten Ausdruck für diese Wechselwirkung lieferte die Theorie von Derjaguin, Landau, Verweij und Overbeek (DLVO) [42]:

$$V_{Coulomb} = \left(\frac{Q \exp(\kappa R)}{1 + \kappa R} \right)^2 \frac{\exp(-\kappa r)}{\epsilon r} \quad (2.28)$$

wo r die Distanz zwischen zwei geladenen Partikeln ist, Q die Ladung (ohne Effekte des Lösungsmittels) und R der Radius des Partikels ebenfalls ohne Lösungsmittel.

2.5 Brown'sche Bewegung und Diffusion

Die Brown'sche Bewegung wurde 1827 von Robert Brown, einem Botaniker entdeckt. Ihm fiel die Bewegung von kleinen Pflanzenpollen in einer Flüssigkeit bei der Beobachtung unter dem Mikroskop auf, ohne dass diese Pollen lebendig wären. Die nach ihm benannte Brown'sche Bewegung hat ihren Ursprung in Stößen mit Molekülen des umgebenden Medium. Was passiert nun mit einem Partikel, dessen Größe im μm Bereich liegt, auf einer Zeitskala, die viel Größer ist als die Zeit zwischen einzelnen Stößen, der unregelmäßig *zappelnden* Wassermoleküle und wie weit bewegt sich der Partikel im Mittel? Diese Frage wurde erstmals von Einstein und Smoluchowski beantwortet. Wenn man die Bewegung in zeitlich diskreten Schritten betrachtet, so ist die zeitliche Länge der Schritte dabei irrelevant, wenn der Zeitschritt deutlich größer als $10^{-14}s$ ist. Denn die Anzahl der Stöße, die ein einzelnes Wassermolekül innerhalb einer Sekunde erfährt, liegt in der Größenordnung 10^{14} liegt [21]. D.h. die Bewegung innerhalb jedes Zeitschrittes kann als unabhängig vom vorangegangenen Schritt und als zufällig betrachten kann.

Sei $\vec{R}_N$ der Vektor vom Ursprung zum Ort nach N Schritten mit $\vec{R}_N = \vec{R}_{N-1} + \vec{L}$ wobei $\vec{L}$, der jeweilige Schritt sei. So ergibt sich die folgende Herleitung der linearen Abhängigkeit der mittlere quadratischen Ortsänderung von der Zeit [21]:

$$R_N^2 = R_{N-1}^2 + 2\vec{R}_{N-1} \cdot \vec{L} + L^2 \quad (2.29)$$

und damit $\langle R_N^2 \rangle = \langle R_{N-1}^2 \rangle + L^2$, da $\langle \vec{R}_{N-1} \cdot \vec{L} \rangle = 0$ und damit per Induktion

$$R_N^2 = NL^2 \quad (2.30)$$

Die Anzahl der Schritte ist aber proportional zur Zeit und somit

$$\langle R^2 \rangle = \alpha t \quad (2.31)$$

Setzt man nun die Newton'sche Gleichung mit einem Reibungsterm, der proportional zur Geschwindigkeit ist, an, so ergibt sich:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} = F_{ext} \quad (2.32)$$

wobei F_{ext} die Kräfte der zufälligen Brown'schen Bewegung seien und η die Viskosität der Flüssigkeit.

Zuerst erfolgt die Bestimmung von x^2 in nur einer Dimension. Es gilt $d(x^2)/dt = 2x(dx/dt)$. Nun soll gezeigt werden, dass die mittlere Position und die Geschwindigkeit eine Konstante ergeben und somit der mittlere quadratische Abstand proportional zur

Zeit zunimmt. Dazu multipliziert man Gl. 2.32 mit x . Da x und F_{ext} unabhängig sind, ist der Term $x F_{ext}$ im Mittel sicherlich Null, da die Kraft nicht weiß, in welche Richtung sich der Partikel bewegt hat. Schwieriger ist ein anderer Term. Umschreiben ergibt:

$$mx \frac{d^2x}{dt^2} = m \frac{d(x dx/dt)}{dt} - m \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad (2.33)$$

Der Term $x \cdot \frac{dx}{dt}$ ist Null im zeitlichen Mittel. Denn das Mittel dieses Produktes ändert sich nicht mit der Zeit, da das System keine Erinnerung hat, an welchem Ort es sich zuvor befand. Den letzten Term kann man nun mit Hilfe der Energie aus der kinetischen Gastheorie ersetzen. Somit findet man

$$\left\langle mx \frac{d^2x}{dt^2} \right\rangle + \mu \left\langle x \frac{dx}{dt} \right\rangle = \langle x F_{ext} \rangle \quad (2.34)$$

und dieses impliziert

$$- \langle mv^2 \rangle + \frac{\eta}{2} \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle = 0 \Leftrightarrow \frac{d \langle x^2 \rangle}{dt} = 2 \frac{k_B T}{\eta} \quad (2.35)$$

Analog ergibt sich im zweidimensional Fall

$$\langle R^2 \rangle = 4k_B T \frac{t}{\eta} \quad (2.36)$$

Somit kann man auch den Diffusionskoeffizienten definieren und angeben:

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{4t} = \frac{k_B T}{\eta} \quad (2.37)$$

Ist allerdings die Position des Partikels mit einem zufälligen Fehler, charakterisiert durch einen mittleren Fehler σ , versehen, z.B. durch ungenaue Ortsbestimmung oder Kamerarauschen, so kann der mittlere quadratische Weg auch wie folgt angegeben werden [43]

$$\langle R^2 \rangle = 4Dt + 2\sigma^2 \quad (2.38)$$

Um nun den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, legt man einen linearen Fit an die Auftragung $\langle R^2(t) \rangle$ gegen t , wobei D dann durch die Steigung gegeben ist.

Die Formel läßt sich wie folgt herleiten[20]:

Man beschreibt mittels $P(\vec{r}, t)$ die Wahrscheinlichkeit den Partikel am Ort $\vec{r}$ zur Zeit t zu finden:

$$P(\vec{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} e^{-\frac{r^2}{4Dt}} \quad (2.39)$$

Die Wahrscheinlichkeit $P(\vec{r}, \vec{r}')$ das Teilchen am Ort $\vec{r}'$ auf Grund des Kameraräuschen zu detektieren, obwohl es am Ort $\vec{r}$ ist, kann angegeben werden, unter der Annahme eines gaußverteilten Fehler:

$$P(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{|\vec{r}-\vec{r}'|^2}{2\sigma^2}} \quad (2.40)$$

wobei σ die mittlere Abweichung der Ortsbestimmung ist. Durch Kombination ergibt sich nun eine Wahrscheinlichkeit das Teilchen zur Zeit t am Ort $\vec{r}'$ zu finden:

$$\begin{aligned} P'(\vec{r}', t) &= \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\Theta P(\vec{r}, t) P(\vec{r}, \vec{r}') \\ &= \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\Theta \frac{1}{4\pi Dt} \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{4Dt} - \frac{|\vec{r}-\vec{r}'|^2}{2\sigma^2}} \end{aligned} \quad (2.41)$$

Erweitert man den Exponenten, so ergibt sich, wobei Θ der Winkel zwischen den beiden Ortsvektoren $\vec{r}$ und $\vec{r}'$ ist

$$-\frac{r'^2}{2\sigma^2} - \frac{(2\sigma^2 + 4Dt)r^2}{2\sigma^2 4Dt} + \frac{2rr' \cos \Theta}{2\sigma^2} \quad (2.42)$$

Das Integral über den Winkel ergibt damit eine Besselfunktion [44]

$$\int_0^{2\pi} d\Theta e^{\frac{rr'}{\sigma^2} \cos \Theta} = 2\pi J_0 \left(i \frac{rr'}{\sigma^2} \right) \quad (2.43)$$

Das Integral über r ergibt zunächst ohne Vorfaktoren

$$\int_0^\infty r dr e^{-\frac{2\sigma^2 + 4Dt}{2\sigma^2 4Dt} r^2} J_0 \left(i \frac{rr'}{\sigma^2} \right) = \frac{1}{2} \frac{2\sigma^2 4Dt}{2\sigma^2 + 4Dt} e^{\frac{4Dt}{2\sigma^2(2\sigma^2 + 4Dt)}} r'^2 \quad (2.44)$$

[44]. Somit ergibt sich

$$\begin{aligned} P'(\vec{r}', t) &= \frac{1}{4\pi Dt} \frac{1}{2\pi\sigma^2} 2\pi \frac{1}{2} \frac{2\sigma^2 4Dt}{2\sigma^2 + 4Dt} e^{\left(\frac{4Dt}{2\sigma^2(2\sigma^2 + 4Dt)} - \frac{1}{2\sigma^2} \right) r'^2} \\ &= \frac{1}{\pi(2\sigma^2 + 4Dt)} e^{-\frac{r'^2}{2\sigma^2 + 4Dt}} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Somit ergibt sich letztendlich

$$\begin{aligned} \langle \vec{r}^2 \rangle &= \int_0^\infty 2\pi r' dr' r'^2 \frac{1}{\pi(2\sigma^2 + 4Dt)} e^{-\frac{r'^2}{2\sigma^2 + 4Dt}} \\ &= 2\sigma^2 + 4Dt \end{aligned} \quad (2.46)$$

3 Absolut negative Mobilität: theoretische Modellierung und Simulation

3.1 Absolut negative Mobilität

Stört man ein ruhendes System durch eine statische Kraft, so erwartet man, dass das Teilchen der Kraft folgt. Die Bewegung entgegen einer nicht zu großen statischen Kraft im zeitlichen Mittel bezeichnet man als absolut negative Mobilität[1][4]. Dieser Effekt ist aber nur fern des thermodynamischen Gleichgewicht erlaubt, da sonst damit ein Perpetuum Mobile der zweiten Art konstruiert werden könnte und den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzt. Das wesentlichste Merkmal der absolut negativen Mobilität ist das Folgende: Trägt man für die ANM die Geschwindigkeit des Partikel gegen die statische Kraft auf, so ergibt sich eine Kurve, die mit negativer Steigung durch den Nullpunkt geht (vergleiche dazu Abbildung 1.1).

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen für einzelne nicht wechselwirkende, klassische und zwar mikroskopische, aber nicht atomare Teilchen gelegt werden, die ANM zeigen.

Man betrachtet die Brown'sche Bewegung von μm großen Partikeln in einem zweidimensionalen Kanal mit harten Wänden, in dem sich Hindernisse befinden, die periodisch und unter räumlicher Inversionssymmetrie angeordnet sind (Abbildung 3.1). Allerdings sind die Hindernisse so angeordnet, dass eine Geradeausbewegung immer an einem Hindernis endet. Somit ist eine deterministische Fortbewegung ohne Diffusion ausgeschlossen. Die angelegten Kräfte wirken homogen entlang der Kanalachse.

Diese Art der Dynamik kann mittels einer Langevin Gleichung beschrieben werden, die auf Grund der starken Überdämpfung in guter Näherung ohne Trägheitsterme auskommt

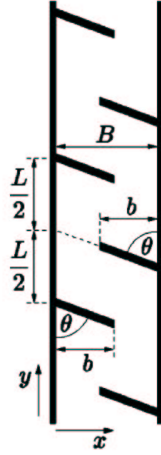


Abbildung 3.1: Mögliche Geomtrie, in der absolut negative Mobilität unter Ausnutzung der Brown'sche Bewegung möglich ist. Besonderes Merkmal sind die überlappenden Hindernisse, die die deterministische Bewegung auf Grund der entlang des Kanal homogen wirkenden Kraft verhindern [4].

[4][25] (vergleiche Kap. 2.1.3):

$$\eta \dot{x}(t) = -\partial_x V(x(t), y(t)) + \xi_x(t) \quad (3.1)$$

$$\eta \dot{y}(t) = -\partial_y V(x(t), y(t)) + \xi_y(t) + f(t) + F \quad (3.2)$$

wobei η die dynamische Viskosität, $V(x, y)$ das Potential, welches den Kanal formt, und F eine statische Kraft angibt. Das thermische Rauschen wird durch gaussverteiltes weißes Rauschen modelliert, welches wie folgt korreliert ist:

$$\langle \xi_\alpha(t) \xi_\beta(s) \rangle = 2\eta k_B T \delta(t - s) \delta_{\alpha\beta} \quad (3.3)$$

wobei $\alpha, \beta \in \{x, y\}$, k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur und $\langle \cdot \rangle$ das Scharmittel darstellt. Da die absolut negative Mobilität aber nur fern vom thermodynamischen Gleichgewicht auftritt, stellt $f(t)$ einen Nichtgleichgewichtsantrieb dar, der aber im zeitlichen Mittel keinen Fluss zur Folge hat. Die Funktion $f(t)$ schaltet mit der Periode 2τ zwischen den Werten $\pm A$ hin und her. Falls aber $A \leq F$ gilt, zeigt die Gesamtkraft in beiden Zuständen in dieselbe Richtung, so dass nur der Fall $A < F$ interessant ist. Nur dann haben beide Fälle unterschiedliche Vorzeichen:

$$F_{tot} = F \pm A \quad (3.4)$$

Die nun zentrale Observable ist der mittlere Teilchenstrom durch den Kanal:

$$\langle \dot{y} \rangle = \langle v \rangle := \left\langle \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{y(t) - y(t_0)}{t - t_0} \right\rangle \quad (3.5)$$

Auf Grund des Langzeitlimes wird die Gleichung unabhängig von den Anfangsbedingungen und das Scharmittel kann auf Grund ergodischer Eigenschaften vernachlässigt werden.

$$\langle \dot{y} \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{y(t)}{t} \quad (3.6)$$

Neben der Amplitude A ist ein weiterer sehr wesentlicher Parameter die Periodendauer 2τ . Es lassen sich im wesentlichen drei Regime unterscheiden: moderat schnell, schnell und langsam.

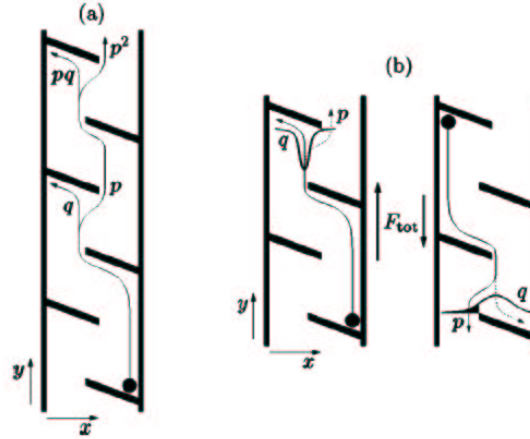


Abbildung 3.2: (a) Das Partikel startet in einer Falle und bewegt sich entlang der Wand, dem homogenen Kraftfeld folgend. Trifft es auf das Hindernis, rutscht es an diesem entlang. Sobald das Hindernis zu Ende ist, beginnt eine Art *freier Fall*. Rein deterministisch liefe das Partikel gegen das nächste Hindernis und würde in der Ecke enden (Wahrscheinlichkeit q). Aber auf Grund der Brown'sche Bewegung, besteht die Chance die Strecke, um die sich die Hindernisse überlappen, zu diffundieren, und damit die Falle zu meiden (Wahrscheinlichkeit $p = 1 - q$). Die Chance ein zweites Hindernis zu umgehen, ist genauso groß wie am ersten, und somit ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit als Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten. (b) Sind nun die Kräfte $F + A$ und $F - A$ unterschiedlich groß, so bewegt sich das Partikel unterschiedlich schnell. Somit ergibt sich auf Grund der Diffusion bei einem langsam *fallenden* Partikel eine andere Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung als für ein schnelles Partikel [4].

Die für die experimentelle Umsetzung entscheidenden Regime sind das moderat schnelle und schnelle Umschalten der Kraft.

