



Transport von Teilchen in asymmetrisch modulierten Poren

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Ing. Klaus Mathwig
geb.: 30.04.1980 in Berlin

Gutachter:

1. Prof. Dr. Ulrich Gösele
2. Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn
3. Prof. Dr. Christian G. Hübner

Halle (Saale), 10. Juli 2009

Verteidigt am 11. Januar 2010

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Motivation	9
2.1	Teilchenseparation	9
2.2	Brown'sche Motoren	14
3	Theorie des Teilchentransports	17
3.1	Grundlagen der Strömungslehre	17
3.2	Teilchenbewegung	23
3.2.1	Konvektion	23
3.2.2	Diffusion	28
3.3	Ratscheneffekt	31
3.3.1	Abschätzung des Péclet-Regimes für den Ratscheneffekt	31
3.3.2	Überblick über theoretische Arbeiten	34
3.4	Beschreibung des Gesamtsystems aus Pore und Reservoir	39
3.4.1	Theorie des ‚hindered transport‘	39
3.5	Zusammenfassung	43
4	Experimenteller Aufbau	45
4.1	Poröse Membranen	45
4.2	Messung der Photolumineszenz	48
4.2.1	Teilchen	50
5	Experimentelle Ergebnisse	52
5.1	Ursprüngliche Experimente und ursprüngliche Interpretation	52
5.2	Reproduzierbarkeit	55
5.2.1	Reproduzierbarkeit der wesentlichen Merkmale des PL-Verlaufs	55
5.2.2	Reproduzierbarkeit: Membranjungkehr, gerade Poren und Driftung- kehr	57
5.3	Messungen mit unterschiedlich großen Teilchen	59
5.4	Bestimmung der Teilchenanzahl	63
5.5	Bestimmung des Hubvolumens	64
5.6	Abnahme der Photolumineszenz in Aus-Phasen	71
5.7	Mischen	75

6	Elektrische Effekte	77
6.1	Abschirmung von Oberflächenladungen	77
6.2	Strömungspotential	78
6.3	Wasseroszillation durch elektroosmotischen Fluss	81
7	Weiterführende Experimente	82
7.1	Konfokalmikroskopie	82
7.2	Reduktion des Reservoirvolumens	84
8	Zusammenfassung	87

Nomenklatur

Hier sind einige häufig gebrauchte oder auf ungewöhnliche Weise definierte Symbole aufgeführt:

Symbol	Bedeutung	Einheit
Geometrie:		
R	Teilchenradius	m
L	Porenlänge	m
a	Porenradius	m
a_{hyd}	Hydraulischer Äquivalentradius (siehe S. 21)	m
Geschwindigkeiten:		
\mathbf{u}	(Ungestörtes) Geschwindigkeitsfeld des Fluids	m s^{-1}
U	Über den Porenquerschnitt gemittelte Fluidgeschwindigkeit	m s^{-1}
\mathbf{v}	Teilchengeschwindigkeit	m s^{-1}
\mathbf{d}	Geschwindigkeitsfeld der Teilchen	m s^{-1}
Dichten:		
ρ	Massendichte des Fluids	kg m^{-3}
ρ_t	Massendichte der Teilchen	kg m^{-3}
ϱ_t	Massendichte der Teilchen pro Volumen in der Flüssigkeit	kg m^{-3}
Flussdichten:		
\mathbf{J}	Massenflussdichte des Fluids	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\mathbf{J}_t	Massenflussdichte der Teilchen	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\langle N \rangle$	Über den Porenquerschnitt gemittelter Teilchenfluss	m s^{-1}
Diverses:		
Q	Flussrate des Fluids durch eine Pore	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
c	Dimensionslose Teilchenkonzentration (siehe S. 29)	
η	Dynamische Viskosität des Fluids	Pa s
R_{hyd}	Hydraulischer Widerstand einer Pore (siehe S. 21)	$\text{kg m}^{-4} \text{s}^{-1}$
D	Diffusionskonstante (siehe S. 31)	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
λ	Radienverhältnis $\frac{R}{a}$	
Re	Dimensionslose Reynolds-Zahl (siehe S. 22)	
Pe	Dimensionslose Péclet-Zahl (siehe S. 33)	

1 Einleitung

Eine *Driftratsche* ist ein mikrofluidisches Bauteil zur Sortierung von mesoskopischen Partikeln nach ihrer Größe. Sie besteht aus einer Parallelschaltung vieler Kanäle mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern und einer Länge von etwa 100 μm . Der Durchmesser der Kanäle ist periodisch und asymmetrisch variiert wie in Abbildung 1.1 dargestellt. Durch einen an die Kanäle angelegten Druckgradienten wird Wasser durch sie getrieben. Im Wasser suspendiert sind kugelförmige Kolloidteilchen unterschiedlicher Größe. Sie erfahren eine Superposition mehrerer Kräfte:

- Es kommt zur Stokes'schen Reibung durch das umgebende Wasser. Die Teilchen werden vom Fluss mitgerissen.
- Stöße durch Wassermoleküle führen zur Brown'schen Molekularbewegung.
- Die Teilchen können direkt gegen die Wände stoßen.

Der Druckgradient wird periodisch moduliert, so dass das Wasser sich symmetrisch vor und zurück durch die Poren bewegt und es keinen Nettotransport von Wasser gibt. Die Partikel folgen der Strömung, erfahren aber eine zusätzliche Kraft durch die Interaktion mit der Kanalwand. Wegen der Asymmetrie des Kanaldurchmessers (bezüglich einer Ebenenspiegelung am Porenquerschnitt) kommt es zum *Ratscheneffekt*, dem Transport der Teilchen. Die Partikel werden also bei den symmetrischen Vor- und Zurückbewegungen des Wassers nicht symmetrisch mitbewegt sondern haben durch Interaktion mit der

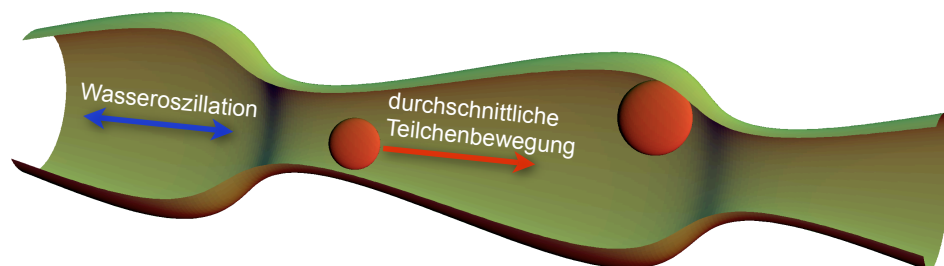


Abbildung 1.1: Schema des Teilchentransports in einer Driftratsche. Gezeigt sind zwei Elementarzellen einer Pore, die periodisch nach links und rechts fortgesetzt sind. Entlang der Pore ist ihr Durchmesser asymmetrisch moduliert. Wasser wird durch den Kanal vor- und zurückgepumpt. Durch die Asymmetrie kommt es zum Transport von im Wasser suspendierten kugelförmigen Teilchen entlang des Kanals.

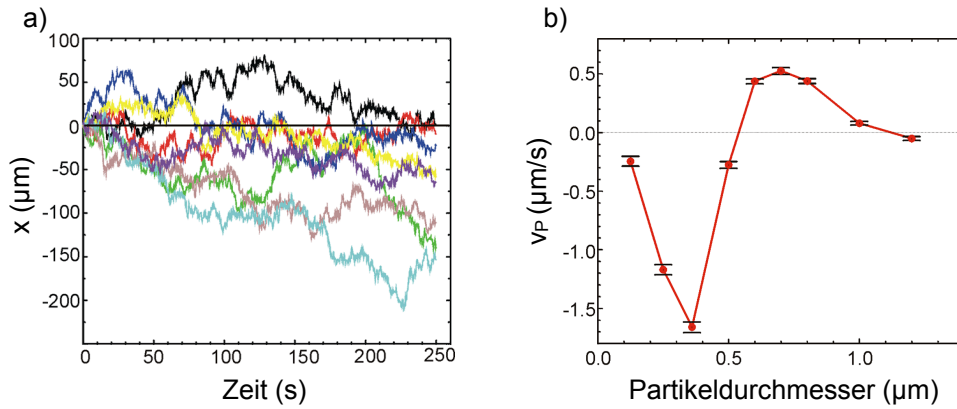


Abbildung 1.2: Numerische Simulation der stochastischen Dynamik von Teilchen in einer Driftratsche. a) Komponente der Bewegung mehrerer Partikel entlang der Porenachse x in Abhängigkeit von der Zeit. b) Durchschnittliche Partikelgeschwindigkeit v_P in x -Richtung in Abhängigkeit von der Teilchengröße (Abbildungen: Universität Augsburg).

Porenwand eine Vorzugsrichtung. Die Transportrichtung hängt dabei von der Kanallorientierung ab. Für den Effekt gilt damit das *Curie-Prinzip*, das besagt, dass ein physikalisches Phänomen allgemein auftritt, wenn es nicht durch Symmetrien ausgeschlossen wird [Cur94].

Das Konzept einer Driftratsche wurde im Jahr 2000 an der Universität Augsburg in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle konzipiert [Ket00]. Die numerische Simulation zeigt, dass die Teilchenbewegung aufgrund der thermischen Fluktuation ein stochastischer Prozess ist und dass ein gerichteter Transport nur durch die Mittelung über viele Teilchen bzw. Poren stattfinden kann (siehe Abb. 1.2a). Außerdem wird eine starke Abhängigkeit der Transportrichtung von der Teilchengröße vorhergesagt (siehe Abb. 1.2b). Partikel unterschiedlicher Größe könnten bei geschickter Wahl der experimentellen Parameter in entgegengesetzte Richtungen transportiert werden. Die Teilchen würden voneinander getrennt werden, und die Driftratsche würde einen neuen Separations- oder Filtermechanismus darstellen.