In diesem Fall ist die charakteristische Zeitskala τ so gewählt, dass ein Partikel nur einige Perioden von L in dieser Zeit zurücklegen kann. Der Mechanismus lässt sich dann wie folgt verstehen: Ein Partikel ist zu Beginn einer Periode in einer Ecke, im Folgenden als *Falle* bezeichnet, lokalisiert (siehe Abbildung 3.2a). Liegt nun zuerst eine positive Kraft an ($F_{tot} > 0$), so bewegt sich der Partikel gemäß

$$v_y := F_{tot}/\eta \quad (3.7)$$

zusätzlich zur immer vorhandenen Brown'sche Bewegung. Ist die Brown'sche Bewegung nicht zu stark, so folgt das Partikel, wie in Abbildung 3.2a zu sehen, der rechten Kanalwand, vorbei an dem Hindernis auf der linken Seite. Dann gelangt es zum nächsten Hindernis und *rutscht* an diesem entlang. Am Ende des Hindernisses, verliert es den Kontakt und vollführt eine Art *freier Fall* in positiver y -Richtung. Da aber die Ausdehnung des Hindernisses die Mitte des Kanals überschreitet, wird das Partikel mit hoher Wahrscheinlichkeit q das nächste Hindernis treffen, um dann in der Falle gefangen zu werden.

Um das Hindernis zu umlaufen, muss das Partikel thermisch um mindestens die Strecke $b - (B - b) = 2b - B$ in positiver x -Richtung während des freien Falls diffundieren (Abbildung 3.1). Mit zunehmender totaler Kraft wird allerdings die Geschwindigkeit immer größer und somit die Zeit zum Diffundieren immer kleiner (Abbildung 3.2b), d.h. die Wahrscheinlichkeit $p := 1 - q$, das Hindernis zu meiden, sinkt mit zunehmender Kraft. Die Konsequenz ist, dass das Partikel im Mittel kleinere Strecken bei größeren Kräften zurücklegt.

Dieses qualitative Ergebnis kann noch quantifiziert werden. Dazu berechnet man die mittlere zurückgelegte Strecke $\Delta y(\tau, F_{tot})$ für $F_{tot} > 0$. Somit ergibt sich der mittlere Strom zu

$$\langle \dot{y} \rangle = \frac{\Delta y(\tau, A + F) - \Delta y(\tau, A - F)}{2\tau} \quad (3.8)$$

Nun muss eine Näherung für die Wahrscheinlichkeit p , eine Falle zu meiden, gefunden werden. Während des freien Falls kann die thermische Diffusion näherungsweise mit einer Gaussverteilung der Varianz $2Dt$ beschrieben werden. Nutzt man Einstein's Relation $D = \frac{k_B T}{\eta}$ (vergleiche Gl. (2.37)) und beachtet, dass um eine Falle zu umlaufen, das Partikel mindestens den Überlapp der Hindernisse $b - (B - b) = 2b - B$ auf der Strecke $L/2$ diffundieren muss, so ergibt sich [4]:

$$p(F_{tot}) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{2b - B}{\sqrt{2Lk_B T}} \sqrt{F_{tot}} \right) \quad (3.9)$$

mit $F_{tot} > 0$ und $\text{erfc}(x) := 2\pi^{-1/2} \int_x^\infty e^{-u^2} du$, der komplementären Fehlerfunktion. D.h. der Partikel überwindet das Hindernis mit einer Wahrscheinlichkeit p und schafft damit zusätzlich zur Strecke $3L/2$ in y -Richtung die Strecke L .

Die Wahrscheinlichkeit, zwei Hindernisse in Folge zu meiden ergibt sich folglich zu p^2 . Formuliert man die maximal zurückgelegte Strecke in der Form $(3/2 + N)L$ mit $N \in \mathcal{N}$ an, so ergibt sich die mittlere Strecke $\Delta y(\tau, F_{tot})$ zu $L(3/2 + p + p^2 + \dots + p^N)$. Wird die reduzierte Geschwindigkeit des Partikels, wenn es am Hindernis entlang rutscht, vernachlässigt, so gilt $(3/2 + N)L = v_y \tau$ für die zurückgelegte Strecke bei der Überwindung von N Hindernissen. Man findet [4]

$$\Delta y(\tau, F_{tot}) = L \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1 - [p(F_{tot})]^{F_{tot}\tau/(\eta L) - 1/2}}{1 - p(F_{tot})} \right\} \quad (3.10)$$

Hiermit hat man nun eine analytische Näherung des Partikelstroms. Bei all diesen Näherungen ist wesentlich, dass ein gefangenes Partikel aus der Falle nicht auf Grund des thermischen Rauschen entkommen kann ($\tau \ll \tau_{esc}$).

Untersucht man kürzere Periodendauer, also schnelleres Schalten (schnelles Regime) zwischen den beiden Zuständen, so beobachtet man das Folgende: für Zeiten kürzer als $\tau < 3\eta L/2(A - F)$, verschwindet die absolut negative Mobilität. Vor dem Verschwinden beobachtet man allerdings noch eine Verstärkung des Effektes. Eine Erklärung liefert die Abbildung 3.3:

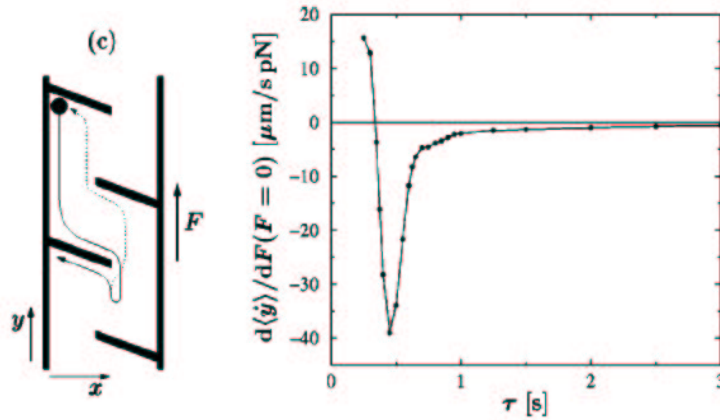


Abbildung 3.3: Kurz bevor die Periodendauer so kurz ist, dass ANM nicht mehr auftritt kommt es zu einer Verstärkung des Effektes (rechts). Gerade nach Beginn des *freien Falles* des Partikel dreht das Feld und das Partikel passiert das Hindernis mit der Wahrscheinlichkeit 1/2 (links) [4].

Die Zeit genügt nicht mehr um die Strecke $3L/2$ zurückzulegen, aber noch um am Hindernis entlang zu rutschen und den freien Fall zu beginnen. Wechselt nun die Kraft

das Vorzeichen, wird das Partikel entweder in der Falle des gerade passiertten Hindernisses gefangen, oder es läuft wieder am gerade passiertten Hindernis vorbei und endet in der ursprünglichen Ausgangsposition. Die Wahrscheinlichkeiten sind ungefähr beide $1/2$ und somit größer, als in den bisher betrachteten Fällen. Somit erklärt sich die Verstärkung des Effektes.

Als letztes zeitliches Regime fehlt noch das langsame Schalten der Kräfte ($\tau \gg \tau_{esc}$). In diesem Fall sind die Periodendauern so lang, dass die Flucht eines Partikels aus einer Falle von Bedeutung ist. Da dies aber im Experiment keine Rolle spielt, soll dieser Fall nicht weiter betrachtet werden.

3.2 Übertragung der Ideen auf eine experimentell realisierbare Struktur

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf einen schmalen Kanal, in den sich dünne, überlappende Hindernisse erstrecken. Diese Geometrie ist zwar für Simulationen und theoretische Überlegungen gut geeignet, speziell unter der Annahme homogen wirkender Kräfte ausschließlich entlang des Kanals aber experimentell schwierig. Man kann nur wenige Partikel gleichzeitig beobachten, und die Kräfte innerhalb des Kanals wären nicht homogen, auf Grund der nichtleitenden Hindernisse. Somit können die Partikel die Hindernisse deterministisch entlang der Feldlinien umlaufen.

Nun stellt sich die Frage, wie diese Idee der absolut negativen Mobilität experimentell realisiert werden kann. Hauptmerkmal der Geometrie ist die kürzere zurückgelegte Strecke bei zunehmender Kraft. Ein sich im elektrischen Feld bewegendes Partikel stößt nach kurzer Zeit an ein Hindernis und kann dieses nur auf Grund der Diffusion umgehen. Eine Geometrie, die diese Idee realisiert und gleichzeitig eine hohe Parallelisierung erlaubt ist in Abbildung 3.4 zu sehen [45].

Die kleinen *Durchgänge*, im folgenden analog zu Kapitel 3.1 als *Fallen* bezeichnet, sind so gewählt, dass ein Partikel nicht hindurch paßt. Die größeren Abstände der Hindernisse, im folgenden einfach *Durchgänge* genannt, sind dagegen so dimensioniert, dass ein Partikel diese passieren kann. Die zugrunde liegenden Ideen sind vollkommenen analog zu den bisherigen. Folgt ein Partikel nur dem elektrischen Feld, welches allerdings im Experiment auf Grund der Hindernisse mit Sicherheit nicht homogen wäre, läuft es aus einer Falle durch einen Durchgang in die nächste Falle, und den selben Weg zurück, wenn das Feld umgedreht wird. Allerdings wirkt noch die Brown'sche Bewegung. Deshalb hat ein Partikel, wenn er in Richtung einer kleineren Kraft geht, mehr Zeit zu

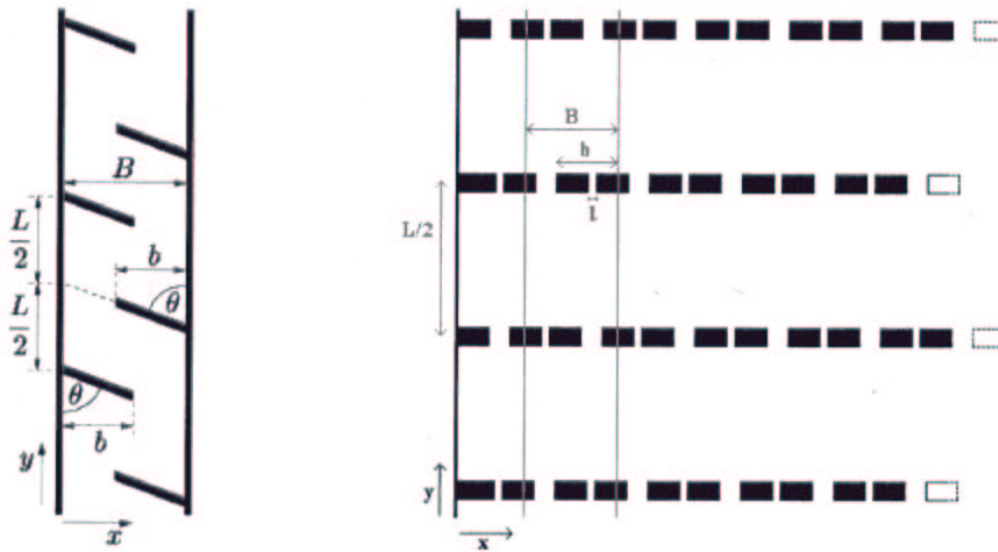


Abbildung 3.4: Übertragung der Ideen aus der bisher betrachteten und theoretisch behandelten Struktur auf eine experimentell gut realisierbare Struktur (Idee Ralf Eichhorn).

diffundieren und somit eine Falle zu umgehen. In Richtung der größeren Kraft ist die Zeit zwischen zwei Fallen kürzer und somit die Wahrscheinlichkeit, an der Falle vorbei zu diffundieren, kleiner. In Abbildung 3.5 sind Wahrscheinlichkeitsverteilungen für den Aufenthaltsort schneller und langsamer Partikel kurz vor Erreichen des Hindernisses qualitativ dargestellt.

3.3 Modellierung

Vor der ersten experimentellen Realisierung des Experimentes, fanden zahlreiche Simulationen an verschiedenen Strukturen statt [4][45]. Die Simulation setzt die Analyse der auftretenden Effekte und Kräfte voraus und eine Umsetzung einer Geometrie in eine für den Computer auswertbaren Form. Des Weiteren müssen verschiedene Vereinfachungen vorgenommen werden. In diesem Fall werden (a) die Kräfte in z -Richtung als isotrop angenommen. Somit reduziert sich das Problem auf ein zwei-dimensionales Gleichungssystem. (b) Die Wände und Partikel besitzen eine harte Oberfläche. (c) Es existieren keine Wechselwirkungen der Partikel untereinander oder mit den Wänden. (d) Die Wände und Hindernisse sind perfekte Isolatoren und der Puffer ein idealer Leiter. (e) Das Rauschen wird als Gauss'sches Weisses Rauschen angenommen. Des Weiteren

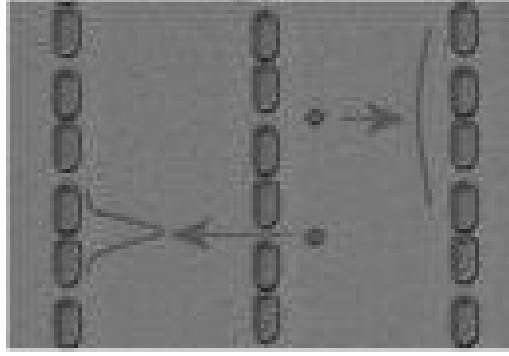


Abbildung 3.5: Ein Bild der experimentell realisierten Struktur mit zwei Partikeln. Die Kurven deuten die unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsverteilung der diffusiven Ortsänderung eines Partikels an. Ein sich langsam bewegendes Partikel (kurzer Pfeil) hat mehr Zeit eine Ortsänderung auf Grund der Diffusion zu erleiden und somit ergibt sich eine breite Aufenthaltswahrscheinlichkeit (rein qualitativ). Ein sich schnell bewegendes Partikel (langer Pfeil) hat dagegen weniger Zeit und entsprechend schmal gestaltet sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

muss der Antrieb simuliert werden. Hier greift man auf eine effektive Kraft zurück und simuliert nicht die einzelnen elektrokinetischen Effekte, unter anderem Elektrophorese und EOF. Trotzdem muss für eine realistische Simulation das Potential innerhalb der Kanalgeometrie bestimmt werden, denn es ist sicherlich nicht homogen.

Zu allererst wird die Geometrie in Form von Koordinaten aufgeschrieben, die jeweils die Eckpunkte der Hindernisse beschreiben, wobei ein Ausschnitt gewählt wird, der größer ist als die minimal notwendige Zelle.

Das Problem der Berechnung des Potentials in der Geometrie ist als Randwertproblem zu verstehen: die Laplacegleichung

$$\Delta\phi = 0 \quad (3.11)$$

ist mit folgenden Randbedingungen numerisch zu berechnen

- $\frac{d\phi}{dn} = 0$ an den Hindernissen, d.h. die Normalenableitung ist Null und somit enden keine Feldlinien auf den elektrisch isolierenden Hindernissen
- $\phi_1 = 10$ in den Durchgängen zwischen den Hindernissen auf der einen Seite des betrachteten Ausschnittes, parallel zu den Hindernisreihen
- $\phi_2 = 0$ in den Durchgängen auf der anderen Seite

Dieses Problem wird mit Hilfe der NAG Fortran Library Routine D03EAF [46] auf einem Gitter mit festgelegten Abständen numerisch berechnet [45]. Aus dem so gewonnen Potential kann man den Gradienten berechnen und hat somit ein elektrisches Feld, das man den Anforderungen entsprechend skalieren kann. Um Randeffekte der Berechnung zu eliminieren, schneidet man die notwendige minimale Zelle aus.

Im Unterschied zur theoretischen Beschreibung in Kapitel 3.1, sind die nun wirkenden Kräfte nicht mehr homogen entlang der Kanalachse, so dass in den jeweiligen Gleichungen für die x - und y -Komponente der Geschwindigkeit Kräfte wirken mit Anteilen sowohl in x - als auch in y -Richtung. Zudem lassen sich die Langevin-Gleichungen nicht in der beschriebenen Form numerisch berechnen. Aus diesem Grund greift man auf den Euler-Algorithmus zurück, und damit ergeben sich die Folgenden iterativ zu berechnenden Gleichungen:

$$x_{i+1} = x_i + \frac{\eta}{dt}(f_x(t) + F_x) + \sqrt{\frac{2k_B t dt}{\eta}} \cdot r_1 \quad (3.12)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{\eta}{dt}(f_y(t) + F_y) + \sqrt{\frac{2k_B t dt}{\eta}} \cdot r_2 \quad (3.13)$$

$$(3.14)$$

Das Rauschen wird durch gaussverteilte Zufallszahlen r_1, r_2 realisiert. Des weiteren sind f_x, f_y jeweils die Kräfte des periodischen Antriebs, zerlegt in x - und y -Komponenten, und F_x, F_y die entsprechenden Komponenten der statischen Kraft, wobei die Kräfte am jeweiligen Ort aus dem vorher ermittelten Kraftfeld ausgelesen und entsprechend skaliert werden. An den Orten zwischen den Gitterpunkten, an denen das Potential nicht bestimmt wurde, wird das Feld bilinear interpoliert.

Da es sich bei dem hier behandelten System um ein stark überdämpftes handelt, kann man für die Berechnung der Gleichungen den einfachen Euler-Algorithmus nutzen. Dieser ist zwar weder zeitreversibel, noch symplektisch. Aber auf Grund der Reibung und der Brown'sche Bewegung, hat das hier betrachtete System diese Eigenschaften nicht.

Da es schwierig ist, mit ausgedehnten Partikeln zu rechnen, geht man dazu über, nur mit einem Punktteilchen zu simulieren, aber die Hindernisse um den Radius der Kugel zu vergrößern (Abbildung 3.6). Somit werden Durchgänge, die kleiner sind als der Durchmesser der Kugel verschlossen, und das Punktteilchen kann sich nur noch bis auf seinen Radius den Hindernissen nähern. Das Kraftfeld bleibt davon aber unberührt. Um das teilweise Eindringen der Partikel in die Falle zu ermöglichen, werden die Ecken

der Hindernisse *angeschrägt*. Bei der Vergrößerung der Hindernisse kann es natürlich passieren, dass die Hindernisse die Minimalzelle überschreiten und in benachbarte Zellen hineinragen bzw. vice versa. D.h. diese Veränderungen müssen mit beachtet werden.

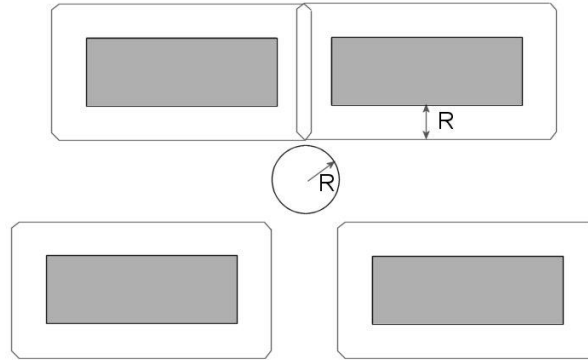


Abbildung 3.6: Idee der Vergrößerung der Hindernisse um den Partikelradius, damit mit ausdehnungslosen Punktteilchen simuliert werden kann.

Um zu überprüfen, ob ein Partikel die Begrenzung eines Hindernisses überschritten hat, wird bei jedem Schritt überprüft, ob die Verbindungslinie zwischen Anfangs- und Endpunkt des Schrittes einen Schnittpunkt mit einer der Verbindungslinien der Eckpunkte der Hindernisse hat. Falls dem nicht so ist, wird der Schritt akzeptiert. Existiert aber ein Schnittpunkt, so wird nur die Projektion entlang der Hindernisgrenze realisiert. Sollte diese Projektion ein weiteres Hindernis kreuzen, so stoppt der Schritt vor diesem Hindernis. Diese Methode zeigt im Vergleich zu alternativen Möglichkeiten, wie dem vollständigen Verwerfen des Schrittes, die besten Konvergenzeigenschaften in Abhängigkeit von dt . Da nur innerhalb einer Minimalzelle simuliert wird, muss des weiteren abgefragt werden, wann und wo die Kugel diese Zelle verlässt, um sie an der korrekten Stelle wieder in der Minimalzelle zu platzieren. Dabei muss protokolliert werden, wie oft die Kugel die Zelle in welcher Richtung verlassen hat, um am Ende die Gesamtstrecke berechnen zu können.

Die Simulation bietet die folgenden einzustellenden Parameter: die physikalischen Parameter sind die Temperatur, die Viskosität, die vorgegebene Geometrie, das berechnete elektrische Feld, der Radius des Partikel, die Periodendauer und die Amplitude der zeitlich schaltenden und der statische Kraft. Der Zeitschritt stellt einen numerischen Parameter dar, der sehr sorgfältig gewählt werden muss (vergleiche Kapitel 5.4.3).

3.4 Skalierung zur Anpassung der Simulation an das Experiment

Um nun einen quantitativen Vergleich von Simulation und Experiment zu ermöglichen, muss man die Simulation entsprechend anpassen und die einheitenbehafteten Größen des Experimentes auf entsprechende einheitenlose Größen umrechnen. Dies geschieht mittels folgender Transformation [2], wobei „ $\hat{}$ “ die einheitenlosen Größen der Simulation kennzeichnet:

$$\alpha = \frac{k_B T}{\eta l^2} \frac{\hat{\eta} \hat{l}^2}{\hat{k}_B \hat{T}} = \frac{D}{l^2} \frac{\hat{l}^2}{\hat{D}} \quad (3.15)$$

mit $k_B T$ die thermische Energie, D der Diffusionskoeffizient, η die Viskosität und l die Längenskala.

Somit ergibt sich für die Kraft [2]

$$F = \hat{F} \frac{\hat{l} k_B T}{l \hat{k}_B \hat{T}} \quad (3.16)$$

und für die Zeit

$$t = \frac{1}{\alpha} \hat{t}. \quad (3.17)$$

Von zentraler Bedeutung für dieses Experiment ist noch die Umrechnung von Geschwindigkeiten, die man wie folgt herleiten kann. Ausgangspunkt ist die Umrechnung der Kräfte. Diese wird passend erweitert:

$$\frac{F}{\eta} = \frac{\hat{F} \hat{l} k_B T \hat{\eta}}{\hat{\eta} l \hat{k}_B \hat{T} \eta} \quad (3.18)$$

$$\Leftrightarrow v = \hat{v} \frac{\hat{l} D}{l \hat{D}} = \hat{v} \cdot \frac{l}{\hat{l}} \cdot \alpha \quad (3.19)$$

Das Simulationsprogramm bietet die Möglichkeit eine Skalierung der Kraft vorzunehmen. Dazu gibt man eine Anfangsposition $pt1$ und eine Endposition $pt2$ vor, und die Zeit $time12$, die die Kugel von $pt1$ nach $pt2$ benötigen soll, und zwar bei Kraft $\hat{F} = 1$. Bei dieser Skalierung wird allerdings immer eine Viskosität von $\hat{\eta} = 1$ angenommen, auch wenn im weiteren mit einer anderen Viskosität ($\eta = 6\pi\nu R$) gerechnet wird. Würde man automatisch immer die entsprechende Viskosität verwenden, wäre es nicht mehr möglich, Kugeln verschiedener Größe mittels der Simulation zu vergleichen, da sie in der Simulation alle gleich schnell wären. Auf diesem Wege legt man einmal eine Kraft fest und diese wird im Anschluß entsprechend mit dem Kugelradius skaliert.

4 Materialien und Methoden

4.1 Verwendete Chemikalien und Materialien

Im folgenden sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien aufgeführt.

Name	Firma	Bemerkungen
Aceton	Riedel-de-Haen, D	
Ethanol p.A.	Roth, D	
Isopropanol	Merck, D	
Objektträger	Menzel Gläser, D	76x26x1 mm
Partikel	IDC USA	CML 2-2000 Batch No. 1486,1 Surfactant free Durchmesser $(2,0 \pm 0,051) \mu m$
di-Natriumhydrogenphospha	Fluka, D	Dihydrat 100mM pH 8,2&
Pluronic F108	Sigma Aldrich, D	Poly(ethylenglykol)- Block-poly(propylenglykol)- Block-poly(ethylenglykol)
Poly(dimethylsiloxan) (PDMS)	Dow Corning, D	Sylgard 184
Tridecafluor-1,1,2,2-tetra- hydrooctyl-trichorsilan(TDTS)	Merck, D	
Schwefelsäure	Merck, D	konzentriert
Silizium-Wafer	CrysTec, D	5 Zoll
SU-8 (5)	Microresist, USA	
SU-8 Entwickler	Microresist, USA	
SU-8 Verdünner GBL	Microresist, USA	
Wasser	MilliQ Anlage	
Wasserstoffperoxid	Merck, D	30%

4.2 Herstellung des SU-8 Masterwafers

Zur Herstellung der benötigten Strukturen wird auf die mittlerweile etablierte Technik der Soft Lithographie [16] zurückgegriffen. Dabei wird von einem sogenannten Masterwafer die gewünschte Struktur mit Hilfe eines Polymers abgeformt.

Die Herstellung des hier verwendeten Masterwafer erfolgt wie in der Examensarbeit von C. Oberpenning [47] und der Diplomarbeit von T. Duong [48]. Als Substrat für den Masterwafer dient ein Siliziumwafer. Dieser wird vor der weiteren Verwendung 20 min in Caro'scher Säure gereinigt (Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure im Verhältnis 1:3). Nach gründlichem Abspülen erfolgen zwei Wasserbäder für jeweils 5 Minuten, um die rückstandslose Entfernung der Caro'schen Säure sicher zu stellen. Zum Trocknen wird der Wafer mit 4000 Umdrehungen pro Minuten (rpm) in einer Trockenschleuder (Delta 10, Ble-Laboratory Equipment GmbH Deutschland) gedreht. Auf einer Heizplatte (HT-303D, ATV-Technologie, Deutschland) wird ihm anschließend bei 200°C für 20 Minuten die Restfeuchtigkeit entzogen.

Spin Coating: Nach dem Abkühlen wird der Wafer mittig im Spin-Coater (Manueller Belacker 1001/ST147, Convac) per Unterdruck befestigt. Dann wird ein Tropfen des Photolackes mittig auf den Wafer gegeben. Bei dem hier verwendeten Photolack handelt es sich um den Negativlack SU-8 (5). Der Wert in Klammern bezieht sich auf die nach der Verdünnung mit dem SU-8 Verdünnner GBL bei ca. 3000rpm und ca. 30s Dauer zu erzielende Schichtdicke in μm . Hier wird der Lack bei 500 rpm vorsichtig verteilt und anschließend bei 1500 rpm für 30s auf eine Dicke von $9\mu\text{m}$ reduziert.

Soft-Bake und Belichten: Der beschichtete Wafer wird für 3min bei 65°C und im Anschluss für 5min bei 95°C vorgebacken. Dann erfolgt die Belichtung des Photolackes. Dazu wird eine Chrommaske mit der eingeschriebenen Struktur mit der Chromseite auf den beschichteten Wafer gelegt und mit der i-Linie einer Quecksilberdampflampe eines Parallelbelichters (Modell 8011, Oriel Corporation, USA) 16.5s belichtet.

Post-Exposure-Bake: Dieser Schritt dient der Vernetzung und Aushärtung der belichteten Bereiche des Photolackes. Dafür wird der Wafer 3min bei 65°C und anschließend für 20min bei 95°C erhitzt.

Developing: Nach erfolgter Aushärtung gibt man den Wafer für 2min in ein SU-8-Entwicklerbad. Dabei werden die nicht belichteten Bereiche entfernt. Die anschließende Reinigung erfolgt vorsichtig mit Aceton und Isopropanol, wobei die Flüssigkeitsreste mit Stickstoff abgeblasen werden.

Hard-Bake: Im letzten Schritt werden die Strukturen bei ca. 200°C für 20 min ausgehärtet.

Nach einer optischen Inspektion des Wafers, erfolgt die Silanisierung mit TDTS. Dies dient der leichteren Entfernbarekeit des ausgehärteten PDMS von der Oberfläche. Dazu wird der Wafer zusammen mit einigen μl TDTS, die sich unterhalb des Wafers befinden, in einen Exsikkator gegeben. Der Druck wird auf ca. 10^{-1}mbar langsam reduziert und für eine Stunde aufrecht erhalten. Anschließend wird der Exsikkator langsam belüftet, um ein plötzliches Verdampfen des Restsilans zu vermeiden. Durch diesen Prozess ergibt sich eine nur wenige nm Dicke Silanschicht auf dem Wafer und den SU-8 Stegen, so dass die Strukturgrößen sich nur minimal verändern.

4.3 Herstellung der Mikrostrukturen

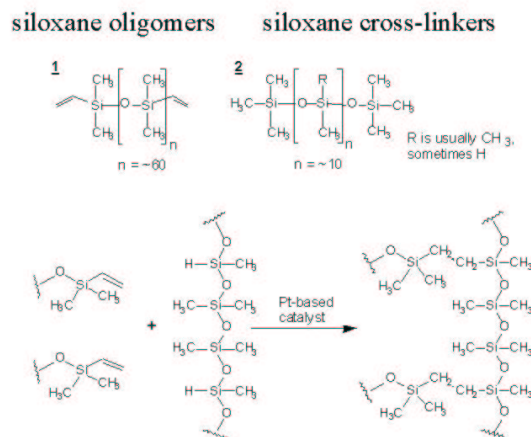


Abbildung 4.1: Darstellung der Strukturformeln des Polymer und des verwendeten Vernetzer. Die Vernetzung geschieht mit Hilfe eines Platinkatalysators [49].

Für die in dieser Arbeit hergestellten Mikrofluidikkanäle wird Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) verwendet. Dieses Polymer besteht aus sich wiederholenden Einheiten von $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$. Zur Aushärtung wird ein Vernetzer zugegeben (Abbildung 4.1. Diese beiden Bestandteile werden im Verhältnis 10:1 sorgfältig vermischt und über die abzuformende Struktur gegossen.

Für den Zusammenbau einer Struktur benötigt man ein strukturiertes und ein unstrukturiertes Stück PDMS. Über den strukturierten Wafer werden 15g PDMS vermischt mit 1,5g des Vernetzer gegeben. Über den unstrukturierten Wafer dagegen werden 33g des Polymers und 3.3g des Vernetzer gegeben. Anschließend erfolgt ein Ausbacken bei 85°C für 4h. Das Zurechtschneiden des strukturierten PDMS erfolgt direkt auf dem Siliziumwafer, so dass keine Verschmutzung des Kanals auftreten kann. Das ausgeschnittene

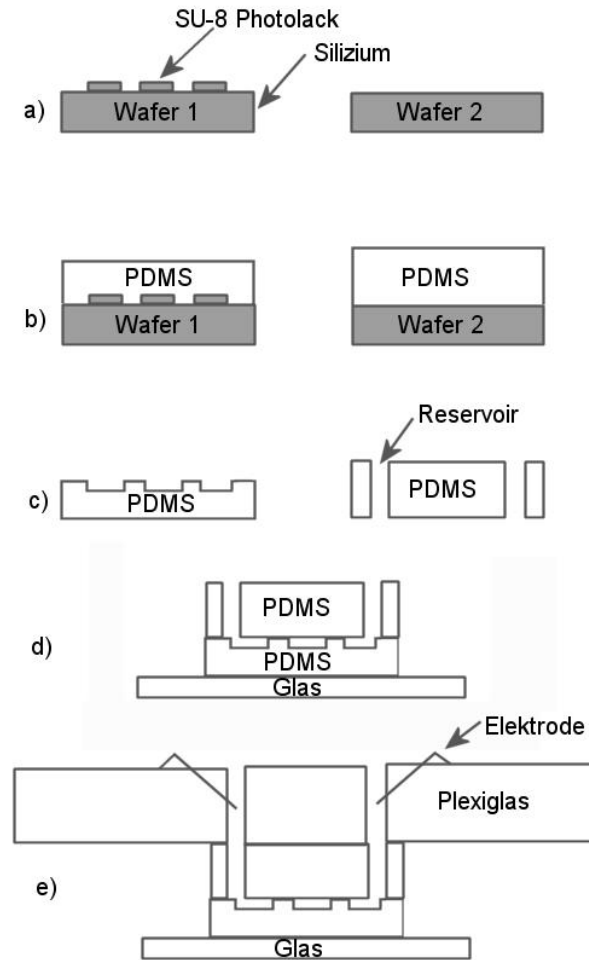


Abbildung 4.2: Die einzelnen Schritte bis hin zum fertigen Mikrochip. (a,b) Zuerst wird ein strukturierter und ein unstrukturierter Siliziumwafer mit PDMS übergossen und ausgehärtet. (c) Das Polymer wird abgezogen, und in den unstrukturierten Teil werden Reservoirs gestanzt. (d) Im Anschluss wird das strukturierte PDMS mit der Struktur nach oben auf ein Deckglas platziert. Beide PDMS Stücke werden mit einem Sauerstoffplasma behandelt und aufeinander gelegt. (e) Ein Plexiglasaufsatz wird aufgelegt, welches die Elektroden enthält und zusätzlich zur Vergrößerung der Reservoirs dient.