Die Driftratsche wird am Max-Planck-Institut in Halle seit 2002 experimentell untersucht [Mat02, Mat03]. Kernstück des Aufbaus ist eine 150 μm dicke Membran aus makroporösem Silicium, die rund eine Million Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von jeweils etwa 3 μm enthält (siehe Abb. 1.3). Die Membran trennt zwei Bassins. Ein an das untere Bassin angeschlossener Druckoszillator sorgt für den Wasserfluss durch die Poren bei einer Modulationsfrequenz von 40 Hz und Drücken von bis zu 10 kPa. Die im Wasser suspendierten kugelförmigen Teilchen bestehen aus Polystyrol und haben genau definierte Durchmesser im Bereich von 0,1 μm bis 1 μm . Im oberen Bassin werden die Polystyrolteilchen gemessen: Die Partikel sind mit einem fluoreszierendem Farbstoff markiert und ein

1 Einleitung

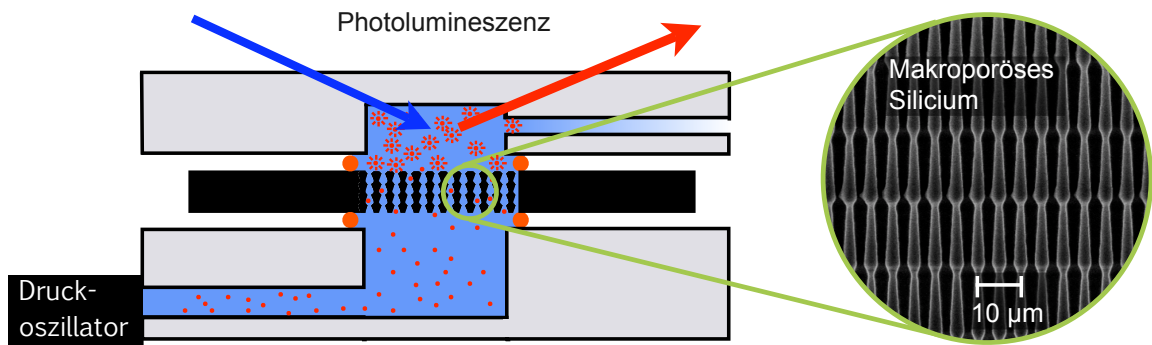


Abbildung 1.3: Aufbau des Driftratschenexperiments: Ein Druckoszillator sorgt für die Bewegung von Wasser und darin suspendierten Teilchen durch eine poröse Membran. Die Anzahl der Teilchen im offenen Reservoir oberhalb der Membran wird über die Intensität ihrer Photolumineszenz bestimmt. Der Ausschnitt rechts zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschnitts einer gebrochenen Membran aus makroporösem Silicium mit asymmetrisch modulierten Poren.

Laser regt sie dort zur Photolumineszenz (PL) an. Die Intensität des Photolumineszenzsignals wird detektiert, sie ist ein Maß für die Anzahl der Teilchen im oberen Bassin und damit für die Stärke des Driftratscheneffekts.

In den vorangegangenen Arbeiten [Mat02, Mat03] wurde eine PL-Zunahme bei Druckoszillation gezeigt und als Ratscheneffekt interpretiert; die Separation von Teilchen verschiedener Größen konnte nicht demonstriert werden.

Gegenstand dieser Arbeit sind die Wiederholung, Prüfung und umfassende Erweiterung der bisherigen Experimente und Arbeiten zur Driftratsche. Neue zusätzliche Photolumineszenzmessungen erlauben die Unterscheidung und den gleichzeitigen Nachweis von Partikeln unterschiedlicher Größe. Die Ergebnisse dieser Versuche führen zu einer neuen Interpretation des ursprünglichen Experiments: Ein Ratscheneffekt kann als Ursache für die beobachtete PL-Zunahme ausgeschlossen werden. Stattdessen kann der Teilchentransport durch konvektives Mischen von Partikeln in das obere Bassin erklärt werden.

Gliederung der Arbeit

Im nächsten Kapitel wird die Driftratsche mit anderen Methoden zur größenbasierten Teilchenseparation verglichen und ihre potentiellen Vorteile werden aufgezeigt. Die Bedeutung der Driftratsche als Paradebeispiel eines Brown'schen Motors wird kurz dargestellt.

Das dritte Kapitel beschäftigt sich mit der theoretischen Beschreibung der Driftratsche. Die theoretischen Grundlagen der Mikrofluidik werden beschrieben, die verschiedenen auf die Teilchen wirkenden Kräfte und Effekte für die tatsächlichen experimentellen Parameter abgeschätzt sowie die theoretischen Arbeiten zum Ratscheneffekt zusammengefasst. Zwei neue Überlegungen grenzen den Parameterraum für den Effekt ein und zeigen eine eventuelle Asymmetrie der Teilchenbewegung an den Porenöffnungen auf.

1 Einleitung

Kapitel 4 erklärt den grundlegenden Aufbau zur Messung des Ratscheneffekts und beschreibt die verwendeten porösen Membranen und Kolloide. Das fünfte Kapitel ist der zentrale Teil dieser Arbeit und beinhaltet die experimentellen Ergebnisse und eine neue Interpretation der Ergebnisse der Photolumineszenzmessungen.

Kapitel 6 behandelt den Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Teilchenbewegung, und in Kapitel 7 werden verschiedene weiterführende Ansätze zur Bestimmung des Ratscheneffekts diskutiert. Kapitel 8 fasst die Arbeit schließlich zusammen.

2 Motivation

2.1 Teilchenseparation

Die Trennung von Partikeln hat sehr viele Anwendungen. In der Chemie sind die wichtigsten Methoden zur Separation von Molekülen Chromatographie und Elektrophorese, die seit Anfang des 20. Jahrhunderts bzw. seit den 1970er Jahren eine wichtige Rolle in Analytik und Synthese spielen. Zur Trennung von Mikropartikeln *nach ihrer Größe* sind diese Methoden zumeist nicht geeignet, da sie nach anderen Eigenschaften separieren und z. B. nur geladene Teilchen eine elektrophoretische Mobilität haben. Einzig die Gel-Permeations-Chromatographie oder Größenausschluss-Chromatographie stellt eine Ausnahme dar. Sie kann Makromoleküle (insbesondere Polymere), Kolloidsuspensionen oder Feststoffteilchen bis zu einer Größe von etwa $0,1\ \mu\text{m}$ zur Analyse auftrennen. Größere Partikel können durch Membranen, z. B. aus keramischen oder Polymerfasern oder Kieselgur, gefiltert werden, deren Poren dazu nur kleiner als die zu filternden Teilchen sein müssen. Die Aufgabe solcher klassischen Dead-End-Mikrofilter und -siebe besteht allerdings in der Klärung, ein *selektives* Heraustrennen von Partikeln bestimmter Größe ist nicht möglich. Außerdem kann es zu Ablagerungen oder Fouling und einer hohen mechanischen Belastung der Partikel kommen, was besonders bei der Trennung von weichen Materialien wie biologischen Zellen problematisch ist.

Geordnete Mikrostrukturen werden erst seit den 1990er Jahren als molekulare Siebe und Nanofilter verwendet. Erstmals wurden sie zur Untersuchung der Elektrophorese von DNS-Molekülen durch ein Array von regelmäßig mikrostrukturierten Hindernissen eingesetzt [Vol92]. Allgemein erlauben Methoden zur Nano- und Mikrostrukturierung ein sehr flexibles Design, dass genau auf einen spezifische Einsatz zugeschnitten werden kann. Eine Übersicht über Mikro- und Nanofilter und ihre Prinzipien bieten [Han08] und [Fu08]. Zusätzlich erlaubt die Miniaturisierung oft eine Integration in Lab-on-a-chip-Anwendungen, d. h. es wird möglich, kleinste Volumina schnell und kostengünstig zu analysieren oder auch durch massive Parallelisierung einen hohen Durchsatz zu erreichen [Sto04].

Die Sortierung nicht nur kleinster Moleküle, sondern auch mesoskopischer Partikel in der Größenordnung von etwa $10\ \text{nm}$ bis $1\ \mu\text{m}$ ist wichtig für Industrie, Medizin und Biologie: Die Anwendungsbereiche reichen von der synthetischen Chemie bei der Herstellung von z. B. Polystyrol- und Glaskügelchen, Metallpartikeln oder Dendrimeren über die Umweltchemie bei der Analyse von Kohlenasche, Lehm- und Mineralpartikeln bis zur

Untersuchung von biologischen Zellen und Organellen wie Bakterien, Viren und Liposomen [Vas05]. Die zellulären Bestandteile von Blut können untersucht werden [Ton05], und mit der auf Mikrokugeln basierenden Durchflusszytometrie können die Interaktionen von Makromolekülen analysiert werden [Nol98].

Ein Beispiel für einen mikrofluidischen Separationsmechanismus ist die ‚Trägheitsfokussierung‘ von Mikropartikeln [DiC07]. Dabei wird ein laminarer Fluss in einem in Kurven gewundenen Kanal erzeugt (siehe Abb. 2.1a). Durch hohe Flussgeschwindigkeiten von über 1 m/s bilden sich sogenannte Dean-Wirbel in den Kurven aus. Zusätzlich spielt die Massenträgheit der suspendierten Teilchen eine Rolle, sie können der laminaren Strömung nicht mehr durch die gewundene Struktur folgen. Es kommt zu einem Sog, der die Teilchen in die Mitte des Kanals transportiert. Die Trägheit der Teilchen steigt mit ihrer Größe, so dass z. B. 10 μm große Teilchen stärker fokussiert werden als 2 μm große und dadurch von ihnen getrennt werden. Diese Methode kann außerdem zur Separation von biologischen Zellen genutzt werden, und in einem ähnlichen Experiment konnten Teilchen auch nach ihrer Dichte sortiert werden [Yoo09].

Eine verwandte, ausgereifte Methode ist der Fluss von Partikeln durch ein mikrostrukturiertes Säulen-Array [Hua04] (siehe Abb. 2.1b). Auch hier können größere Teilchen dem Profil der laminaren Strömung nicht folgen. Wegen ihrer räumlichen Ausdehnung passen sie im Gegensatz zu den kleineren Partikeln nicht zwischen zwei Säulen hindurch und folgen deshalb einem anderen Weg durch das Array. Durch geschickte Anordnung der Säulen können sich Trajektorien von Teilchen verschiedener Größe ähnlich verhalten wie Licht unterschiedlicher Polarisation in einem doppelbrechenden Material; auch Wege ähnlich dem des Lichts in einem optischen Metamaterial bilden sich aus, so dass hier von einem ‚hydrodynamischen Metamaterial‘ gesprochen wird [Mor08]. In klinischen Tests konnten in einem solchen Array aus chemisch funktionalisierten Mikrosäulen Tumorzellen mit höchster Präzision aus dem Blut isoliert werden [Nag07].

Die Trägheitsfokussierung und der Fluss durch das Säulen-Array haben gemeinsam, dass eine gute Trennung nur bei vernachlässigbar kleinen Bewegungen der Teilchen durch Diffusion erreicht werden kann. D. h. diese Techniken arbeiten in einem Regime der hohen Péclet-Zahlen (siehe auch S. 33 f.), in dem die Transportgeschwindigkeit durch Konvektion, also dem Folgen der laminaren Strömung, deutlich schneller ist als die Diffusion. Eine stärkere Brown'sche Molekularbewegung würde dazu führen, dass die Teilchen ihren Weg verlassen, also in Randbereiche des gewundenen Kanals vordringen bzw. zwischen Säulen hin- und her diffundieren. Dadurch sind beide Methoden zum einen auf größere Teilchen begrenzt. Zum anderen werden hohe Péclet-Zahlen durch sehr hohe Fließgeschwindigkeiten erreicht, die den Nachteil einer höheren mechanischen Belastung von weichen Materialien mit sich bringen.

Eine effiziente Separation kann möglich sein, wenn besondere Eigenschaften spezieller Teilchen genutzt werden. So können *Escherichia coli*-Bakterien in ratschenförmigen Mikrokanälen nach ihrer Größe bzw. Länge sortiert werden, ohne dass ein Fluss oder ein

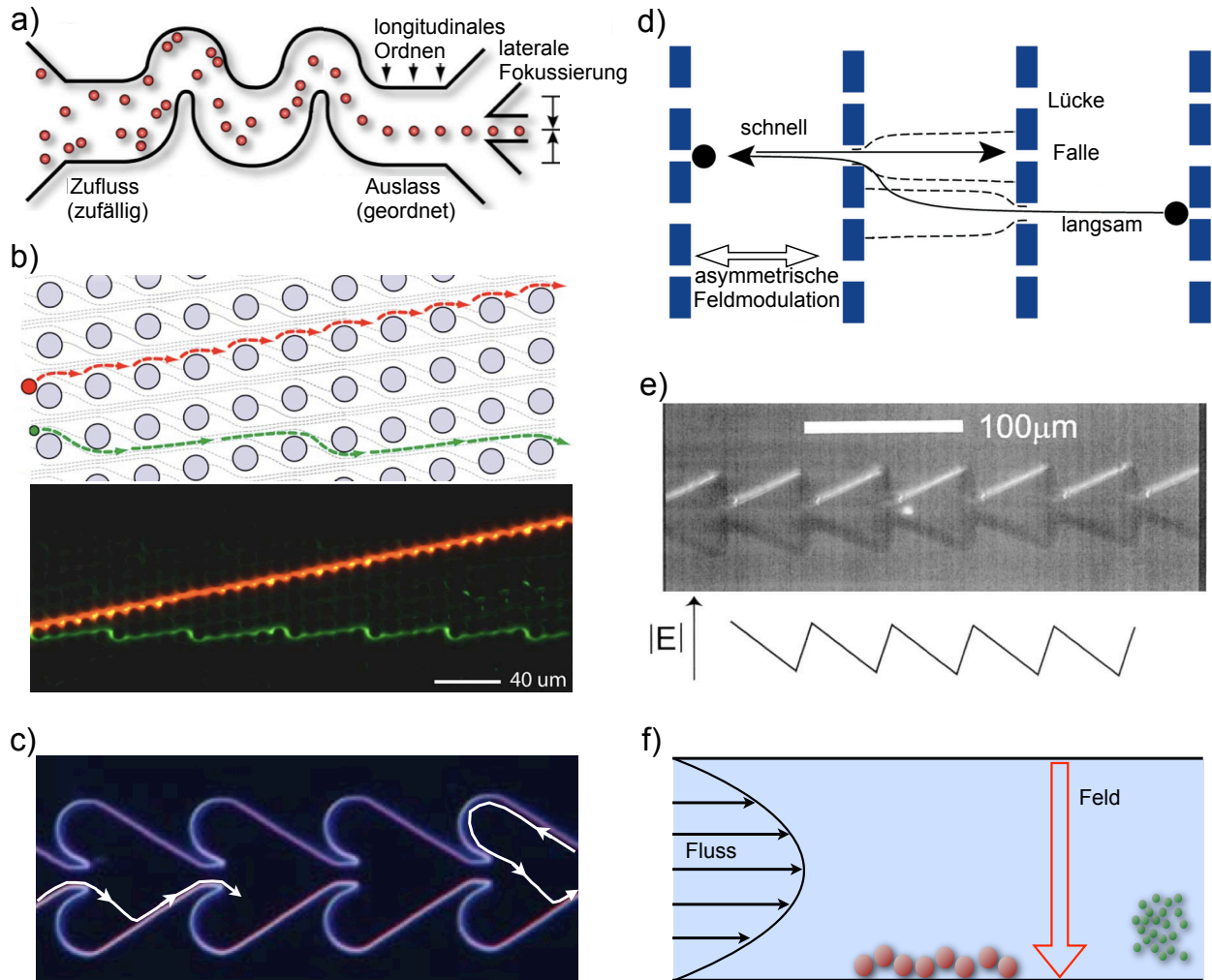


Abbildung 2.1: Fluidische Verfahren zur Teilchenseparation. a) Bei der Trägheitsfokussierung werden Teilchen bei schnellem laminarem Fluss aufgrund ihrer Trägheit in die Mitte eines gewundenen Mikrokanals fokussiert (nach [DiC07]). b) Hydrodynamische Metamaterialien: Große Teilchen (rot) können der laminaren Strömung (graue Linien) durch das Array nicht folgen und werden deshalb von den kleineren grünen Partikeln getrennt. Das untere Bild zeigt die Separation von 2,7 µm großen rot und 1 µm großen grün fluoreszierenden Partikeln (aus [Mor08]). c) E. coli-Bakterien bewegen sich wegen ihres Flagellenantriebs auf kurvenförmigen Trajektorien und haben deshalb eine bevorzugte Transportrichtung nach rechts in einem ratschenförmigen Mikrokanal (nach [Hul08]). d) Absolute negative Teilchenmobilität: Geladene Polystyrolkugeln werden durch ein elektrisches Wechselfeld durch ein mikrostrukturiertes Array bewegt. Nach rechts bewegen sie sich langsamer gegen ein zusätzliches statisches Feld. Dadurch können sie leichter lateral zu einer Lücke diffundieren und werden deshalb im Durchschnitt gegen das statische Feld transportiert (nach [Reg07b]). e) Die Bewegung von geladenen Teilchen wird durch ein entlang einem PDMS-Kanal angelegtes symmetrisches Wechselfeld gleichgerichtet (aus [Mar02]). f) Trennprinzip der Feldflussfraktionierung: Kleinere Teilchen befinden sich durch ihre stärkere Diffusion mit größerer Wahrscheinlichkeit in schnellen Bereichen des parabolischen Strömungsprofils und eluieren schneller durch einen Kanal als größere Partikel, die durch ein senkrecht angelegtes Feld stärker an die Kanalwand getrieben werden.

Druck an den Kanal angelegt wird [Hul08]. Hier wird ausgenutzt, dass die Flagellen der Bakterien immer die gleiche Drehrichtung relativ zum Zellkörper haben. Sie erzeugen dadurch einen Reibungswiderstand, der die auf dem Boden des Kanals schwimmenden Bakterien nach rechts ablenkt. Dies sorgt in der Ratschengeometrie des Kanals für eine bevorzugte Transportrichtung (siehe Abb. 2.1c). Da der Krümmungsradius der Bewegung der Zellen von ihrer Länge abhängt, ist durch eine Anordnung von mehreren in den entsprechenden Radien verzweigten Kanälen eine Sortierung möglich.

Eng verwandt mit dem Prinzip der Driftratsche ist die Sortierung aufgrund einer ‚absoluten negativen Partikelbeweglichkeit‘ [Ros05], da bei dieser Methode die Brownsche Bewegung in gerichteten Transport umgewandelt wird: Elektrisch geladene Partikel werden durch ein symmetrisch alternierendes elektrisches Feld in einem Array aus Reihen von Mikrosäulen hin- und herbewegt (siehe Abb. 2.1d). Zwischen Säulen mit kleinem Abstand können die Partikel eingefangen werden, durch die größeren Lücken passen sie hindurch. Immer wenn ein Teilchen eine große Lücke passiert hat, wird es in einer kleinen Lücke in der nächsten Säulenreihe gefangen – es sei denn, es kann sich durch thermische Diffusion weit genug lateral bewegen, um die nächste größere Lücke zu erreichen. Wenn zusätzlich zur Modulation ein statisches elektrisches Feld angelegt wird, sind die Teilchen bei der Rückbewegung entgegen der Richtung des statischen Feldes langsamer, und können deshalb mit größerer Wahrscheinlichkeit seitlich in Richtung einer größeren Lücke diffundieren. Es gibt daher einen Nettotransport gegen die statische Feldrichtung, und die Teilchen haben eine absolute negative Beweglichkeit. Aufgrund der Größenabhängigkeit der Diffusion ist auch eine Separation möglich, allerdings noch nicht mit hoher Effizienz [Reg07a].

Die Bewegung von geladenen Partikeln kann auch gleichgerichtet werden, wenn sie durch ein niederfrequentes Wechselfeld in einer Ratschengeometrie transportiert werden [Mar02] (siehe Abb. 2.1d). Lokal hängt die Stärke des Feldes dabei von der Form des Mikrokanals ab, und die Teilchenbewegung wird durch eine Kombination von Elektrophorese, Elektroosmose und Dielektrophorese verursacht. Die Stärke des Nettotransport hängt hier zwar stark vom Durchmesser der Teilchen ab, eine Driftumkehr konnte aber nicht beobachtet werden, d. h. alle Partikel werden in dieselbe Richtung transportiert.

Es gibt also eine Reihe von mikrostrukturierten Bauteilen, mit denen mesoskopische Teilchen nach ihrer Größe sortiert werden können. Im Vergleich zum Konzept der Driftratsche haben sie aber die Nachteile, dass sie entweder nur größere und unempfindliche Teilchen trennen können, dass sie auf spezielle Teilcheneigenschaften oder geladene Teilchen angewiesen sind oder dass eine echte Separation nicht möglich ist.

Mit klassischen, nicht auf Mikrostrukturen basierenden Methoden können schon seit Jahrzehnten effizient Partikel separiert werden. Mit diesen Verfahren ist zwar keine Lab-on-a-chip-Integration möglich, dafür sind sie technisch ausgereift und käuflich zu erwerben. Die leistungsfähigste Methode, mit der in einem weiten Trennbereich auch mesoskopische Kolloide direkt nach der Größe getrennt werden könnten, ist die Feldflussfraktionierung (FFF) [Gid66, Gid93]. Abb. 2.2 vergleicht die Asymmetrische Fluss-Feldfluss-

fraktionierung (AF4) mit anderen verbreiteten klassischen Methoden.