Stück wird mit der strukturierten Seite nach oben auf ein zuvor gesäubertes Deckglas gelegt. Als Deckel dient ein unstrukturiertes Stück PDMS, in welches an den entsprechenden Stellen Reservoirs gestanzt werden. Die gestanzten Stücke werden gründlich gereinigt. Dies erfolgt im Ultraschallbad, zuerst für ca. 30 Sekunden in Aceton, dann in Ethanol und zum Schluß in Wasser. Anschließend erfolgt ein Abblasen mit Stickstoff.

Um die Güte der abgeformten PDMS Stücke zu prüfen, wird ein solches mit Hilfe einer Hochvakuum-Kleinbeschichtungsanlage (MCS 010, Bal-Tec, Liechtenstein) mit einer 20 nm dicken Platinschicht bedampft. Diese Probe wird dann in einem Rasterelektronenmikroskop (JSM-880, Jeol, GB) untersucht und mit Hilfe der Software (WinDISS, point electronic GmbH, Deutschland) vermessen.

4.4 Oberflächen- und Probenbehandlung

Vor dem Zusammenfügen werden die beiden Bestandteile des Mikrofluidikchips, bestehend aus der Hindernisstruktur und dem Deckel, mit einem Sauerstoffplasma behandelt. Dabei werden die später die Innenseiten des Kanals bildenden Oberflächen für 20s bei 0.1mbar einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Das notwendige Feld wird mit einer 50kV Teslaspule erzeugt, bei einem Elektrodenabstand von 6.15cm. Der verwendete Apparat ist ein Eigenbau aus der Gruppe Experimentelle Biophysik (W. Hellmich & T.T. Duong) vergleichbar mit dem in [50] beschriebenen Gerät.

Die so behandelten PDMS-Flächen, werden nun aufeinander gelegt. Die Befüllung erfolgt aber erst nach 30-60 Minuten, um eine irreversible Verbindung sicher zu stellen.

Befüllt werden die Kanäle mit einer 100 μ M F108-Lösung in 100 mM Phosphatpuffer pH 8.2. Nach einer Einwirkzeit von 2-20 Stunden wird das F108 durch 100mM Phosphatpuffer ersetzt. Dieser Austausch erfolgt entweder hydrodynamisch oder durch Anlegen eines Unterdruckes mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe.

Die Partikel werden vor der ersten Verwendung gereinigt. Dazu wird eine Menge von ca. 10 μ l aus der Stammlösung entnommen und mit 990 μ l Millipore Wasser versetzt. Diese Emulsion wird gevortext und anschließend für 3 Minuten in einer Zentrifuge gegeben (Eppendorfer Centrifuge 5417C bei 20000g). Die Partikel sedimentieren und der Überstand kann entfernt und durch Wasser ersetzt werden. Dieser Schritt wird insgesamt drei mal wiederholt und zum Schluss wird das Wasser durch Phosphatpuffer ersetzt.

4.5 Experimenteller Aufbau

Der Messaufbau in Abbildung 4.3 basiert auf einem Inversionsmikroskop (Axiovert 200, Zeiss Deutschland) kombiniert mit einer CCD Kamera (Imager 3L, La Vision baugleich mit SensiCam der Firma PCO). Für die Videoaufnahmen wird ein 20fach Objektiv verwendet (Zeiss LD ACHRO PLAN 20x/0,40 Korr), wohingegen für die Diffusionsuntersuchung ein 40fach Objektiv (Zeiss LD Achromplan 40x/0,60Korr) benutzt wird. Ein

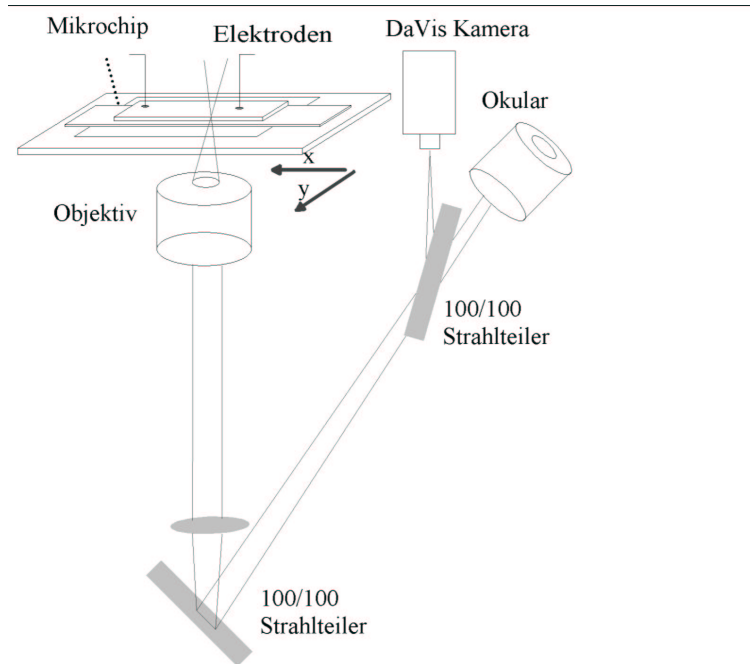


Abbildung 4.3: Strahlengang im verwendeten Mikroskop

Computer ausgestattet mit einer passenden Videograbberkarte (SensiCam PCI Interface Board, PCO, Deutschland) dient der Bilderfassung und -aufzeichnung, ein zweiter der zeitlichen Steuerung der beiden Netzteile (MCN 14-2000 und MCN 140-1250 der Firma F.u.G Elektronik GmbH, Deutschland), die die beiden Elektroden versorgen. Die Software zur Steuerung der Netzteile stammt von T.T. Duong und wurde in Lab-View realisiert. Mit Hilfe dieser Software ist es möglich, eine Rechteckspannung an dem auf dem $x - y$ -Tisch des Mikroskops liegenden PDMS-Chip anzulegen.

4.6 Messmethodiken

Nach erfolgter Beschichtung und dem Füllen mit Phosphatpuffer, werden vor allen Messungen die Reservoirs geleert, und der Plexiglasaufsatz (vergleiche 4.2 e) aufgesetzt. Dann werden $6\mu\text{l}$ der Partikelemulsion in ein Reservoir gegeben, und das Einströmen der Partikel optisch kontrolliert. Dabei wird vor allem überprüft, ob der Deckel dicht abschließt und somit die Partikel in den Fallen gefangen werden. Ist auf halber Strecke zwischen den beiden Reservoirs ungefähr jede zweite Falle besetzt, wird die restliche Partikelemulsion entfernt. Beide Reservoirs werden mit jeweils $35\mu\text{l}$ Phosphatpuffer befüllt und solange ausgeglichen bis im Kanal keine Drift der Partikel mehr zu erkennen ist.

Diffusionskoeffizient: Die bei 40facher Vergrößerung deutlich sichtbare Brown'sche

Bewegung wird über einen Zeitraum von jeweils 35 Sekunden als Sequenz von Einzelbildern aufgezeichnet. Danach erfolgt eine Kontrolle auf Drift. Auf diesem Wege werden insgesamt 10 Sequenzen mit jeweils 10 Bildern pro Sekunde aufgezeichnet. Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird in der jeweiligen Sequenz das erste Bild nacheinander mit den Bildern nach 10s, 15s, 20s, 25s, 30s und 35s überlagert, und die zurückgelegte Strecke der Partikel ausgemessen. Zur Auswertung wird Gleichung (2.46) herangezogen [20]: aus der Auftragung der mittleren quadratischen zurückgelegten Strecke gegen die Zeit kann die Steigung per linearer Regression ermittelt werden und somit der Diffusionskoeffizient.

Mittlere freie Mobilität: Für eine angelegte Spannung wird eine Sequenz von 3 Bildern pro Sekunden aufgenommen, wie die Partikel aus einer Falle startend durch den Durchgang zur nächsten Falle laufen. Aus dieser Laufzeit wird mittels der bekannten zurückgelegten Strecke die mittlere freie Mobilität bei der entsprechenden Spannung bestimmt. Dieser Wert wird für 20 Partikel bestimmt und gemittelt.

Messung der absolut negativen Mobilität: Zum Nachweis der ANM wird an das System eine Rechteckspannung $U(t) = U_{AC}(t) + U_{DC}$ mit einer Periode 2τ angelegt. Über einen Zeitraum von 4 Perioden wird dies als Sequenz von Einzelbildern mit 3 Bildern pro Sekunde aufgezeichnet und gespeichert. Anschließend wird auf Drift kontrolliert und ein anderer Wert für U_{DC} angelegt. Nach Beendigung der Messung werden die Bildersequenzen mit Hilfe der Trackingsoftware ausgewertet.

Partikeltracking: Die Auswertung der Bildsequenzen mit Hilfe der OpenSource Software ImageJ und dem Plugin MT2 (multiple tracker 2) von Nico Stuurman. Dieses PlugIn stellt eine Weiterentwicklung der PlugIns ObjectTracker von W. Rasband und MultiTracker von J. Kuhn dar. Des weiteren greift es auf die ParticleAnaylzer Funktion der ImageJ Software zurück.

Die Software ermöglicht das Verfolgen von zahlreichen Partikeln durch eine Sequenz von Einzelbildern und bestimmt nach geringen Änderungen an der Software (es handelt sich um Open Source Software), automatisch die zurückgelegte Strecke entlang des angelegten Feldes.

Zu Beginn werden aus einem Bild der Sequenz alle sichtbaren Partikel herausretuschiert. Dieses Bild, auf dem nur die Struktur, Verschmutzungen und evtl. Helligkeitsunterschiede zu sehen sind, wird von allen weiteren Bildern der Sequenz als Hintergrund abgezogen. In den nun schwarzen Bildern mit hellen Partikeln wird der *Threshold* so gesetzt, dass der Hintergrund weiß und die Partikel schwarz sind. Somit hat man eine Sequenz von 8bit schwarz/weiss Bildern, in denen nur die zu verfolgenden Partikel schwarz sind. Auf die so vorbereitete Sequenz wird der Tracking Algorithmus MT2 angewendet.

Im einzelnen gestaltet sich das Tracking wie folgt: dem MTrack 2 PlugIn werden Parameter mitgegeben:

- minimale Größe der zu verfolgenden Partikel in Pixel
- maximale Größe der zu verfolgenden Partikel in Pixel
- maximale Geschwindigkeit der Partikel; dieser Wert spiegelt eine Strecke wieder, die ein Partikel von Bild zu Bild maximal zurücklegen kann
- minimale Trackingdauer, d.h. in wieviel Bildern der Sequenz muss der Partikel gefunden werden

Zuerst wird mit Hilfe des ParticleAnalyzer und den vorgegebenen Parametern jedes Bild Zeilenweise analysiert. Findet der Algorithmus ein schwarzes Pixel, so verfolgt es die Kante dieses vermeintlichen Partikel. Ist er kleiner oder größer als die minimale bzw. maximale Größe wird er verworfen. Wenn die Größe innerhalb des zulässigen Bereiches ist, wird aus den ermittelten Randkoordinaten der Schwerpunkt des Objektes bestimmt. Anschließend wird das Objekt in einer anderen Farbe eingefärbt, die außerhalb des Thresholdbereiches liegt, und der Zeilenscan wird fortgesetzt.

Dann beginnt das eigentliche Tracking. In aufeinanderfolgenden Bildern wird ausgehend vom vorangegangenen Bild und den darin erkannten Partikeln innerhalb des erlaubten Radius nach weiteren Partikel gesucht und der nächstliegende als das wahrscheinlichste Abbild des ursprünglichen Partikel angenommen. Liegen mehrere Partikel innerhalb des erlaubten Radius, wird das ausgewählte vorsichtshalber gekennzeichnet, um im Anschluss eine Erkennung zu ermöglichen. Auf diesem Wege werden die einzelnen Trajektorien der Partikel bestimmt, wobei noch die minimale Trackingdauer berücksichtigt wird. Zum Schluß werden die ermittelten Koordinaten jedes Partikels in jedem Bild in eine Datei geschrieben.

Des weiteren ist es möglich, automatisch die insgesamt zurückgelegte Strecke und die effektive Fortbewegung berechnen zu lassen. Für ersteres wird einfach die Strecke von Bild zu Bild mit Hilfe des Pythagoras bestimmt und aufsummiert, ohne Vorzeichen, und im zweiten Fall unter Beachtung des Vorzeichen.

In diesem Fall wird der Algorithmus so angepasst, dass die effektiv zurückgelegte Strecke nur in der interessierenden Richtung bestimmt wird.

Zur Kontrolle des Algorithmus gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann man sich die erkannten Trajektorien als Bild anschauen. Zum anderen kann man sich auch in jedem Bild das erkannte und nummerierte Partikel anschauen und kontrollieren, wie die Nummerierung dem Objekt durch die Bildersequenz folgt.

5 Resultate und Diskussion

5.1 Funktionsfähige Mikrostrukturen

Um absolut negative Mobilität experimentell in einem Mikrofluidiksystem untersuchen zu können, müssen die verwendeten Strukturen und die Partikel bestimmte Voraussetzungen erfüllen:

1. die Hindernisse dürfen nicht umkippen und müssen Fallen bilden
2. die Kanäle müssen befüllbar sein
3. die Partikel dürfen über den Zeitraum des Experimentes (2-3h) nicht adsorbieren
4. alle Partikel müssen die gleiche freie Mobilität aufweisen, da der untersuchte Effekt geschwindigkeitssensitiv ist
5. es darf keine Drift im Kanal herrschen

ad 1) Bild 5.1 zeigt eine durch Abformen des Masterwafers gewonnene Struktur unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM). Die Hindernisse sind sehr gut ausgebildet, und weisen periodisch *Fallen* und *Durchgänge* auf. Somit führt das im Methodenteil beschriebene Verfahren zur Herstellung der Mikrostrukturen zu einer verwendbaren Struktur. Im Bild sind einige umgekippte Hindernisse zu sehen, die das große Verhältnis von Grundfläche zu Höhe erkennen lassen. Aus diesem Grund werden die Strukturen nicht mit einer Flüssigkeit gereinigt, da das Verdunsten zum Umkippen der Hindernisse durch das Ausbilden von Menisken führt [47].

Insgesamt stehen acht verschiedene Geometrien mit einer Höhe von $9\mu m$ zur Verfügung. Diese unterscheiden sich in der Theorie nur durch den Reihenabstand C und die Lückenbreite L . Der einfacheren Lesbarkeit halber, soll eine abkürzende Schreibweise eingeführt werden: {Reihenabstand C in μm - Lückenbreite L in μm }.