Bei der FFF werden die Teilchen in den verschiedenen Schichten des parabolischen Strömungsprofils in einem 50 μm bis 300 μm dünnen und typischerweise etwa 30 cm langen und 2 cm breiten Kanal sortiert (siehe Abb. 2.1e). Eine Pumpe sorgt für einen konstanten Fluss im Trennkanal; zwischen Pumpe und Kanal werden die Partikel in das System injiziert und wandern dann durch den Kanal. Ein Feld liegt senkrecht zum Fluss an und sorgt für den Transport unterschiedlicher Teilchen in unterschiedliche Strömungsschichten, in denen sie dann aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Fluids voneinander getrennt werden. Je nach Art der FFF kann die senkrechte Bewegung dabei z. B. durch einen elektrischen Feld-

gradienten, einen Temperaturgradienten oder ein Zentrifugalfeld erzeugt werden. Bei der Fluss-Feldflussfraktionierung wird die senkrechte Partikelbewegung durch einen zusätzlichen Fluss in Richtung der Kanalwand verursacht [Gid76]. Dieser Fluss wird bei der Asymmetrischen Fluss-Feldflussfraktionierung (AF4) nicht extern sondern direkt im Kanalinneren erzeugt, indem ein Teil des Flusses über eine poröse Kanalunterseite abgeleitet wird. Die Poren dieser Membran müssen dazu kleiner sein als die Probenpartikel. Durch die Stoke'sche Reibung werden die Teilchen nun mit dem Querfluss mitgerissen und akkumulieren an der Kanalunterseite. Dadurch entsteht dort eine hohe Teilchenkonzentration, die eine dem Querfluss entgegengesetzte Kraft erzeugt: Diffusion sorgt für einen Rücktransport der Teilchen in die Kanalmitte, ein Gleichgewichtszustand mit vom Rand exponentiell abfallender Teilchenkonzentration stellt sich ein. Die Stärke der Diffusion hängt dabei linear vom Teilchendurchmesser ab. Kleine Partikel haben eine breitere axiale Verteilung, sie befinden sich deshalb im Mittel in einer Region mit schnellerem Fluss. Dadurch eluieren sie schneller durch den Kanal, und es kommt zur Teilchenseparation. Nach Austritt aus dem Kanal werden sie mit einem Lichtstreuendetektor nachgewiesen. Mit kommerziellen Systemen ist so z. B. eine Basislinien-Trennung von Latexkugeln mit den Durchmessern 100 nm und 200 nm möglich [Kle99], und auch eine Unterscheidung von z. B. 0,74 μm - von 0,87 μm -Partikeln ist gut möglich [Jen96].

Wie bei der Driftratsche wird auch bei der FFF die Brown'sche Bewegung für die Trennung genutzt. Obwohl damit eine sehr schnelle und genaue Größenseparation möglich ist,

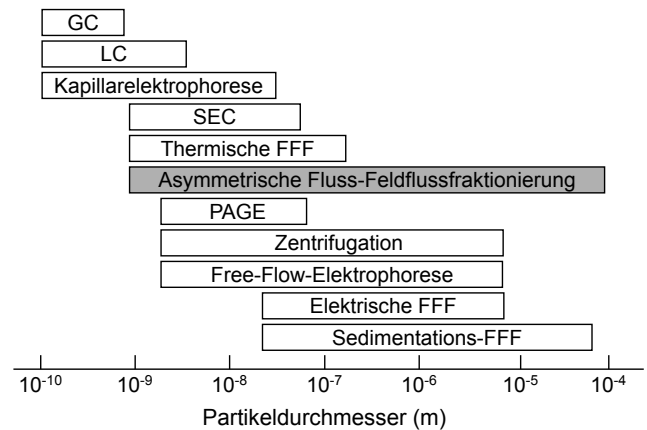


Abbildung 2.2: Vergleich einiger der verbreiteten Analysemethoden und ihrer Trennbereiche. (GC: Gaschromatographie, LC: Flüssigchromatographie, SEC: Größenausschluss-Chromatographie, PAGE: Polyacrylamid-Gelelektrophorese, nach [Kle99]).

kann die Driftratsche gegenüber der Fluss-Feldflussfraktionierung neben der Lab-on-a-Chip-Integration mehrere potentielle Vorteile haben: Bei der Elution verringert sich durch Diffusion entlang des Kanals die Konzentration der Teilchen. Die FFF ist daher eher für Analytik geeignet – für andere Anwendungen müssten die Partikel erst aufwändig aufkonzentriert werden, während bei der Driftratsche die Teilchenkonzentrationen bei der Separation sofort erhöht werden. Bei der Driftratsche kann außerdem mit deutlich kleineren Probenvolumina im Nanoliterbereich gearbeitet werden, und eine noch präzisere Trennung durch Kaskadierung der Ratschenmembranen ist denkbar.

2.2 Brown'sche Motoren

Die ursprüngliche Motivation für das Konzept der Driftratsche ist nicht nur in der Anwendung als Trennungsmechanismus begründet, sondern auch in der Driftratsche als Verwirklichung eines Brown'schen Motors. Die Bedeutung liegt darin, dass eine völlig ungeordnete Bewegung wie das thermische Rauschen genutzt werden kann, um einen gerichteten Transport zu erzeugen oder Arbeit zu verrichten. Allgemein ist ein Brown'scher Motor ein fern vom thermodynamischen Gleichgewicht arbeitendes System, dass thermische Fluktuationen in eine gerichtete Bewegung umwandelt und dazu zeitliche oder räumliche Asymmetrien nutzt [Hän05, Ast97]. Er zeigt auf, wie das grundlegende Problem von nanomechanischen Bauteilen oder molekularen Maschinen, dass durch Fluktuationen keine exakte Kontrolle möglich ist [Dre92], überwunden werden kann.

Ein einfaches Beispiel für so eine Maschine ist ein ‚flashing ratchet‘ oder ‚pulsating ratchet‘ (siehe Abb. 2.3): Partikel befinden sich in einem Potential mit einer gebrochenen räumlichen Symmetrie, welche räumlich periodisch fortgesetzt wird. Durch ein sie umgebendes Wärmebad kommt es zu zufälligen thermischen Fluktuationen der Teilchen. Sie sind überdämpft, d. h. ihr Impuls relaxiert schnell im Vergleich zu allen anderen relevanten Zeitskalen im System. Die Bewegung der Partikel wird also nur durch thermisches Rauschen und das Potential beeinflusst; das System befindet sich im thermischen Gleichgewicht und es kann kein Transport stattfinden. Damit aus dem System ein Brown'scher Motor wird, muss es ins thermische Nichtgleichgewicht getrieben werden. Dazu wird das Potential zeitlich moduliert, im einfachsten Fall durch periodisches An- und Ausschalten. Bei anfangs ausgeschaltetem Potential sind die Teilchen gleich im Raum verteilt. Wenn das Potential eingeschaltet wird, bewegen sie sich zum nächsten lokalen Minimum, für das Potential in Abb. 2.3 bedeutet dies durch die Asymmetrie für die meisten Partikel eine Bewegung nach rechts, die Teilchenverteilung verschiebt sich also nach rechts. Wenn das Potential wieder ausgeschaltet wird, verteilen sich die Partikel im Durchschnitt wieder isotrop und es findet keine Verschiebung der Verteilung statt. Das An- und Ausschalten des Potentials verursacht also einen Teilchentransport nach rechts. Ein anschauliches Java-Applet findet sich unter [Elm02]. Das flashing ratchet ist dabei kein Perpetuum Mobile, da durch das Ein- und Ausschalten des Potentials freie Energie in das System fließt.

2 Motivation

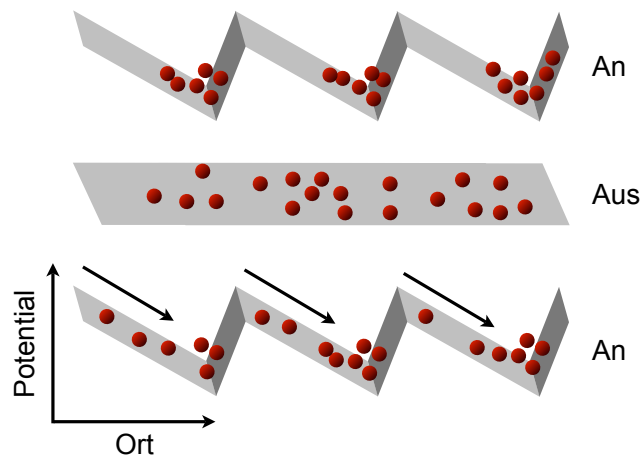


Abbildung 2.3: Flashing ratchet: Brown'sche Teilchen befinden sich in einem Potential, das periodisch an- und ausgeschaltet wird. Durch die Asymmetrie des Potentials verschiebt sich die Teilchenverteilung bei jedem Anschalten nach rechts, und es kommt zum gerichteten Transport (nach [Lin05]).

Der Brown'sche Motor kann auch Arbeit verrichten, wenn die Teilchen gegen eine kleine Kraft bzw. ein leicht ‚gekipptes‘ Potential transportiert werden.

Die Driftratsche unterscheidet sich vom flashing ratchet dadurch, dass sie als Brown'scher Motor nicht direkt durch ein Potential angetrieben wird sondern durch einen Wasserfluss. Die Asymmetrie ist durch die Modulation der Poren bzw. die geometrischen Randbedingungen für die Teilchen gegeben, das Nicht-Gleichgewicht wird durch die komplexere Kombination des symmetrischen periodischen Flusses mit den asymmetrischen Poren und den thermischen Fluktuationen hervorgerufen. Die Driftratsche erfüllt die von Reimann und Hänggi [Rei02] aufgestellte Definition eines Brown'schen Motors:

- Thermisches Rauschen spielt eine wichtige Rolle für den Transport.
- Die Symmetrie des Systems ist gebrochen.
- Das System wird ins thermodynamische Nichtgleichgewicht getrieben.
- Eine räumliche oder zeitliche Periodizität spielt eine entscheidende Rolle für die Gleichrichtung.
- Alle Kräfte und Gradienten verschwinden nach der Mittelung über Raum, Zeit und statistische Ensembles.

Andere Beispiele für Brown'sche Motoren sind eine Quantenratsche für Elektronen in Halbleitern [Lin99], die Gleichrichtung von magnetischen Flussquanten in Supraleitern [Vil03] oder die berühmte Feynman'sche Molekulare Ratsche [Smo12, Fey63]. Natürliche molekulare Maschinen sind Pumpen in Zellmembranen, die einen Ionenstrom gegen ein

elektrochemisches Potential gleichrichten, oder die Bewegung von Aktin- und Myosinproteinen bei der Muskelkontraktion [Kit99].

Zusammenfassung

Das Konzept der Driftratsche stellt einen effektiven Mechanismus für die Separation mesoskopischer Partikel nach ihrer Größe dar, welcher potentielle Vorteile sowohl gegenüber klassischen chromatographischen als auch mikrofluidischen Methoden hat. Insbesondere wird die Konzentration der getrennten Teilchen erhöht, und die sonst störenden thermischen Fluktuationen der Partikel müssen nicht unterdrückt oder umgangen werden sondern werden direkt zur Trennung genutzt.

Durch diese Eigenschaft erfüllt die Driftratsche die Definition eines Brown'schen Motors, sie zeigt also, wie durch Symmetriebrechung zufälliges Rauschen bei periodischer Anregung in gerichteten Transport umgewandelt werden kann.

3 Theorie des Teilchentransports

In diesem Kapitel wird die Theorie der Driftratsche dargestellt. Dazu werden zuerst Grundlagen der theoretischen Mikrofluidik beschrieben, die zeigen, wie die Strömung in einer Pore bestimmt werden kann.

Es wird gezeigt, welche Kräfte durch diese Strömung, also durch Konvektion, auf ein kugelförmiges Teilchen in der Flüssigkeit wirken. Eine zusätzliche diffusive Teilchenbewegung wird durch thermische Fluktuation bzw. durch Zusammenstöße des Partikels mit den einzelnen Wassermolekülen verursacht. Der Einfluss der einzelnen Kräfte auf die Teilchenbewegung wird für die experimentellen Bedingungen abgeschätzt.

Ein Vergleich mit dem Effekt der Taylor-Dispersion soll ungefähre Grenzen für den Parameterraum aufzeigen, in dem der Ratscheneffekt zu erwarten ist; außerdem werden die Ergebnisse der theoretischen Arbeiten zur Driftratsche skizziert und kurz verglichen.

Schließlich wird die Theorie des ‚hindered transport‘ vorgestellt. Sie beschreibt den Teilchenstrom in einem Gesamtsystem aus zylindrischen Poren und angeschlossenen Reservoirs und damit auch das Verhalten der Teilchen an den Porenöffnungen.

3.1 Grundlagen der Strömungslehre

Kontinuumshypothese, Kontinuitätsgleichung und Navier-Stokes-Gleichungen

Die erste grundlegende Voraussetzung für die Beschreibung von mikrofluidischen Systemen ist die *Kontinuumshypothese*. Sie besagt, dass Flüssigkeiten als Kontinuum betrachtet und durch makroskopische Eigenschaften wie Dichte, Druck und Temperatur beschrieben werden können. Es muss nicht beachtet werden, dass das Fluid aus einzelnen Molekülen aufgebaut ist.

Die Eigenschaften von Flüssigkeiten können in der Mikrofluidik durch skalare oder vektorielle Felder $F(\mathbf{r}, t)$ beschrieben werden, die den Durchschnitt der auf molekularen Längenskalen auftretenden Kräfte $F_{\text{mol}}(\mathbf{r}', t)$ darstellen:

$$F(\mathbf{r}, t) = \left\langle F_{\text{mol}}(\mathbf{r}', t) \right\rangle_{\mathbf{r}' \in \Delta\mathcal{V}(\mathbf{r})}. \quad (3.1)$$

Dabei ist $\Delta\mathcal{V}(\mathbf{r})$ ein *fluidisches Teilchen* einer mesoskopischen Größenordnung. D. h. die Kantenlänge eines kubischen Fluidpartikels beträgt z. B. 10 nm; sie muss größer sein als die Länge von 0,3 nm, bis zu der mikroskopische Kräfte auftreten, und kleiner als die Länge von maximal einigen Mikrometern, ab der sich die makroskopischen Größen verändern.

Zur kompletten Beschreibung eines fluidischen Systems ist es notwendig, alle Komponenten des Geschwindigkeitsfeldes der Flüssigkeit $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ und zwei thermodynamische Variablen wie das Druckfeld $p(\mathbf{r}, t)$ oder das Dichtefeld $\rho(\mathbf{r}, t)$ zu kennen. Diese Beschreibung durch Felder mit voneinander unabhängigen Orts- und Zeitvariablen heißt Euler'sche Beschreibung. Alternativ ist eine Beschreibung im Lagrange'schen Koordinatensystem möglich, bei der die Bewegung individueller Fluidpartikel mit zeitabhängigen Ortskoordinaten verfolgt wird.

Zweite wichtige Voraussetzung ist die *Kontinuitätsgleichung*. Sie ist das Analogon zur Massenerhaltung in der Newton'schen Mechanik und verknüpft die zeitliche Änderung der Dichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ einer Flüssigkeit mit der räumlichen Änderung der Massenflussdichte $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$:

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad \text{oder} \quad \partial_t \rho + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0. \quad (3.2)$$

Für eine Herleitung siehe [Bru08].

Flüssigkeiten gelten als inkompressibel, wenn sie sich deutlich langsamer bewegen als mit ihrer Schallgeschwindigkeit. In der Mikrofluidik ist das immer der Fall. Ihre Dichte ist dann konstant und die Kontinuitätsgleichung vereinfacht sich zu

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad \text{oder} \quad \partial_i u_i = 0. \quad (3.3)$$

Das Geschwindigkeitsfeld ist also quellenfrei.

Analog zum zweiten Newton'schen Gesetz $m d_i \mathbf{v} = \sum_j \mathbf{F}_j$ gilt in der Strömungslehre die Impulsgleichung

$$\rho D_t \mathbf{u} = \sum_j \mathbf{f}_j \quad (3.4)$$

mit Kraftdichten \mathbf{f}_j . Da \mathbf{u} als Euler'sches Vektorfeld von mehreren Variablen \mathbf{r} und t abhängt, bezeichnet D_t im Gegensatz zu d_t in der Newton'schen Mechanik ein totales Differential, die sogenannte individuelle Zeitableitung. Für ihre Anwendung gilt

$$\frac{D\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)}{Dt} = \frac{dt}{dt} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (3.5)$$

Dabei beziehen sich die partiellen Ableitungen auf das Feld und die individuellen Ableitungen auf ein Fluidpartikel. Die Ableitung der Ortskoordinaten ergibt also die Komponenten der Geschwindigkeit, mit der sich das Partikel durch das \mathbf{u} -Feld bewegt: Es gelten $d\mathbf{r}/dt = \mathbf{u}$ und die sogenannte Euler'sche Zerlegung [Etl02]

$$D_t \mathbf{u} = \partial_t \mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}, \quad (3.6)$$

und damit gilt für die Impulsgleichung:

$$\rho (\partial_t \mathbf{u} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}) = \sum_j \mathbf{f}_j = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g} + \rho_{el} \mathbf{E}. \quad (3.7)$$

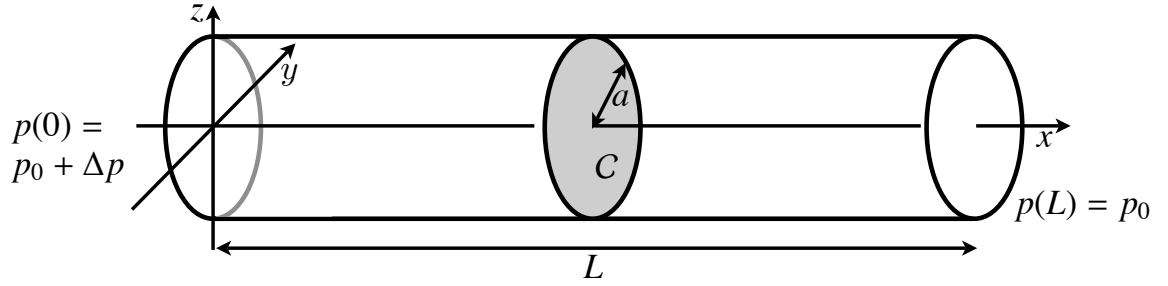


Abbildung 3.1: Poiseuille-Fluss durch einen Kanal mit runder Querschnittsfläche mit Radius a . Der Fluss wird verursacht durch die Druckdifferenz Δp über den Kanal. In der Querschnittsebene bildet sich ein parabolisches Strömungsprofil aus.

Diese Gleichung und die Kontinuitätsgleichung (3.3) bilden zusammen die *Navier-Stokes-Gleichungen* für inkompressible Flüssigkeiten, die Grundgleichungen für Strömungen in der Mikrofluidik [Sto45]. Die einzelnen Kraftdichten sind hier der Druckgradient $-\nabla p$, die Reibung $\eta \nabla^2 \mathbf{u}$ mit der dynamischen Viskosität η , Gravitation $\rho \mathbf{g}$ und Kräfte durch ein äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} . Physikalisch kommt der nichtlineare Term $(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u}$ durch die Trägheit der Flüssigkeit zustande, er verhindert in vielen Fällen eine einfache analytische Lösung der Gleichung.

Mit den Navier-Stokes-Gleichungen und Randbedingungen kann nun das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{u} des Wassers berechnet werden. Dabei werden im Folgenden nur die durch Reibung und Druck verursachten Kraftdichten betrachtet, da alle anderen vernachlässigbar klein sind.

Poiseuille-Fluss

In einer ersten Näherung stellen die Makroporen, durch die das Wasser im Driftratschenexperiment bewegt wird, lange gerade Rohre dar. Der durch eine Druckdifferenz getriebene stationäre Fluss in so einem Kanal heißt Poiseuille- oder Hagen-Poiseuille-Fluss und wurde zuerst von J. L. M. Poiseuille empirisch für Kanäle mit kreisförmigem Querschnitt untersucht [Poi46, Sut93]. Die analytische Lösung der Navier-Stokes-Gleichungen für diesen Fall ist ausführlich in [Bru08] gezeigt und wird hier kurz skizziert:

Durch die Translationsinvarianz eines geraden Kanals (siehe Abb. 3.1) in Flussrichtung x und verschwindende Kräfte in der y - z -Ebene muss das Geschwindigkeitsfeld unabhängig von x sein und hat nur in x -Richtung eine nicht verschwindende Komponente: $\mathbf{u}(\mathbf{r}) = u_x(y, z) \mathbf{e}_x$. Deshalb verschwindet der inhomogene Anteil der Impulsgleichung*, und da nur eine stationäre Lösung gesucht wird, wird Gleichung (3.7) zu $0 = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u}$. Da die y - und z -Komponenten der Geschwindigkeit verschwinden, kann auch der Druck

*Dies gilt nur für laminaren Fluss und entsprechend niedrige Geschwindigkeiten, siehe auch S. 22.

nur x -abhängig sein, und die Navier-Stokes-Gleichung vereinfacht sich weiter zu

$$\eta[\partial_y^2 + \partial_z^2]u_x(y, z) = \partial_x p(x). \quad (3.8)$$

Die Gleichung zeigt, dass der Druck nur linear von x abhängen kann. Mit der Annahme von verschwindender Geschwindigkeit an der Kanalwand („No-slip“-Randbedingung) lautet die Lösung für das Geschwindigkeitsprofil in Zylinderkoordinaten

$$u_x(r, \phi) = \frac{\Delta p}{4\eta L}(a^2 - r^2) \quad (3.9)$$

mit dem Rohrradius a , der Rohrlänge L , dem Druckabfall über die Länge Δp und der Radialkoordinate r . Das Profil hat also die Form eines Rotationsparaboloiden.