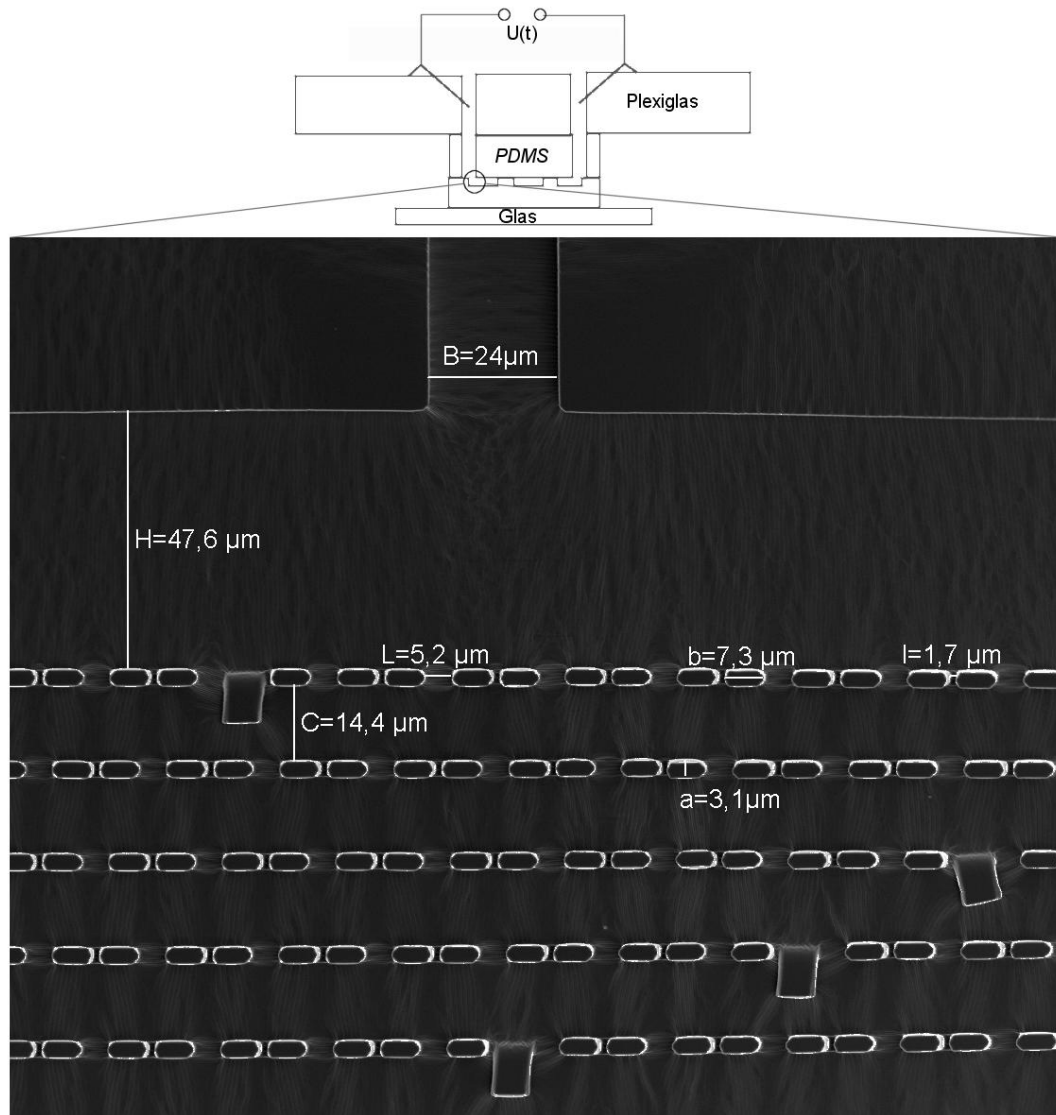


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung eines zur Messung vorbereiteten Mikrofluidik-chips. Die Vergrößerung zeigt eine REM-Aufnahme einer hergestellten Mikrostruktur. Deutlich sind der Zuführungskanal und die zahlreichen Hindernisreihen zu sehen, sowie die *Durchgänge* und *Fallen*. An den umgekippten Hindernissen kann man das große Verhältnis von Grundfläche zu Höhe ($9\mu\text{m}$) abschätzen.

In der folgenden Tabelle sind die verfügbaren Strukturen zusammengestellt:

	$\{C - L\} [\mu m]$		$\{C - L\} [\mu m]$
Typ 1	{7.5-3}	Typ 2	{15-3}
Typ 3	{22.5-3}	Typ 4	{30-3}
Typ 5	{7.5-5}	Typ 6	{15-5}
Typ 7	{22.5-5}	Typ 8	{30-5}

Die am REM ermittelten Maße der Hindernisse und der Reihenabstände entsprechen nicht genau den Vorgaben der verwendeten Chrommaske. Dies liegt zum einen an Beugungseffekten bei der Belichtung, einem nicht 100% Kontakt von Maske und Photolack, so wie auch einer eventuell nicht optimalen Belichtungszeit. Ein Vergleich der theoretischen und der realisierten Maße, am Beispiel der experimentell erfolgreich verwendeten {22.5-3} Struktur, ergibt folgendes:

{22.5-3}	Sollwerte $[\mu m]$	gemessener Wert $[\mu m]$
Zuführungskanalbreite B	25	24.0
Freiraum H	50	47.6
Reihenabstand C	22.5	22.5
Lückenbreite L	3.0	3.1
Hindernisbreite b	6.0	6.1
Hindernisstärke a	3.0	3.1
Fallenbreite l	1.0	1.7

mit einem Fehler von $\pm 0.1 \mu m$.

ad 2) Da PDMS in nativem Zustand sehr hydrophob ist (Kontaktwinkel ca. 115°)[28] ist das Befüllen von unbehandelten Mikrostrukturen schwierig. Bei der Anwendung von Unterdruck entstehen oft Lufteinschlüsse und Hindernisse werden auf Grund der hohen Geschwindigkeiten umgerissen. Die Plasmabehandlung ermöglicht ein einfaches Befüllen der Kanäle, da es den Kontaktwinkel sehr stark senkt (unter 10° nach 30s Behandlung) [28], und sich die Kanäle oft von allein auf Grund der Kapillarität befüllen.

ad 3) Befüllt man eine unbeschichtete Struktur mit Partikeln, so adsorbieren diese innerhalb weniger Minuten fast vollständig an das PDMS. Dies ist weithin bekannt und das Verhindern der Adsorption von Partikeln und Biomolekülen, wie z.B. Proteinen ist Bestandteil aktueller Forschung [51][52]. Zum Mechanismus der Adsorption der Partikel gibt es Veröffentlichungen, die einen Zusammenhang zwischen der Elastizität des PDMS und der Adsorption von Partikeln herstellen [53][54]. Somit scheint ein Grund für die Adsorption die *Klebrigkeit* des PDMS selbst zu sein.

Darum wird das PDMS entsprechend Kapitel 4.6 beschichtet. Bei der Untersuchung verschiedener Beschichtung zeigt die Beschichtung mit F108 die deutlichste Reduktion der Adsorption. Verwendet man aber nicht- oder nur schwach carboxylierte Polystyrolpartikel adsorbieren sie zum großen Teil trotz Beschichtung. Dies ist möglicherweise auf eine hydrophobe Wechselwirkung der allgemein hydrophoben Polystyrolpartikel mit dem Wasser und dem PDMS zurückzuführen. Das PDMS wird trotz der Plasmabehandlung im Laufe der Zeit wieder hydrophober, auf Grund des Effektes der sogenannten *hydrophobic recovery* [55].

Um die Adsorption vollständig zu unterbinden, werden die im Methodenteil genannten CML-Partikel verwendet. Diese speziell hochcarboxylierten Partikel sind hydrophiler als die nichtfunktionalisierten Polystyrolpartikel und adsorbieren unter Verwendung der F108-Beschichtung auch bei mehrstündigen Experimenten nicht, selbst wenn sie auf Grund des elektrischen Feldes gegen das PDMS gedrückt werden.

Der Grund dafür scheint somit eine Kombination verschiedener Effekte zu sein. Auf Grund der Carboxylierung entstehen hochgeladene, relativ hydrophile Partikel mit einer porösen Oberfläche [56], mit in diesem Fall ca. $5.6 \cdot 10^7$ Carboxylgruppen pro Partikel [Certificate of Analysis IDC 2-2000 Batch 1486,1]. Diese Porosität erschwert sterisch die Adsorption und die Hydrophilität verhindert das Auftreten der hydrophoben Wechselwirkung. Zudem bedeckt das F108 die Oberfläche des PDMS. AFM Untersuchungen [28] und andere Methoden [57] ergeben unterschiedliche Dicken der adsorbierten F108 Schicht auf hydrophoben und hydrophilen Oberflächen. Auf Grund dessen wird unter den in diesem Experiment herrschenden Bedingungen eine flache Bedeckung der Oberfläche durch das F108 vermutet (vergleiche Abbildung 5.2).

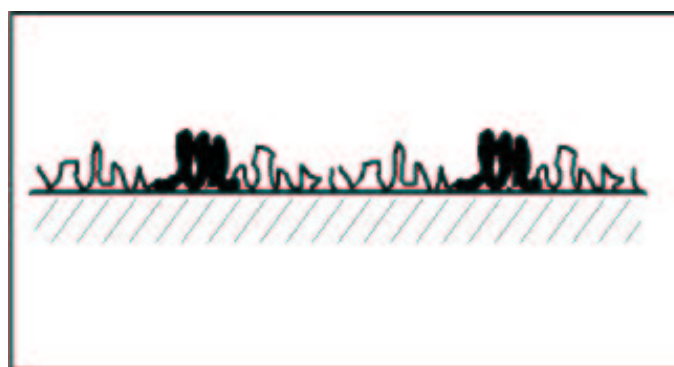


Abbildung 5.2: F108 auf einer hydrophilen Oberfläche. Die Ketten, hydrophile wie hydrophobe, liegen alle flach auf der Oberfläche [28].

Ein positiver Nebeneffekt der Beschichtung ist eine Reduktion des EOF. Auch PDMS weist, ähnlich wie Glas, in Lösung eine geladene Oberfläche auf, und bildet somit ein ζ -Potential aus [34][35]. Somit ergibt sich beim Anlegen einer Spannung ein EOF, der sogar unabhängig ist vom Verhältnis Polymer zu Vernetzer [58]. Auf Grund der Beschichtung mit F108 sinkt aber der elektroosmotische Fluß von oxidiertem PDMS um 50 – 60% [28][59]. Somit können evtl. störende Nebeneffekte vermieden werden und die elektrophoretische Mobilität der Partikel überwiegt.

ad 4) Um ein einheitliches Verhalten, speziell eine einheitliche Mobilität der Partikel zu erreichen, müssen diese vor der ersten Verwendung gewaschen werden. Denn die Eigenschaften der verwendeten Partikel erweisen sich als stark abhängig von der Reinigung, Aufbereitung und Herstellung. Die Partikel werden bei Auslieferung in Wasser mit dem Detergens Tween gelagert, um ein Verklumpen zu verhindern. Dieses Detergens ist aber nicht fest an die Partikel gebunden, und somit unterscheiden sich die Partikel je nach Menge des gebundenen Detergens, was sich in unterschiedlichen elektrophoretischen Mobilitäten äussert.

ad 5) Die Verwendung eines Plexiglasaufsatzes erweist sich als sehr hilfreich. Zum einen werden damit die Platinelektroden an definierten Orten gehalten. Zum anderen vergrößert man die Reservoirs erheblich, und erleichtert einen Ausgleich der Reservoirs, so dass keine Drift mehr zu erkennen ist. Wie in Kap. 2.1.2 beschrieben, verursacht die Krümmung eines Tropfens einen nach innen gerichteten Druck. Verwendet man aber den Aufsatz hat man auf Grund der Gleichartigkeit der Reservoirs auf beiden Seiten eine ähnliche Ausbildung des Meniskus. Somit tragen nur noch Effekte auf Grund unterschiedlich hoher Befüllung bei, und dies verursacht wesentlich kleinere Drücke und damit Drift, als Druckeffekte auf Grund der Krümmung der Tropfen [24].

5.2 Realisierung des Nichtgleichgewichtsantriebes und einer statischen Störung

Aber wie erfolgt die Realisierung des Antriebs und der Störung und der an diesen gestellten, aus dem Theorieteil bekannten, notwendigen Voraussetzungen für ANM? Um das System fern vom thermodynamischen Gleichgewicht zu halten, wird eine Rechteckspannung $U_{AC}(t) = \pm U_0$ (2τ periodisch) angelegt, realisiert durch das abwechselnde ein- und ausschalten der Spannungen U_0 an den Elektroden 1 und 2. Das abwechselnde Anlegen *unterschiedlicher* Spannungen an die Elektroden 1 und 2 ist äquivalent zu einer Rechteckspannung mit Amplitude $\pm U_0$ überlagert mit einer Störung in Form einer

Gleichspannung U_{DC} . Vergleiche dazu Abbildung 5.3. Das der Nichtgleichgewichtsantrieb und die Störung die selbe Ursache haben, ist nicht zwangsläufig. Es wäre auch möglich, das System mit einer elektrischen Kraft fern des thermodynamischen Gleichgewichtes zu halten, und das System durch ein Magnetfeld zu stören, wenn die Partikel magnetisch sind. Im Folgenden werden nun die Begriffe Spannung und Kraft als Synonyme gebraucht, da auf Grund der angelegten Spannung ein elektrisches Feld entsteht, welches eine Kraft auf die geladenen Partikel ausübt.

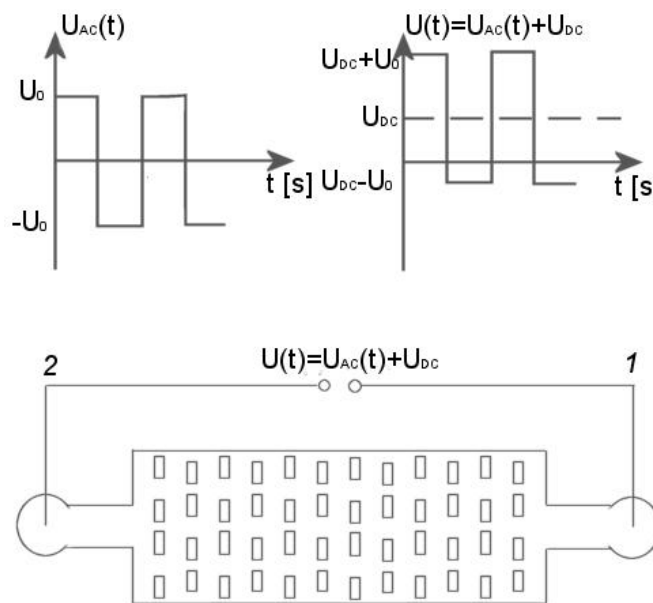


Abbildung 5.3: Idee zur Realisierung eines Systems fern vom thermodynamischen Gleichgewicht, gestört durch eine statische Kraft. Liegt eine Rechteckspannung $U_{AC}(t)$ an, so ist das System zwar fern vom Gleichgewicht, aber ungestört, so dass im Mittel keine Bewegung auftritt. Verschiebt man aber die Rechteckspannung mittels eines *Offset* U_{DC} , so erhält man ein gestörtes System fern vom Gleichgewicht, wobei die Störung eine statische Kraft in der Größe des Offset darstellt.

5.3 Experimentelle Charakterisierung der Partikel in Mikrostrukturen

5.3.1 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten wird auf eine entsprechend Kapitel 4.3 präparierte {30-3} Struktur zurückgegriffen und eine Messung, wie im Kapitel 4.6 beschrieben durchgeführt. Da der Diffusionskoeffizient im Langzeitlimites definiert ist, werden Beobachtungszeiten von 10s, 15s, 20s, 25s, 30s & 35s gewählt. Für längere Zeiten kollidieren die Partikel vermehrt mit den Hindernissen, so dass keine freie Diffusion mehr vorliegt. Für Zeiten kürzer als 10s werden zudem Subdiffusionserscheinungen in der Literatur [20] beschrieben.

In Abbildung 5.4 ist die mittlere quadratisch zurückgelegte Strecke von 40 Partikeln gegen die Zeit aufgetragen.

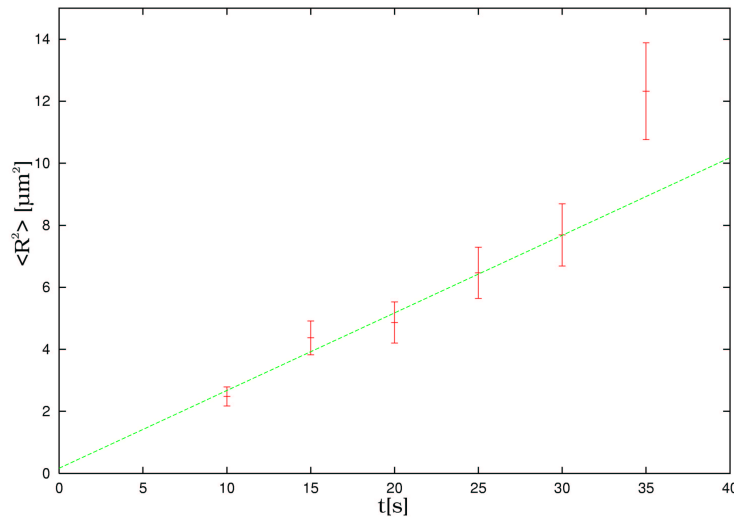


Abbildung 5.4: Es wird die mittlere quadratische zurückgelegte Strecke gegen die Zeit aufgetragen, und ein Fit an die Messpunkte angelegt. Jeder Messpunkt spiegelt die zurückgelegte und gemittelte Strecke von 40 Partikeln für die entsprechende Zeit wieder.

An die Messwerte wird eine lineare Regression angelegt, und deren Steigung bestimmt. Aus diesem Wert kann nach Gl. 2.46 der Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$D = 0.63 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s} \quad (5.1)$$

mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.99 und einem Fehler der Ortsbestimmung

von $\sigma = 0.9\mu m$, der auf Grund der Messmethode realistisch erscheint. Der letzte Meßpunkt bei $35s$ wird nicht mit in die Regression einbezogen. Der mittlere quadratische Abstand nimmt, nach der Einstein'schen Diffusionsgleichung linear mit der Zeit zu. Ist allerdings die Diffusion überlagert von einer Drift, so nimmt die quadratische zurückgelegte Strecke auch quadratisch mit der Zeit zu. Somit ist es möglich, dass, da alle Werte bis einschließlich $30s$, sehr gut auf einer Gerade liegen, für längere Zeiten eine Drift auftritt. Diese kann entstehen, wenn die Flüssigkeit unterschiedlich schnell aus den Reservoirs verdunstet und somit ein Druckunterschied entsteht.

Der experimentell bestimmte Wert des Diffusionskoeffizienten von $D = 0.63 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$ beträgt nur ungefähr ein Drittel des nach Gl. (2.31) bestimmten theoretischen Wertes von $D_{theo} = 2.1 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s}$ bei einem gegebenen Partikeldurchmesser von $2\mu m$, einer Temperatur von $295K$, und einer Viskosität von Wasser von $1mPa \cdot s$. Dies bedeutet eine Reduktion um 70 %. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Literatur überein [60], wobei die Reduktion insbesondere auf die geringe Höhe des Kanals von nur $9\mu m$ und eine Sedimentierung der Partikel zurückzuführen ist [60].

5.3.2 Bestimmung der freien Mobilität der Partikel im elektrischen Feld

Um die Simulation dem Experiment anpassen zu können, wird die mittlere freie Mobilität der Partikel bei gegebener angelegter Spannung ermittelt (vergleiche Kapitel 4.6).

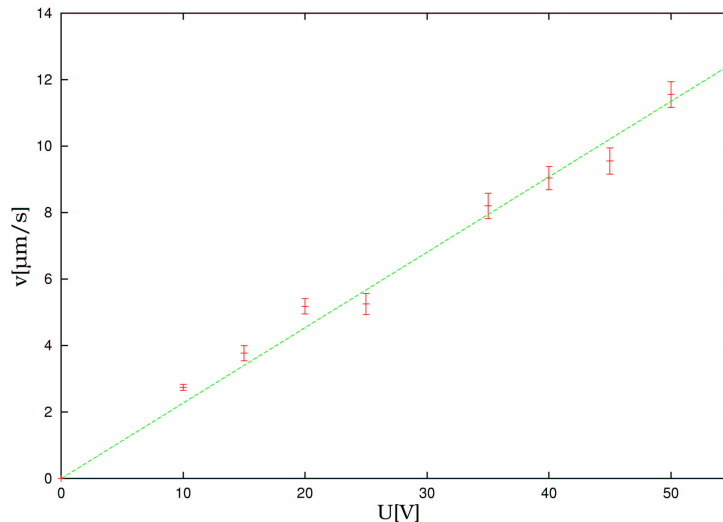


Abbildung 5.5: Für jeweils 20 Partikel wird die mittlere Geschwindigkeit zwischen zwei gegenüberliegenden Fallen bestimmt.

Bei verschiedenen Spannungen wird für 20 Partikel jeweils die Zeit bestimmt, die sie zum Zurücklegen der Strecke zwischen zwei sich gegenüberliegenden Fallen benötigen. Dabei wird über die verschiedenen Feldstärken auf Grund der Hindernisse gemittelt und man erhält die mittlere freie Mobilität. Eine lineare Regression wird aus den Messdaten ermittelt und es ergibt sich eine Geschwindigkeit von (siehe Abbildung 5.5)

$$v_0 = 0.23 \frac{\mu m}{s} \quad \text{bei } U_0 = 1V \quad (5.2)$$

mit einer Korrelation von 0.99. Auf Grund des Abstandes der Elektroden von 11mm, entspricht dies einer elektrophoretischen Mobilität von $\mu_{EP} = -2.6 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{Vs}$.

Das negative Vorzeichen der elektrophoretischen Mobilität ergibt sich aus der allgemein üblichen Definition der Mobilität negativ geladener Partikel, bedeutet also nicht, dass das Partikel entgegen der wirkenden Kraft auf Grund des elektrischen Feldes läuft. Denn die Partikel folgen natürlich in jedem Augenblick der wirkenden Kraft.

5.4 Simulation

5.4.1 Berechnung der Anpassungsparameter

Aus dem experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten kann die Skalierungsgröße α bestimmt werden. Dabei werden die frei wählbaren Größen der Simulation wie folgt festgelegt:

$$\begin{array}{ll} \bullet \hat{k}_B \hat{T} = 0.1 & \bullet \hat{\eta} = 1 \\ \bullet \hat{l} = 1 & \bullet \hat{\nu} = 1 \end{array}$$

Berechnet man nun α mit Hilfe des experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten, so ergibt sich

$$\alpha = \frac{D}{l^2} \frac{\hat{\eta} \hat{l}^2}{\hat{k}_B \hat{T}} = 0.63 \quad (5.3)$$

mit $l = 1\mu m$.

Wie in Kapitel 5.3.2 beschrieben, ist die freie Mobilität für ein Partikel mit $R = 1\mu m$ bei 1V bestimmt worden: $v_0 = 0.23 \frac{\mu m}{s}$. Diese Geschwindigkeit kann mittels Formel 3.19 in Einheiten der Simulation umgerechnet werden und es ergibt sich eine entsprechende Geschwindigkeit von $\hat{v}_0 = 0.37LE/ZE$ (Längeneinheit pro Zeiteinheit) in der Simulation. Für die Krafteichung werden zwei Punkte gewählt *pt1* & *pt2* (vergleiche Abschnitt 3.3), einer an einer Falle und der zweiten z.B mittig im nächsten Durchgang. Die Punkte

werden bewusst so gewählt, um über die auftretenden Feldinhomogenitäten zu mitteln. So kann die Zeit, die ein Partikel im berechneten elektrischen Feld von $pt1$ nach $pt2$ benötigen soll, bestimmt werden:

$$time12 = \frac{Reihenabstand + 1/2 \cdot Hindernisstärke}{\hat{v}_0} = \frac{24.05LE}{0.37LE/ZE} = 65.45ZE \quad (5.4)$$

Mit dieser Skalierung entspricht 1 Volt genau einer Krafteinheit (bei $\hat{\eta} = 1$) in der Simulation, d.h. eine weitere Skalierung der Kraft nach erfolgter Simulation ist nicht notwendig.

Allerdings müssen die ermittelten Geschwindigkeitswerte nach erfolgter Simulation noch entsprechend mit α skaliert werden. Für die Simulation verschiedener Partikelgrößen sind, wenn die Kraftskalierung unverändert bleibt, ebenfalls nur die Geschwindigkeiten entsprechend zu skalieren, da sowohl die Diffusion als auch die Kraft im Simulationsprogramm mit dem Partikelradius skaliert werden.

Des weiteren muss die Periodendauer vor Beginn der Simulation umgerechnet werden, um die Bedingungen des Experimentes in der Simulation wiederzugeben.

5.4.2 Numerische Berechnung des elektrischen Feldes

Für eine möglichst realistische Simulation muss das elektrische Feld innerhalb der verwendeten {22.5-3} Strukturen bekannt sein. Zur Bestimmung des Feldes wird das gemischte Randwertproblem entsprechend Kapitel 3.3 numerisch auf einem Gitter berechnet. Dabei beträgt der Abstand der Gitterpunkte 0.05 LE, entsprechend $0.05\mu m$ im Experiment, sowohl in x -Richtung als auch in y -Richtung. Aus dem so berechneten Potential kann der Gradient berechnet werden, und man erhält das elektrische Feld (siehe Abbildung 5.6). Benötigt man einen Wert zwischen den Gitterpunkten, so wird dieser bilinear interpoliert.

Das Feld erweist sich als sehr homogen zwischen den einzelnen Reihen, was a priori so nicht zu erwarten ist. Erst in der Nähe der Hindernisse führen die Feldlinien um diese herum durch die Fallen und Durchgänge. Da am Rand des für die Berechnung des Potentials gewählten Gebietes Artefakte der numerischen Berechnung zu erkennen sind, wird der zu berechnende Bereich größer als nötig gewählt, um anschließend den relevanten Teil ohne Randartefakte in der Simulation verwenden zu können.

5.4.3 Zeitschritt- und Fehlerabschätzung

Zur Sicherstellung verlässlicher Ergebnisse der Simulation sind zahlreiche Tests erfolgt. Zum einen wird der notwendige Zeitschritt, also die Diskretisierung der Zeit, abgeschätzt

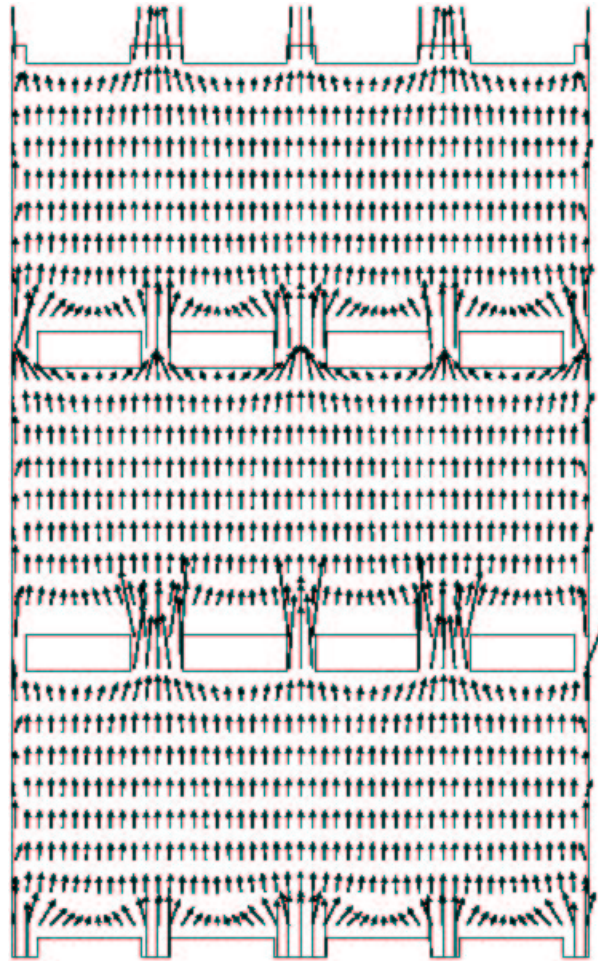


Abbildung 5.6: Numerisch berechnetes elektrisches Feld mit eingezeichneten Hindernissen. Der Abstand der berechneten Gitterpunkte beträgt 0.05 in beiden Dimensionen. Zur Visualisierung wird aber in Feldrichtung nur alle 2.5 LE und senkrecht dazu nur alle 0.7LE ein Punkt des Feldes angezeigt. Längere Pfeile deuten ein stärkeres Feld an.

(vergleiche Kapitel 3.3). Dazu werden die ermittelten Geschwindigkeiten für verschiedene Zeitschritte verglichen. Es wird der Zeitschritt ausgewählt, für den sich die Geschwindigkeiten auch bei weiterer Verkleinerung nicht mehr signifikant, d.h. mehr als der Fehler, ändern. Ziel ist dabei natürlich einen möglichst großen Wert zu nehmen, um die Simulationszeit kurz halten zu können.

dt/Kraft	20	22	25	27
0.0005	-0.0193 ± 0.0013	-0.0257 ± 0.0015	-0.0011 ± 0.0006	0.0325 ± 0.0011
0.001	-0.0201 ± 0.0009	-0.0268 ± 0.0013	-0.0015 ± 0.0005	0.0293 ± 0.0017
0.002	-0.0198 ± 0.0009	-0.0276 ± 0.0013	-0.0021 ± 0.0005	0.0288 ± 0.0010
0.005	-0.0198 ± 0.0010	-0.0259 ± 0.0009	-0.0029 ± 0.0008	0.0294 ± 0.0010
0.01	-0.0182 ± 0.0010	-0.0250 ± 0.0016	-0.0033 ± 0.0005	0.0291 ± 0.0014
0.02	-0.0164 ± 0.0012	-0.0259 ± 0.0015	-0.0037 ± 0.0005	0.0293 ± 0.0012
0.05	-0.0148 ± 0.0008	-0.0242 ± 0.0018	-0.0036 ± 0.0004	0.0287 ± 0.0014

Aufgelistet sind für jeweils 800 Perioden bei der entsprechenden Kraft die ermittelten mittleren Geschwindigkeiten. Die Parameter sind wie in den durchgeführten Simulationen gewählt: $k_B \hat{T} = 0.1$, $\hat{\eta} = 1$, $R = 1$, Geometrie {22.5-3}, Periodendauer $\tau = 31.5ZE$. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die meisten Werte schon bei $dt=0.005$ konvergieren. Um aber auf der sicheren Seite zu sein, wird $dt=0.001$ als zukünftiger Zeitschritt festgelegt.

Des weiteren werden die Folgen von Veränderungen bestimmter Parameter untersucht. Besonders relevant sind die mit einem experimentellen Fehler behafteten Größen, die zur Skalierung der Simulation genutzt werden.

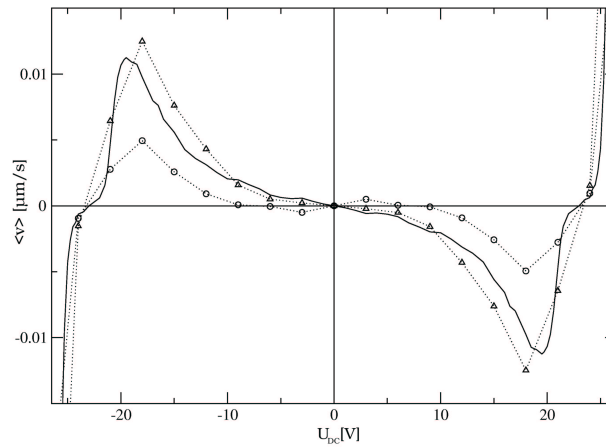


Abbildung 5.7: Wirkung einer 20 % Variation des experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten ($\Delta + 20\%$, $o - 20\%$). Die Parameter lauten $2\tau = 50s$, $U_0 = \pm 30V$, 1270 Perioden Simulationsdauer in der {22.5-3} Struktur, mit der experimentell ermittelten Mobilität.

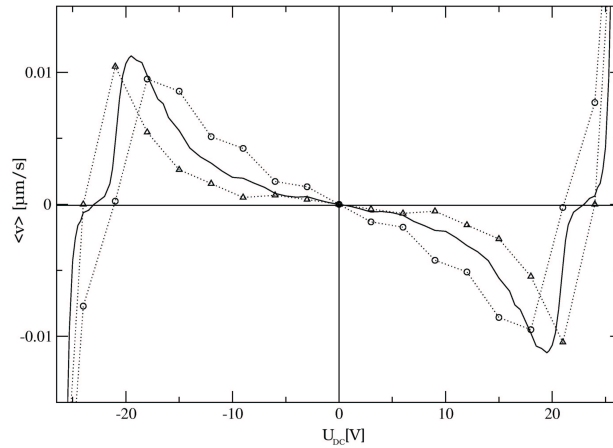


Abbildung 5.8: Variation der freien Mobilität der Partikel ($\Delta + 20\%$, $\circ - 20\%$). Es werden die experimentell ermittelte Diffusion verwendet und folgende Parameter: $2\tau = 50s$, $U_0 = \pm 30V$, 1270 Perioden Simulationsdauer in der {22.5-3} Struktur.

Eine Veränderung des Diffusionskoeffizienten führt zu erwarteten Ergebnissen, vergleiche Abbildung 5.7. Da die absolut negative Mobilität ganz essentiell von der Diffusion abhängt, wird die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ bei zunehmender Diffusion größer und bei abnehmender kleiner. Das Verhalten bleibt aber qualitativ erhalten.