Die Flussrate Q durch das Rohr wird bestimmt durch Integration über die Rohr-Querschnittsfläche \mathcal{C} , und es gilt:

$$Q \equiv \int_{\mathcal{C}} dr r d\phi u_x(r, \phi) = \frac{\pi}{8\eta} \frac{a^4}{L} \Delta p. \quad (3.10)$$

Dies ist das *Hagen-Poiseuille-Gesetz*. Auffällig ist, dass die Flussrate von der vierten Potenz des Rohrdurchmessers abhängt.

Das Gesetz bleibt auch für eine zeitliche Druckmodulation gültig, da sich das parabolische Geschwindigkeitsprofil sehr schnell etabliert. Eine aufwändige Lösung der zeitabhängigen Navier-Stokes-Gleichung in [Bru08] zeigt, dass sich das Profil $u_x(r, t)$ exponentiell an eine Druckveränderung anpasst:

$$u_x(r, t) \propto \exp(-t/t_{\text{acc}}) \quad \text{mit} \quad t_{\text{acc}} = \frac{a^2 \rho}{5,8\eta}. \quad (3.11)$$

Für einen typischen Porenradius von $a = 1,5 \mu\text{m}$ beträgt t_{acc} nur $0,4 \mu\text{s}$, ist also sehr klein im Vergleich zu der Dauer einer Periode der Druckmodulation, die im Experiment 25 ms andauert.

Der Fluss durch ein Porenarray

Für ein laminares Regime kann der Fluss durch eine kompliziertere Geometrie wie das Porenarray in einer makroporösen Siliciummembran analog zum Stromfluss in einem elektrischen Schaltkreis beschrieben werden. Einer geraden zylindrischen Pore wird dazu der *hydraulische Widerstand* R_{hyd} zugeordnet:

$$\Delta p = R_{\text{hyd}} Q \quad \text{mit} \quad R_{\text{hyd}} = \frac{8\eta}{\pi} \frac{L}{a^4}. \quad (3.12)$$

In Analogie zum Ohm'schen Gesetz entspricht der Druck einer elektrischen Spannung und die Flussrate dem elektrischen Strom. Die parallelen Poren in einer Membran verhalten sich wie Widerstände in einer Parallelschaltung, und für den gesamten hydraulischen Widerstand gilt: $R_{\text{ges}}^{-1} = R_1^{-1} + R_2^{-1} + R_3^{-1} + \dots$

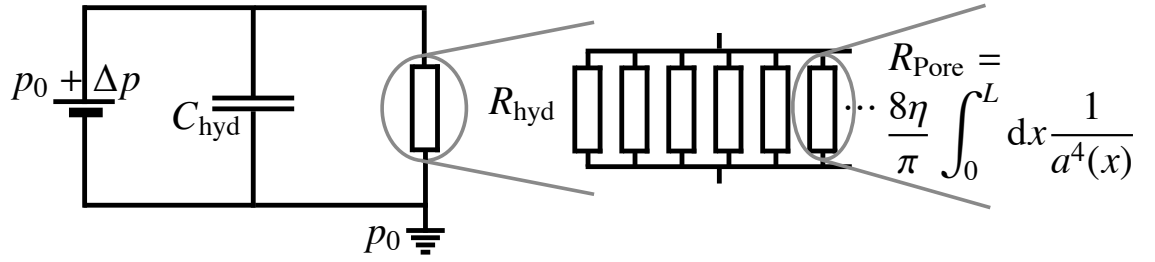


Abbildung 3.2: Fluidisches Ersatzschaltbild des Driftratschenaufbaus: Die Spannungsquelle entspricht dem Druckoszillator, die Erdung der Luft-Wasser-Grenzfläche im oberen Bassin. Der hydraulische Widerstand der Membran setzt sich aus allen parallel geschalteten Poren zusammen. Die parasitäre hydraulische Kapazität kann durch die Ausdehnung des unteren Bassins verursacht werden.

Für den Gesamtwiderstand mehrerer in Reihe geschalteter Poren gilt dementsprechend $R_{\text{ges}} = R_1 + R_2 + R_3 + \dots$. Für eine Pore mit in x -Richtung moduliertem Radius $a(x)$ lässt sich der hydraulische Widerstand dann durch eine Summe kurzer Rohrsegmente oder besser durch die Integration über den Porenradius entlang der Porenlänge beschreiben. Es gilt:

$$R_{\text{hyd}} = \frac{8\eta}{\pi} \int_0^L dx \frac{1}{a^4(x)}. \quad (3.13)$$

Um die Durchmesser und Flussraten gerader und modulierter Poren besser vergleichen zu können, ist es sinnvoll, für modulierte Poren einen *hydraulischen Äquivalenzradius* a_{hyd} einzuführen. a_{hyd} entspricht dem Radius einer geraden Pore, deren Flussrate unter sonst gleichen Bedingungen der Rate der modulierten Pore entspricht, es gilt:

$$a_{\text{hyd}} = \left[\frac{1}{L} \int_0^L dx \frac{1}{a^4(x)} \right]^{-1/4}. \quad (3.14)$$

Abbildung 3.2 zeigt ein fluidisches Ersatzschaltbild für den gesamten Aufbau des Driftratschenexperiments: Die Spannungsquelle bzw. der Druckoszillator erzeugt den Druck Δp , und im oberen Bassin liegt immer der Normaldruck p_0 an. R_{hyd} entspricht dem gesamten hydraulischen Widerstand der porösen Membran.

Da das untere Bassin, die Anschlusschläuche an den Druckoszillator und die Membran selbst nicht beliebig starr sind, können sie eine hydraulische Kapazität oder *Compliance* verursachen, also eine durch die Druckmodulation verursachte Volumenänderung des unteren Bassins

$$C_{\text{hyd}} \equiv -\frac{dV}{dp}. \quad (3.15)$$

Wie in einer elektrischen Schaltung sind die Flüsse durch Kondensator und Widerstand phasenverschoben, und dem System lässt sich eine hydraulische Impedanz $Z_{\text{hyd}}^{-1} = R_{\text{hyd}}^{-1} + jf C_{\text{hyd}}$ zuordnen. Durch die Parallelschaltung hat die Compliance aber keinen Einfluss

auf Druck- und Volumenänderung an der Membran; sie würde nur dann eine Rolle spielen, wenn dV in der Größenordnung des Hubvolumens des Druckoszillators liegen und dadurch den Druckaufbau im Reservoir limitieren würde.

Laminarität des Flusses

Die bei der Herleitung des Geschwindigkeitsprofils (Gl. (3.9)) vorausgesetzte Translationsinvarianz des Rohrquerschnitts ist für eine Ratschenpore wegen ihres modulierten Durchmessers nicht gegeben. Dadurch können auch radiale Kräfte auftreten, und der nichtlineare Trägheitsterm $(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$ der Navier-Stokes-Gleichung (3.7) kann nicht mehr ohne weiteres vernachlässigt werden. Um seinen Einfluss abzuschätzen, wird die Gleichung dimensionslos umgeschrieben und wird (ohne Gravitation und elektrische Kräfte) zu

$$Re \left[\tilde{\partial}_t \tilde{\mathbf{u}} + (\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\nabla}) \tilde{\mathbf{u}} \right] = -\tilde{\nabla} \tilde{p} + \tilde{\nabla}^2 \tilde{\mathbf{u}} \quad (3.16)$$

mit $\mathbf{r} = L_0 \tilde{\mathbf{r}}$, $\mathbf{u} = U \tilde{\mathbf{u}}$, $p = (\eta U / L_0) \tilde{p}$, $\partial_t = (U / L_0) \tilde{\partial}_t$ und $\nabla = (1 / L_0) \tilde{\nabla}$. Re ist die dimensionslose *Reynolds-Zahl* (vgl. [Rot90]), die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften angibt:

$$Re \equiv \frac{\rho U L_0}{\eta}. \quad (3.17)$$

L_0 bezeichnet die kleinste Längenskala einer gegebenen Geometrie, im Fall einer Ratschenpore den minimalen Porendurchmesser, und die Geschwindigkeitsskala U bezeichnet die über den Querschnitt der Poren gemittelte Geschwindigkeit

$$U = \frac{Q}{\pi a^2} = \frac{1}{8\eta} \frac{a^2}{L} \Delta p \quad \text{bzw.} \quad U = \frac{1}{8\eta} \frac{a_{\text{hyd}}^2}{L} \Delta p. \quad (3.18)$$

Gleichung (3.16) zeigt, dass für $Re \ll 1$ der viskose Term $\tilde{\nabla}^2 \tilde{\mathbf{u}}$ dominiert, für $Re \gg 1$ dagegen der Trägheitsterm $(\tilde{\mathbf{u}} \cdot \tilde{\nabla}) \tilde{\mathbf{u}}$. Bei Strömung durch ein gerades Rohr kann man bei Reynoldszahlen kleiner als die kritische Zahl von 2300 von einer laminaren Strömung ausgehen, darüber ist Turbulenz möglich. Turbulenter Fluss zeichnet sich aus durch ein chaotisches Verhalten mit zeitlich und räumlich ungeordneten Strömungen, über viele Größenskalen auftretenden Wirbeln und verstärkter Diffusion. Im laminaren Regime gibt es dagegen keine Verwirbelungen oder Querströmungen, das Fluid strömt in Schichten, die sich nicht vermischen. Insbesondere ist die Bewegung der Flüssigkeit unter Druckumkehr *reversibel*. In mikrofluidischen Bauteilen gibt es wegen der kleinen Dimensionen und langsamen Fließgeschwindigkeiten normalerweise keine Turbulenzen. Der Poiseuille-Fluss, also die Gültigkeit des Hagen-Poiseuille-Gesetzes kann nur für $Re \ll 1$ vorausgesetzt werden.

Eine konservative Abschätzung für eine typische Porengeometrie ergibt mit

$$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3, \eta = 0,001 \text{ Pa s}, L = 100 \text{ }\mu\text{m}, L_0 = 3 \text{ }\mu\text{m}, p = 10 \text{ kPa und } U = 2,8 \text{ cm/s}$$

eine Reynoldszahl von $Re = 0,08$, es gibt also keine Turbulenzen.

Die kleinen Re -Zahlen zeigen, dass die Trägheit von Flüssigkeiten im Vergleich zum Einfluss der Zähigkeit in der Mikrofluidik keine Rolle spielen. Sie verhalten sich daher völlig anders als Flüssigkeiten in der makroskopischen Erfahrungswelt, und die Entwicklung von intuitiven Modellvorstellungen ist erschwert.