Des weiteren wird die freie Mobilität der Partikel bei angelegter Spannung um 20% variiert (Abbildung 5.8). Interessanter Weise verändert sich die maximale mittlere Geschwindigkeit kaum, aber sie tritt bei unterschiedlichen Kräften auf. Die langsameren Partikel haben mehr Zeit zu diffundieren, und aus diesem Grund hat die Kurve eine größere Steigung. Allerdings erreichen sie schon bei einer kleineren statischen Kraft nur gerade noch das nächste Hindernis um dieses zu überwinden. Deshalb liegt das Maximum bei einer kleineren Kraft. Die schnelleren Partikel überwinden die Strecke zwischen zwei Fallen schneller und haben somit weniger Zeit zu diffundieren. Somit ergibt sich eine flachere Steigung. Allerdings erreichen sie auch bei einer größeren statischen Kraft noch die nächste Hindernisreihe, und können diese evtl. überwinden. Damit verschiebt sich das Maximum der Geschwindigkeit zu größeren Kräften.

Da bei der Vermessung der Geometrie am Rasterelektronenmikroskop ein Fehler in der Genauigkeit von $0.1\mu m$ abgeschätzt wird, wird auch die simulierte Geometrie um diesen Wert variiert (Abbildung 5.9). Mit zunehmender Hindernisgröße sinkt die maximale

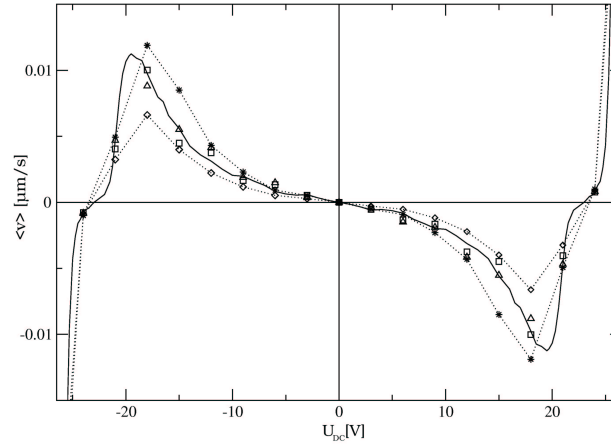


Abbildung 5.9: Auswirkung der Änderung der Hindernisbreite auf $\langle v \rangle$. Die Geometrie wird in $0.1\mu\text{m}$ Schritten variiert. Dabei werden die Durchgänge und Fallen jeweils um $0.1\mu\text{m}$ kleiner und im Gegenzug die Hindernisse um den selben Wert größer, und umgekehrt: $\triangle +0,1\mu\text{m}$ Hindernisbreite; $\diamond +0.2\mu\text{m}$; $\square -0.1\mu\text{m}$; $* -0.2\mu\text{m}$. Verwendete Parameter: $2\tau = 50\text{s}$, $U_0 = \pm 30\text{V}$, 1270 Perioden Simulationsdauer in der {22.5-3} Struktur mit experimentell ermittelter Diffusion und freier Mobilität.

negative Mobilität, bzw. im Gegenzug steigt sie mit sinkender Hindernisgröße. Es ist anschaulich, dass mit sinkender Hindernisbreite ein Partikel, das mittig auf eine Falle zu läuft zunehmend weniger weit diffundieren muss, um die Falle zu vermeiden (vergleiche dazu auch Abbildung 5.6).

5.5 Experimenteller Nachweis absolut negativer Mobilität

Um absolut negative Mobilität experimentell nachzuweisen, wird für verschiedene statische Kräfte U_{DC} bei gleichbleibender Amplitude der Rechteckspannung von $U_{AC}(t) = \pm 30\text{V}$ und Periode $2\tau = 50\text{s}$ die effektive mittlere Geschwindigkeit von ca. 40 Partikeln über einen Zeitraum von 200s, entsprechend 4 Perioden bestimmt.

Dazu wird für jede statische Kraft ein Video des entsprechenden Zeitraums aufgenommen und ausgewertet (vergleiche 4.6). Die daraus bestimmten experimentellen mittleren

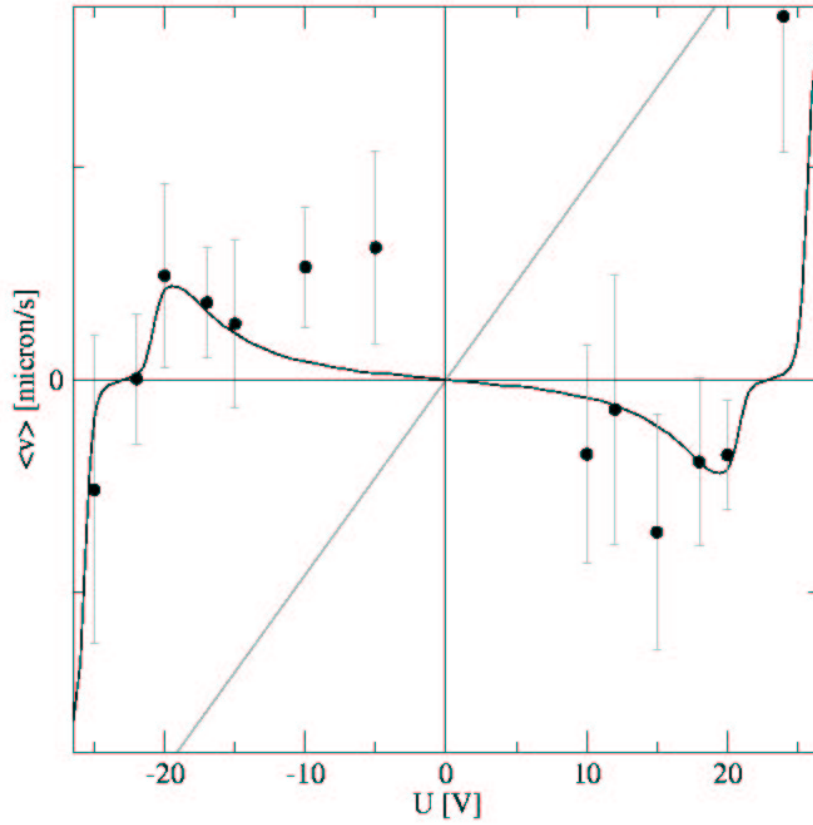


Abbildung 5.10: Experimentell bestimmte Geschwindigkeiten (●) und Simulationskurve (durchgezogene schwarze Linie) mit $2\tau = 50\text{s}$ und $U_0 = \pm 30\text{V}$. Jeder experimentelle Messpunkt bildet das Mittel von ca. 40 Partikeln, über einen Zeitraum von 200s, entsprechend 4 Perioden. Jedem Punkt der Simulationskurve liegen ca. 250000 Perioden zu Grunde. Als graue Gerade ist die freie Mobilität (skaliert mit $\frac{1}{100}$) bei entsprechender Spannung aufgetragen.

Geschwindigkeiten sind mit Fehlerbalken in Abb. 5.10 zu sehen.

Als durchgezogene schwarze Linie ist die Simulationskurve mit ca. 250000 Perioden pro Simulationspunkt eingezeichnet. Es ergibt sich eine nahezu quantitative Übereinstimmung von Experiment und Simulation. Als herausstechendes Merkmal weisen sowohl die experimentell ermittelten Geschwindigkeiten, als auch die Simulationskurve eine negative Steigung im Nullpunkt auf. Zum Vergleich ist die freie Mobilität (skaliert mit $\frac{1}{100}$) als graue Gerade angedeutet. Obwohl die freie Mobilität positiv bei positiver Spannung ist, zeigt sich in der Struktur eine mittlere Geschwindigkeit entgegen der sta-

tischen Kraft. Zudem steigt die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ entgegen der wirkenden statischen Kraft mit zunehmender Kraft an. Somit zeigt das Experiment tatsächlich eine mittlere Geschwindigkeit von einzelnen, nicht wechselwirkenden Brown'schen Partikeln entgegen einer statischen Kraft und somit absolute negative Mobilität.

Der dominierende Mechanismus zur Überwindung der Hindernisse entgegen der statischen Kraft, kann sehr gut an den Trajektorien der Partikel nachvollzogen werden. In Abbildung 5.11 ist die Trajektorie eines einzelnen experimentellen Partikel zu sehen.

In dem hier betrachteten Beispiel, wirkt die statische Kraft nach links. Somit ergibt sich zusammen mit der angelegten Rechteckspannung, eine langsame Bewegung des Partikel nach rechts, und eine schnelle nach links.

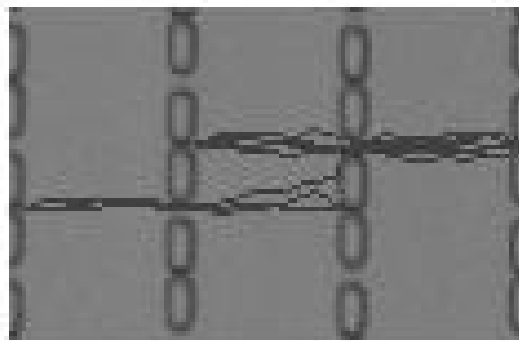


Abbildung 5.11: Trajektorie eines realen Partikels, wobei die statische Kraft nach links zeigt.

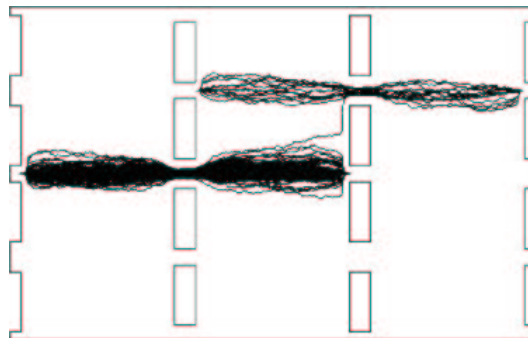


Abbildung 5.12: Trajektorie eines simulierten Partikels, wobei die statische Kraft nach links zeigt.

Das Partikel verläßt auf dem Weg nach rechts, auf Grund der langsamen Bewegung und damit größeren Zeit bis zum Erreichen der gegenüber liegenden Hindernisse und der Brown'sche Bewegung, den deterministischen Pfad, der in die Falle führt. Aber auf

Grund der geringen Diffusion berührt es trotzdem das Hindernis, *rutscht* deterministisch an diesem entlang, bis zum Durchgang und bewegt sich durch diesen hindurch. Ändert das elektrische Feld dann seine Richtung, wird das Partikel schnell nach links bewegt und kann auf Grund der kurzen Zeit nicht der nächstliegenden Falle ausweichen, sondern wird darin gefangen. Somit hat das Partikel eine effektive Strecke in der Größe des Reihenabstandes entgegen der wirkenden statischen Kraft zurückgelegt.

Interessant ist ein Vergleich der experimentellen Trajektorie mit einer simulierten. Das qualitative Verhalten der Trajektorien ist sehr ähnlich (vergleiche Abbildungen 5.11 und 5.12). Die durch Brown'sche Bewegung zustande kommende Verbreiterung der Pfade ist vergleichbar, und der Mechanismus zur Überwindung der Hindernisse ist in Experiment und Simulation derselbe, wie im vorangegangenen Absatz beschrieben. Auf Grund der geringen Diffusion verbringen die Partikel viel Zeit mit der Bewegung zwischen zwei sich gegenüberliegenden Fallen, ohne ein Hindernis zu überwinden (vergleiche Abbildung 5.12).

Die experimentellen Beobachtungen und eine Untersuchung der simulierten Trajektorien liefern folgende Erklärung für den Umkehrpunkt in Abbildung 5.10: am Umkehrpunkt erreichen die Partikel für die Kraft $U_{DC} - U_0$ gerade noch zur Mehrzahl das gegenüberliegende Hindernis und können dieses somit umgehen. Für größere statische Kräfte U_{DC} erreichen die Partikel aber innerhalb der halben Periodendauer nicht mehr die gegenüberliegende Falle und können diese somit nicht mehr überwinden. Somit ergibt sich der Umkehrpunkt und ein Abnehmen der Geschwindigkeit.

Dies erklärt aber noch nicht das Plateau bei $\pm 22V$. Nach Untersuchung simulierter Trajektorien ergibt sich folgendes Bild: die Partikel erreichen innerhalb der Zeit τ nicht mehr die gegenüberliegende Falle. Um aber eine Geschwindigkeit in Richtung der statischen Kraft aufzuweisen, müssen sie trotzdem via Diffusion aus dem Raum zwischen zwei Fallen entweichen. Sind die Kräfte aber so, dass die Partikel innerhalb von τ den Durchgang passieren, so werden sie *refokussiert*, entsprechend dem Verlauf der Feldlinien (Abbildung 5.6). Erst wenn die statische Kraft weiter zunimmt und so groß ist, dass der Durchgang kaum mehr erreicht wird, sorgt die Diffusion für ein Entkommen der Partikel aus dem Raum zwischen zwei Fallen und es zeigt sich das normale Antwortverhalten in Richtung der statischen Kraft.

Um eine Einschätzung der recht groß erscheinenden experimentellen Fehlerbalken zu ermöglichen, wird zudem eine Simulation durchgeführt, die dieselbe Anzahl von Perioden widerspiegelt mit der selben Anzahl an Partikeln, wie das Experiment (Abbildung 5.13).

Interessanterweise sind die Fehlerbalken der Simulationsdaten ähnlich groß, wie die des Experiments. Auf Grund der viel größeren Anzahl an Störeinflüssen und Fehlerquellen

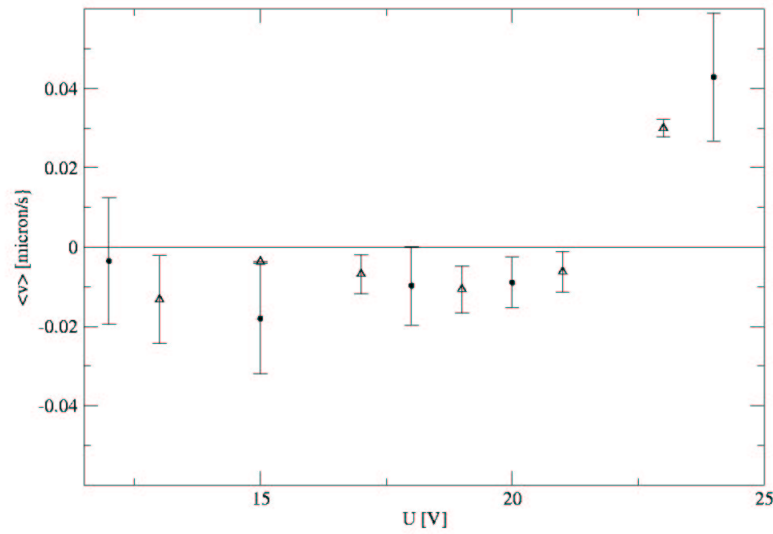


Abbildung 5.13: Die experimentell gewonnen Daten (●) und Simulationsergebnisse (△) im direkten Vergleich. Jedes Symbol spiegelt 160 Perioden wieder. Die Fehlerbalken der Simulationsergebnisse sind vergleichbar den experimentellen.

im Experiment ist dieses Ergebnis überraschend. Denn die Simulation rechnet nur mit einem effektiven elektrischen Feld und vernachlässigt alle hydrodynamischen Effekte, sowie Effekte des EOF. Die Partikel werden nur durch Punktteilchen simuliert, und ihr Oberflächeneigenschaften gehen nirgends ein. Somit ist dieser Vergleich zum einen ein Indiz für die Güte der experimentellen Messung, und zum anderen ein Zeichen, dass die Simulation unter Vernachlässigung vieler Effekte trotzdem ein gutes Abbild der Realität wiedergibt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Der experimentelle Nachweis der absolut negativen Mobilität von einzelnen, nicht wechselwirkenden Brown'schen Partikeln auf der μm -Skala ist gelungen. Das Experiment wurde in einem PDMS-Mikrofluidik-Chip realisiert, der mit F108 beschichtet wurde. Als Brown'schen Partikel dienten $2\mu m$ große CML-Polystyrol-Partikel. Das sensible Wechselspiel eines System fern vom thermodynamischen Gleichgewicht mit einer Struktur, die einen deterministischen Partikelstrom ausschließt, und dem thermischen Rauschen führt als Antwort auf eine nicht zu große statische Kraft zu einer Bewegung entgegen dieser Kraft.