3.2 Teilchenbewegung

Eine Vielzahl von verschiedenen Kräften kann die Bewegung eines Teilchens in einer Pore beeinflussen:

- Durch direkte Interaktion mit der Strömung kommt es zur Konvektion, und die Stöße von einzelnen Molekülen der Flüssigkeit führen zur Diffusion. Die Teilchen können einen Druckgradienten spüren, und auch eine Rotationsbewegung kann durch einen Gradienten des umströmenden Wassers verursacht werden und Auftrieb erzeugen.
- Mit der Porenwand können die Teilchen zum einen direkt durch Stoß interagieren, zum anderen können die Teilchenmittelpunkte aufgrund der räumlichen Begrenzung durch die Wand nicht alle Bereiche des Strömungsprofils erreichen.
- Durch die elektrische Aufladung sowohl der Teilchen als auch der Porenwand kann es zu elektrostatischen und elektrokinetischen Effekten kommen.
- Die Teilchen haben eine etwas größere Dichte als das sie umgebende Wasser und spüren deshalb die Gravitation.
- Eine Teilchen-Teilchen-Interaktion oder gar ein Transport nach dem Modell der Single-File Diffusion in den Poren kann ausgeschlossen werden, da die Teilchen sehr niedrig konzentriert sind, das Volumenverhältnis von Wasser und Teilchen beträgt etwa 25 000 : 1.
- Ebenfalls vernachlässigbar ist der Einfluss einer inhomogenen Temperaturverteilung. Analog zur Joule'schen Wärme in einem elektrischen Widerstand $\partial_t W_{\text{elec}} = I \Delta V$ wird in der Membran die Leistung $\partial_t W_{\text{visc}} = Q \Delta p = \frac{(\Delta p)^2}{R_{\text{hyd}}}$ dissipiert [Bru08]. Für einen statischen Druck von 3000 Pa und einen typischen hydraulischen Widerstand von $1 \cdot 10^8 \text{ Pa s l}^{-1}$ ergibt dies eine Leistung von 100 μW , die durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Siliciummembran und die sehr hohe Wärmekapazität des Wassers keinen hohen Temperaturgradienten verursachen kann.

3.2.1 Konvektion

Stokes-Reibung

Der erste Schritt zur Beschreibung der Bewegung eines Teilchen in einer Ratschenpore ist die Berechnung der Kraft F_R , die das umgebende Wasser durch Reibung auf das Teilchen

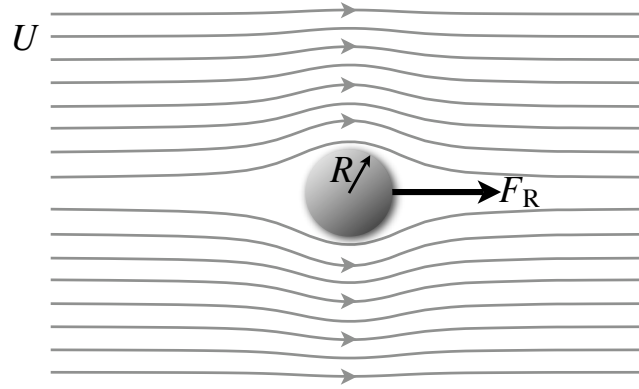


Abbildung 3.3: Eine Flüssigkeit mit der konstanten Geschwindigkeit U übt auf eine ruhende starre Kugel mit Radius R die Stokes'sche Reibungskraft F_R aus.

ausübt. In einer ersten Näherung wird das Geschwindigkeitsfeld U in großer Entfernung vom Partikel als homogen angenommen, und die Navier-Stokes-Gleichungen werden für $Re \ll 1$ mit der Randbedingung eines ruhenden kugelförmigen Teilchens mit dem Radius R und einer No-slip-Oberfläche gelöst (siehe Abb. 3.3). Eine Integration über die Oberflächenkräfte, die das Geschwindigkeitsfeld auf das Partikel ausübt, liefert das *Gesetz von Stokes* [Sto51]:

$$F_R = 6\pi\eta R U. \quad (3.19)$$

Eine Herleitung ist gezeigt in [Bru08]. Für ein nicht ruhendes Teilchen mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ gilt allgemein $\mathbf{F}_R = 6\pi\eta R (\mathbf{U} - \mathbf{v})$. Die Stokes'sche Reibungskraft beschleunigt das Teilchen auf die Endgeschwindigkeit U , es bewegt sich mit dem Wasser mit. Für ein Teilchen mit dem Durchmesser $2R = 300 \text{ nm}$ und einer Geschwindigkeitsdifferenz von 1 cm s^{-1} beträgt die Kraft auf das Teilchen $3 \cdot 10^{-11} \text{ N}$.

Durch die kleine Masse der Teilchen nehmen sie sehr schnell die Geschwindigkeit des umgebenden Wassers an bzw. folgen sehr schnell einer Änderung von U . Die Zeitskala, auf der dies geschieht, wird durch Lösen der Differentialgleichung $\frac{4}{3}R^3\rho_t\partial_t\mathbf{v} = -6\pi\eta\mathbf{v}$ bestimmt, und es gilt analog zu Gleichung (3.11):

$$\mathbf{v}(t) = -\mathbf{v}_0 \exp(-t/t_{\text{acc}}) \quad \text{mit} \quad t_{\text{acc}} = \frac{2\rho_t R^2}{9\eta}. \quad (3.20)$$

Dabei ist ρ_t die Massendichte des Partikels. Für ein 300 nm großes Teilchen gilt: $t_{\text{acc}} = 5 \text{ ns}$. Die Teilchen bewegen sich also mit dem Wasser mit. Auch die sehr kleine *Teilchen-Reynoldszahl* von $Re_t = \frac{\rho_t v 2R}{\eta} = 0,003$ zeigt, dass die Massenträgheit der Teilchen vernachlässigbar ist.

Teilchen-Bewegungsgleichung für inhomogenen, zeitabhängigen Stokes-Fluss

Bei der Berechnung der Stokes-Kraft werden die stark vereinfachenden Annahmen eines homogenen und stationären Feldes getroffen. Im allgemeinen Fall wirken aber noch zusätzliche Kräfte auf das Teilchen – durch die Beschleunigung von Teilchen und Flüssigkeit, durch den verzögerten Einfluss des Geschwindigkeitsfeldes auf die Teilchenbewegung und durch einen Feldgradienten.

Eine Bewegungsgleichung für eine Kugel in einem nicht-stationären, inhomogenen Stokes-Fluss (d. h. für $Re \ll 1$) wurde von Maxey und Riley formuliert [Max83]. Sie wird auch durch Lösen der Navier-Stokes-Gleichung mit der Randbedingung einer verschwindenden Strömungsgeschwindigkeit auf der Kugeloberfläche bestimmt. Mit der Teilchengeschwindigkeit $\mathbf{v}(t) = \dot{\mathbf{x}}(t)$ und dem ungestörten Geschwindigkeitsfeld des Fluids $\mathbf{u}(\mathbf{x}(t), t)$ am Ort \mathbf{x} des Teilchens gilt für die Kraft \mathbf{F} auf das Teilchen

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F} = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_t \mathbf{d}_t \mathbf{v} = & \underbrace{\frac{4}{3}\pi R^3 (\rho_t - \rho) \mathbf{g}}_{\text{Sedimentation}} + \underbrace{6\pi\eta R (\mathbf{u} - \mathbf{v})}_{\text{Stokes}} + \underbrace{\frac{2}{3}\pi R^3 \rho (D_t \mathbf{u} - \mathbf{d}_t \mathbf{v})}_{\text{virtuelle Masse}} \\
 & + \underbrace{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho D_t \mathbf{u}}_{\text{Beschleunigung}} + \underbrace{6R^2 \sqrt{\pi\rho\eta} \left(\int_0^t \frac{\mathbf{d}_{t'}(\mathbf{u} - \mathbf{v})}{\sqrt{t-t'}} dt' + \frac{(\mathbf{u} - \mathbf{v})_{t=0}}{\sqrt{t}} \right)}_{\text{Basset}} \\
 & - \underbrace{\pi\eta R^3 \nabla^2 \mathbf{u}}_{\text{Faxén}} + \underbrace{\frac{1}{15}\pi R^5 \rho \mathbf{d}_t (\nabla^2 \mathbf{u})}_{\text{Faxén (Masse)}} + \underbrace{R^4 \sqrt{\rho\eta\pi} \left(\int_0^t \frac{\mathbf{d}_{t'}(\nabla^2 \mathbf{u})}{\sqrt{t-t'}} dt' + \frac{\nabla^2 \mathbf{u}_{t=0}}{\sqrt{t}} \right)}_{\text{Faxén-Korrektur Basset}}.
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Die Gleichung beschreibt nur die direkte Translationsbewegung. Eine zusätzliche indirekte Bewegung aufgrund einer Rotation des Teilchens ist nicht berücksichtigt.

Die erste Kraft ist die Auftriebs- bzw. Sedimentationskraft, die durch die Dichtedifferenz $(\rho_t - \rho)$ zwischen Teilchen und Fluid hervorgerufen wird.

Die *virtuelle Masse* ist eine zusätzliche träge Masse des Teilchens. Sie entsteht, wenn ein Teilchen relativ zum Fluid beschleunigt oder abbremst, da Teilchen und Fluid nicht denselben Raum einnehmen können und Flüssigkeit verdrängt werden muss. Ein Teilchen beschleunigt so, als hätte es eine zusätzliche Masse, die halb so groß ist wie die Masse des Wassers, die es verdrängt.*

Das Teilchen erfährt eine zusätzliche *Beschleunigung* durch die umgebende Flüssigkeit, die genauso groß ist wie die Beschleunigung, die auch die Flüssigkeit erfahren würde, die durch das Teilchen verdrängt wurde. Diese Kraft entspricht auch der Kraft, die ein Teilchen durch einen Druckgradienten spürt (siehe auch S. 36).

Die Basset-History-Kraft berücksichtigt die ‚Erinnerung‘ der Flüssigkeit an das Teilchen, das sie beschleunigt durchströmt hat [Bas88]. Dieser viskose Term beschreibt die

*Der Term der virtuellen Masse ist hier in der im Vergleich zu [Max83] genaueren Form aus [Aut88] wiedergegeben.

Entwicklung einer Grenzschicht in der Flüssigkeit, welche dem Teilchen mit zeitlicher Verzögerung folgt. Das Gedächtnisintegral $\int_0^t \frac{d_t'(\mathbf{u}-\mathbf{v})}{\sqrt{t-t'}} dt'$ kann dann einen größeren Beitrag zur Bewegung leisten, wenn ein Teilchen stark beschleunigt wird [Joh98]. Der Term $\frac{(\mathbf{u}-\mathbf{v})_{t=0}}{\sqrt{t}}$ erweitert die Basset-Kraft für den allgemeinen Fall von unterschiedlichen Geschwindigkeiten \mathbf{v} und \mathbf{u} zum Zeitpunkt $t = 0$ [Ree84].