Der Vergleich der experimentell gewonnenen negativen Mobilitäten ergibt eine nahezu quantitative Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Simulation. Dies ist um so bemerkenswerter, da nur ein experimenteller Zeitraum von ungefähr 160 Perioden pro Meßpunkt realisiert wird, im Gegensatz zur Simulationskurve, bei der pro Punkt ungefähr eine Viertel Million Perioden wiedergegeben werden. Zudem betrachtet die Simulation nur eine zweidimensionale Vereinfachung der realen Struktur mit einer effektiven Kraft, unter Vernachlässigung aller hydrodynamischen und elektrokinetischen Effekte.

Auf Grund der positiven Ergebnisse steht als nächster Schritt die Optimierung an: eine größere maximale Geschwindigkeit entgegen einer kleinen Kraft und größere negative Steigung durch den Nullpunkt. Eine Geschwindigkeitssteigerung erscheint auf Grund von Abbildung 5.9 durch Verkleinern der Hindernisse möglich. Danach können Partikel unterschiedlicher Größe daraufhin untersucht werden, ob diese unterschiedliche negative Mobilitäten aufweisen. Die Simulation hat bereits interessante Ergebnisse bei der Untersuchung verschieden großer Partikel geliefert (Abbildung 6.1).

Zwei verschieden große Partikel zeigen völlig verschiedenes Antwortverhalten: das kleinere Partikel ($2\mu m$), welches dem experimentell untersuchten entspricht, zeigt negative Mobilität, wohingegen das größere Partikel ($3\mu m$) das normale Antwortverhalten zeigt ($U_0 = 5V$, $2\tau = 150s$). Dabei wird die experimentell untersuchte {22.5-3} Struk-

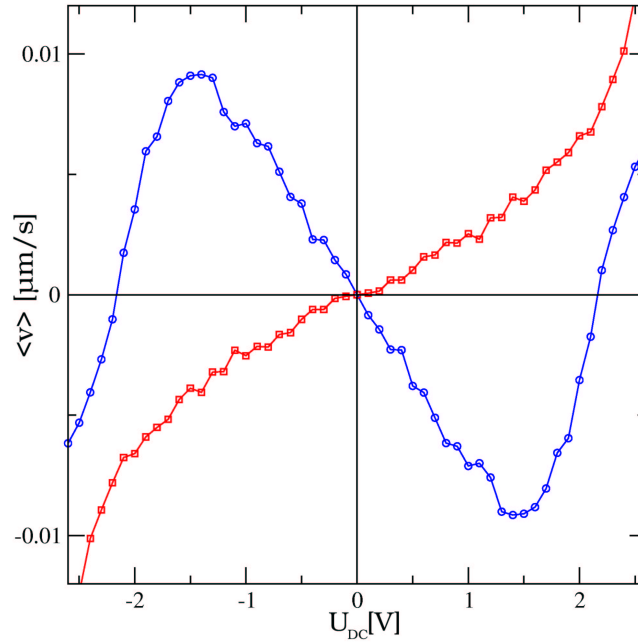


Abbildung 6.1: Dargestellt der per Simulation ermittelten mittleren Geschwindigkeiten von zwei verschieden großen Partikeln in der experimentell untersuchten Struktur $\{22.5-3\}$ mit $2\tau = 150s$ und $U_0 = \pm 5V$. Die verwendete freie Mobilität und Diffusion entspricht den experimentell bestimmten Werten, und wird für das größere Partikel mit dem Radius skaliert. Das kleinere Partikel mit Durchmesser $2\mu m$ zeigt absolut negative Mobilität, während das größere ($3\mu m$) die normale Antwort auf eine statische Störung zeigt.

tur verwendet und die experimentell bestimmte Diffusion und freie Mobilität für das größere Partikel entsprechend des Radius skaliert (vergleiche Abschnitt 2.3: $\mu \sim \frac{1}{R}$). Dies deckt sich qualitativ mit der experimentellen Beobachtung, dass bisher untersuchte größere Partikel eine geringere elektrokinetische Mobilität aufweisen als kleinere. Ob die gewählten Parameter experimentell realisierbar sind, bleibt zu prüfen. Aber sie geben einen guten Anhaltspunkt für künftige Experimente. Und somit bleibt die Simulation auch in Zukunft ein sehr wichtiges Mittel, um neue Geometrien zu testen und optimierte Parameter zu suchen.

Eventuell eröffnet sich somit tatsächlich eine Möglichkeit, Partikel oder Zellen experimentell zu trennen, in dem sie *gleichzeitig* in verschiedene Richtungen migrieren. Im

Zusammenhang mit der Untersuchung biologischer Makromoleküle ist eine weitere interessante Perspektive das Ersetzen der mechanischen Fallen durch energetische, z.B. auf Basis der Dielektrophorese [61][62][63]. Somit dürfen die zu untersuchenden Zellen oder Zellinhalte kleiner sein als die Fallengröße, womit ein mögliches Anwendungsspektrum deutlich vergrößert würde.

Literaturverzeichnis

- [1] R. EICHHORN, P. REIMANN, P. HÄNGGI: *Brownian Motion Exhibiting Absolute Negative Mobility*. Physical Review Letters, 88(19):190601–1, 2002.
- [2] REIMANN, P.: *Brownian motors: noisy transport far from equilibrium*. Physics Reports, 361(2-4):57–265, 2002.
- [3] R. EICHHORN, P. REIMANN, B. CLEUREN C. VAN DEN BROECK: *Moving Backward Noisily*. submitted to Chaos, 2005.
- [4] R. EICHHORN, P. REIMANN, P. HÄNGGI: *Paradoxical motion of a single Brownian particle: Absolute negative mobility*. Physical Review E, 66:066132–1, 2002.
- [5] E. ROBSON, Z. PETROVIC, Z. RASPOPOVIC D. LOFFHAGEN: *Negative absolute electron mobility, Joule cooling, and the second law*. Journal of Chemical Physics, 119(21):11249–11252, 2003.
- [6] R. AGUADO, G. PLATERO: *Dynamical localization and absolute negative conductance in an ac-driven double quantum well*. Physical Review B, 55(19):12860, 1997.
- [7] P. REIMANN, C. VAN DEN BROECK, R. KAWAI: *Nonequilibrium noise in coupled phase oscillators*. Physical Review E, 60(6):6402–6406, 2004.
- [8] B. CLEUREN, C. VAN DEN BROECK: *Random walks with absolute negative mobility*. Physical Review E, 65:030101, 2002.
- [9] B. CLEUREN, C. VAN DEN BROECK: *Brownian Motion with absolute negative mobility*. Physical Review E, 67:055101, 2003.
- [10] M. MÖBIUS, B. LAUDERALE, ET AL.: *Size separation of granular particles*. Nature, 414:270, 2001.

- [11] D. REYES, D. IOSSIFIDIS, P. AUROUX A. MANZ: *Micro Total Analysis Systems. 1. Introduction, Theory, and Technology*. Analytical Chemistry, 74:2623–2636, 2002.
- [12] D. REYES, D. IOSSIFIDIS, P. AUROUX A. MANZ: *Micro Total Analysis Systems. 2. Analytical Standard Operations and Applications*. Analytical Chemistry, 74:2637–2652, 2005.
- [13] H. ANDERSSON, A. VAN DEN BERG: *Microfluidic devices for cellomics: a review*. Sensors and Actuators B, 92:315–325, 2003.
- [14] VOGEL, H.: *Gerthsen Physik*. Springer, 20. , 2000.
- [15] OUELLETTE, J.: *A New Wave of Microfluidic Devices*. The Industrial Physicist, August/September 2003, 2003.
- [16] Y. XIA, G. WHITESIDES: *Soft Lithography*. Annual Review of Materials Research, 28:153–184, 1998.
- [17] S. J. LEE, S. Y. LEE: *Micro total analysis system (μ -TAS) in biotechnology*. Applied Microbiology and Biotechnology, 24:289–299, 2004.
- [18] I. DERENYI, R. ASTUMIAN: *ac separation of particles by biased Brownian motion in a two-dimensional sieve*. Physical Review E, 58(6):7781–7784, 1998.
- [19] ERTAS, D.: *Lateral Separation of Macromolecules and Polyelectrolytes in Micro lithographic Arrays*. Physical Review Letters, 80(7):1548–1551, 1998.
- [20] L. HUANG, E. COX, R. AUSTIN J. STURM: *Continuous Particle Separation through Deterministic Lateral Displacement*. Science, 304:987–990, 2004.
- [21] FEYNMANN, LEIGHTON, SANDS: *The Feynmann Lectures on Physics*. 6th printing , 1977.
- [22] H. STONE, S. KIM: *Microfluidics: Basic Issues, Applications, and Challenges*. AI-ChE, 47(6):1250–1254, 2001.
- [23] TIPLER, P.: *Physik*. Spektrum Verlag, 2000.
- [24] D. SINTON, L. REN, D. LI: *Visualization and numerical modelling of microfluidic on-chip injection processes*. Journal of Colloid and Interface Science, 260:431–439, 2003.

- [25] PURCELL, E.: *Life at low Reynolds number*. American Journal of Physics, 45(1):3, 1977.
- [26] D. BEEBE, G. MENSING, G. WALKER: *Physics and Applications of Microfluidics in Biology*. Annual Review of Biomedical Engineering, 4:261–286, 2002.
- [27] R BARBER, D. EMERSON: *A numerical investigation of low reynolds number gaseous slip flow at the entrance of circular and parallel plate micro-channels*. EXXOMAS Computational Fluid Physics Conference 2001, 2001.
- [28] W. HELLMICH, J. REGTMEIER, T. DUONG D. ANSELMETTI A. ROS: *Poly(ethyleneoxide) Based Surface Coatings for Poly(dimethylsiloxane) Microchannels*. submitted, 2004.
- [29] BREUER, K.: *Electrokinetic Flow Diagnostics*. Book Chapter 3. 2003.
- [30] P. GROSSMAN, J. COLBURN: *Capillary electrophoresis*. Academic Press, 1992.
- [31] KUHN, S.: *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*. Springer, 1993.
- [32] VIOVY, J.: *Electrophoresis of DNA and other polyelectrolytes: Physical Mechanisms*. Reviews of Modern Physics, 72(3):813, 2000.
- [33] T. BARNES, C. PRESTIDGE: *PEO-PPP-PEO Block Copolymers at the Emulsion Droplet-Water Interface*. Langmuir, 16:4116–4121, 2000.
- [34] B. KIRBY, E. HASSELBRINK: *Zeta potential of microfluidic substrates: 2. Data for polymers*. Electrophoresis, 25:203–213, 2004.
- [35] B. KIRBY, E. HASSELBRINK: *Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations*. Electrophoresis, 25:187–202, 2004.
- [36] PROBSTEIN, R.: *Physicochemical Hydrodynamics*. Wiley-Interscience, 2. , 2003.
- [37] A. BANHOLCZER, U. PYELL: *Some considerations concerning the composition of the mobile phase in capillary electrochromatography*. Journal of Chromatography A, 869:363–374, 2000.
- [38] *Chapter 10. Microfluidics*. MEMS Design, EE 321, 2003.

- [39] S. RADKO, A. CHRAMBACH: *Separation and characterization of sub- μm and μm -sized particles by capillary zone electrophoresis*. Electrophoresis, 23:1957–1972, 2002.
- [40] S. RADKO, M. STASTNA, A. CHRAMBACH: *Capillary zone electrophoresis of sub- μm -sized particles in electrolyte solutions of various ionic strengths: Size-dependent electrophoretic migration and separation efficiency*. Electrophoresis, 21:3583–3592, 2000.
- [41] M. GARCIA-SALINAS, F. DE LAS NIEVES: *Anomalous Trends in the Electroviscous Effect of Polystyrene Latexes: Experimental and Theoretical Study*. Langmuir, 16:7150–7155, 2000.
- [42] FRENKEL, D.: *Soft condensed Matter*. Physica A, 313:1–31, 2002.
- [43] D. MARTIN, M. FORSTNER, J. KÄS: *Apparent Subdiffusion Inherent to Single Particle Tracking*. Biophysical Journal, 83:2109–2117, 2002.
- [44] M. ABRAMOWITZ, I. SEGUN: *Handbook of Mathematical Functions*. Dover Publications, New York, 1965.
- [45] EICHHORN, R.: *Idee der Geometrien und Simulationsprogramme*.
- [46] NAG Fortran Library Routine Document D03EAF. www.nag.com/numeric/fl/manual/pdf/D03/d03eaf.pdf, 20.12.2004.
- [47] OBERPENNING, C.: *Migration von μ -Beads in Mikrofluidiksystemen*. Examensarbeit, 2004.
- [48] DUONG, T.: *DNA-Migration in strukturierten Mikrofluidikkanälen*. Diplomarbeit, 2002.
- [49] CAMPBELL, D., K. BECKMAN, C. CALDERON, P. DOOLAN, R. MOORE, A. ELLIS G. LISENSKY: *Uses of Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer*. <http://mrsec.wisc.edu/edetc/PDMS/index.html>, 01.02.2005.
- [50] U. AEBI, T. POLLARD: *A Glow Discharge Unit to Render Electron Microscope Grids and Other Surfaces Hydrophilic*. Journal of Electron Microscopy Technique, 7:29–33, 1987.
- [51] D. BELDER, M. LUDWIG: *Surface modification in microchip electrophoresis*. Electrophoresis, 24:3595–3606, 2003.

- [52] E. DOHERTY, R. MEAGHER, M. ALBARGHOUTHI A. BARRON: *Microchannel wall coatings for protein separations by capillary and chip electrophoresis*. Electrophoresis, 24:34–54, 2003.
- [53] J. WONG, X. BROWN: *Bioengineered substrata to probe substrate compliance effects on vascular smooth muscle cell behavior*. European Cells and Materials, 6(1):9, 2001.
- [54] D. EDDINGTON, W. CRONE, D. BEEBE: *Development of process protocols to fine tune polydimethylsiloxane material properties*. 7th International Conference on Minaturized Chemical and Biochemical Analysis Systems, 1089–1092, 2003.
- [55] J. KIM, M. CHAUDHURY, M. OWEN: *Hydrophobic Recovery of Polydimethylsiloxane Elastomer Exposed to Partial Electrical Discharge*. Journal of Colloid and Interface Science, 226:231–236, 2000.
- [56] PROPERTIES MODIFICATIONS: *Working with FluoSpheres Fluorescent Microspheres*. <http://www.probes.com/media/pis/mp05001.pdf>, 2005.
- [57] N. ESIPOVA, S. ITSKOV, N. CHUAREV: *Stability of Wetting Films of F108 Triblock Copolymers Aqueous Solutions on Quartz*. Colloid Journal, 64(6):699–705, 2002.
- [58] A. WHEELER, G. TRAPP, O. TRAPP R. ZARE: *Electroosmotic flow in a poly(dimethylsiloxane) channel does not depend on percent during agent*. Electrophoresis, 25:1120–1124, 2004.
- [59] C. NG, H. LEE, S. LI: *Prevention of protein adsorption on surfaces by polyethylene oxide-polypropylene oxide-polyethylene oxide triblock copolymers in capillary electrophoresis*. Journal of Chromatography A, 659:427–434, 1994.
- [60] L. FAUCHEAUX, A. LIBCHABER: *Confined Brownian Motion*. Physical Review E, 49(6):5158–5163, 1994.
- [61] B. LAPIZCO-ENCINAS, B. SIMMONS, E. CUMMINGS ET.AL: *Insulator-based dielectrophoresis for the selective concentration and separation of live bacteria in water*. Electrophoresis, 25:1695–1704, 2004.
- [62] E. CUMMINGS, A. SINGH: *Dielectrophoresis in Microchips Containing Arrays of Insulating Posts: Theoretical and Experimental results*. Analytical Chemistry, 75:4724–4731, 2003.

- [63] N. GREEN, H. MORGAN: *Dielectrophoretic investigations of sub-micrometre latex spheres*. Journal of Physics D: Applied Physics, 30:2626–2633, 1997.