Durch die Faxén-Kräfte wird der Einfluss der Inhomogenität des Feldes \mathbf{u} berücksichtigt [Fax22]. Sie können dann eine Rolle spielen, wenn sich \mathbf{u} auf einer Längenskala ändert, die mit dem Teilchendurchmesser vergleichbar ist. Der erste Term in der dritten Zeile erweitert dabei die Stokes-Reibungskraft, er entspricht dem viskosen Term in der Impulsgleichung (3.7), seine Auswirkungen sind ab Seite 36 genauer beschrieben. Die letzten beiden Terme stellen die Faxén-Korrektur für die Kraft durch die virtuelle Masse und die Basset-Kraft dar.

Abschätzung der Kräfte

Die Beträge der einzelnen Kräfte der Maxey-Riley-Gleichung (3.21) können durch Einsetzen von typischen experimentellen Parametern abgeschätzt werden. Wenn die Kräfte um viele Größenordnungen kleiner sind als die Stokes-Kraft von $3 \cdot 10^{-11}$ N, können sie keine Beiträge zum Ratscheneffekt leisten und müssen bei dessen Bestimmung nicht berücksichtigt werden. Im Folgenden werden die Kräfte für ein Teilchen der Größe $R = 150$ nm berechnet.

Die Teilchen sind 5% dichter als Wasser, die auf ein Partikel wirkende Sedimentationskraft beträgt daher $7 \cdot 10^{-18}$ N. Für ein ruhendes Geschwindigkeitsfeld lässt sich durch Gleichsetzen von Sedimentations- und Reibungskraft die zusätzliche Geschwindigkeitskomponente bestimmen (siehe auch [Mat02]):

$$v_{\text{Sedimentation}} = \frac{2R^2 g(\rho_t - \rho)}{9\eta} \quad (3.22)$$

Diese zusätzliche Sinkgeschwindigkeit beträgt 3 nm s^{-1} . Die Sedimentation spielt also keine Rolle für die Partikelbewegung und kann vernachlässigt werden.

Die Kraft auf das Teilchen durch seine virtuelle Masse ist ebenfalls sehr klein, da sich die Geschwindigkeiten \mathbf{u} und \mathbf{v} kaum unterscheiden und daher auch die Differenz der Beschleunigungen sehr klein ist. Selbst für ein ruhendes Teilchen mit $d_t \mathbf{v} = \mathbf{0}$ ergibt sich bei einer Fluidbeschleunigung von $D_t u_x \approx d_t u_x = 20 \text{ m s}^{-2}$ eine Kraft von nur $1,4 \cdot 10^{-16}$ N.

Durch die zusätzliche Beschleunigung wirkt die doppelte Kraft von $3 \cdot 10^{-16}$ N.

Die Basset-Kraft lässt sich nicht leicht abschätzen, aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Teilchenbeschleunigung ist sie vermutlich vernachlässigbar [Joh98].

Wenn nur die Kräfte durch Reibung, virtuelle Masse und Beschleunigung betrachtet werden, lässt sich Gleichung (3.21) analytisch lösen. Für die eindimensionale Geschwindigkeit v in x -Richtung gilt dann mit einer konstanten Strömungsbeschleunigung $d_t u$

$$v(t) = u + \frac{R^2 \rho}{3\eta} d_t u + v_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{\text{acc}}}\right) \quad \text{mit} \quad t_{\text{acc}} = \frac{R^2(\rho + 2\rho_t)}{9\eta} \quad (3.23)$$

mit typischen Werten von $u = 1 \text{ cm s}^{-1}$, $\frac{R^2 \rho}{3\eta} d_t u = 150 \text{ nm s}^{-1}$ und $t_{\text{acc}} = 8 \text{ ns}$.

Die Faxén-Kraft kann groß sein, da sich das Strömungsprofil über sehr kurze Strecken von wenigen Mikrometern ändert. Um sie abzuschätzen, muss der vektorielle Laplace-Operator in Kugelkoordinaten auf $\mathbf{u} = (u_r, u_\phi, u_x)$ angewendet werden. Die Geschwindigkeitskomponente u_x wird dazu durch ein parabolisches Profil genähert, dem eine zusätzliche sinusförmige Variation entsprechend der Änderung des Porendurchmessers aufmoduliert ist:

$$u_x = \frac{\Delta p}{4\eta L} (a^2(x) - r^2) \quad \text{mit} \quad a(x) = 1,5 \mu\text{m} + 0,5 \mu\text{m} \sin(2\pi x/10 \mu\text{m}). \quad (3.24)$$

u_r lässt sich zwar nicht leicht annähern, die in [Ket00] bestimmten Geschwindigkeitskomponenten zeigen aber, dass die Radialkomponente u_r kleiner ist als die Longitudinalkomponente u_x . Gleiches gilt für ihre Ableitungen, d. h. $u_x > u_r$ und $\nabla_x^2 u_x > \nabla_r^2 u_r$. Zur Abschätzung des Betrages der Faxén-Kraft reicht also die Kenntnis der Näherung von u_x aus, da die x -Komponente des Laplace-Operators unabhängig von u_r ist. (Wegen der Zylindersymmetrie der Poren gilt $u_\phi = 0$.) Aufgrund des kleinen Porendurchmessers nimmt $(\nabla^2 u)_x$ bei einem Druckabfall von $\Delta p = 1000 \text{ Pa}$ über einer Länge von $L = 100 \mu\text{m}$ ein Maximum von $1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ein. Damit liegt die Faxén-Kraft in der Größenordnung $1 \cdot 10^{-13} \text{ N}$ und sorgt für eine Teilchengeschwindigkeit von $40 \mu\text{m s}^{-1}$. Für eine genaue Beschreibung der Partikelbewegung ist diese Kraft also nicht vernachlässigbar; in [Sch06] ist allerdings gezeigt, dass sowohl die Faxén- also auch die Beschleunigungskraft keine inhomogene Teilchenverteilung in der Pore verursachen können und damit nicht für einen Ratscheneffekt verantwortlich sein können (siehe S. 36).

Die Kräfte der Faxén-Korrekturen von virtueller Masse und Basset-Kraft können aufgrund der R^4 - bzw. R^5 -Abhängigkeit der Vorfaktoren keine Rolle spielen.

Teilchenbewegung durch Rotation

Für eine vollständige Beschreibung der Bewegung eines Partikels muss auch seine *Rotation* berücksichtigt werden, denn die Wechselwirkung zwischen Rotation und der umströmenden Flüssigkeit führt zu einer zusätzlichen Translation. Ein Teilchen kann dabei entweder durch äußere Kräfte oder durch die Strömung selbst in Drehung versetzt werden.

Durch einen Gradienten des Geschwindigkeitsfeldes kommt es zur *Saffman-Kraft* [Saf65]. Ähnlich dem Bernoulli-Effekt bewirkt sie einen Auftrieb, der das Teilchen radial in Richtung der höheren Strömungsgeschwindigkeit beschleunigt. Die durch die Strömungskomponente u_x hervorgerufene Kraft bewegt das Teilchen damit in Richtung der Porenmitte. Es gilt:

$$F_{\text{Saffman}} = 1,61 \cdot 4 R^2 \sqrt{\eta \rho} \frac{(\mathbf{u} - \mathbf{v}) \times (\nabla \times (\mathbf{u} - \mathbf{v}))}{\sqrt{|\nabla \times (\mathbf{u} - \mathbf{v})|}} \quad (3.25)$$

mit der Teilchen-Winkelgeschwindigkeit $\nabla \times (\mathbf{u} - \mathbf{v})$.

Im mikrofluidischen Regime gilt für kleine Teilchen-Reynoldszahlen $Re_t = \rho_t(u - v)2R/\eta$ für das Verhältnis von Saffman- und Reibungskraft nach [Zha05] die Näherung

$$\frac{F_{\text{Saffman}}}{F_R} = \frac{6,46}{12\pi} R \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} |\nabla \mathbf{u}|. \quad (3.26)$$

Bei einer maximalen Flussgeschwindigkeit in der Porenmitte von 2 cm s^{-1} und einem minimalen Porenradius von $1 \mu\text{m}$ gilt für den durchschnittlichen Gradienten $|\nabla \mathbf{u}| = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Das Kräfteverhältnis beträgt 4‰ und kann nicht vernachlässigt werden. In Richtung der Porenwand nimmt die Saffman-Kraft zu, da dort auch der Strömungsgradient am größten ist.

Zum *Magnus-Effekt* [Mag53, Ray77] kommt es, wenn eine Teilchenrotation durch eine externe Kraft hervorgerufen wird. Diese externe Kraft kann bei Kontakt des Teilchens mit der Porenwand auftreten. Für kleine Teilchen-Reynoldszahlen gilt nach [Rub61] für die Magnuskraft, die wie F_{Saffman} senkrecht zu \mathbf{u} wirkt, die Näherung

$$F_{\text{Magnus}} = \pi R^3 \rho (\Omega \times (\mathbf{v} - \mathbf{u})) \quad (3.27)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit Ω . Die Kraft lässt sich nicht genau abschätzen, da die Winkelgeschwindigkeit nicht bekannt ist, aber wegen der R^3 -Abhängigkeit spielt sie wahrscheinlich eine geringere Rolle als die Saffman-Kraft, ihr Vorfaktor ist um vier Größenordnungen kleiner.

3.2.2 Diffusion

Brown'sche Bewegung und Fokker-Planck-Gleichung

Zusätzlich zur durch das Geschwindigkeitsfeld des Wassers verursachten Bewegung erfahren die Teilchen eine Diffusionsbewegung oder Brown'sche Molekularbewegung, die durch den Zusammenstoß mit den sie umgebenden Wassermolekülen verursacht wird. Da die Zusammenstöße zufällig erfolgen, kann die Bewegung eines Teilchen durch ein *Random-Walk-Modell* beschrieben werden (siehe z. B. [Bru08]). In diesem Modell wird die Bewegung eines Teilchen beschrieben als eine Anzahl aufeinander folgender unkorrelierter Schritte gleicher Länge ℓ in eine beliebige Raumrichtung in der Zeit τ . Nach N Schritten, also nach der Zeit $t = N\tau$, hat sich ein Teilchen dabei durchschnittlich (quadratischer Mittelwert) um die Strecke ℓ_{diff} fortbewegt. Die Mittelung ist berechtigt, da selbst die kleinsten im Experiment verwendeten Teilchen etwa 10^{17} Stöße pro Sekunde erfahren.*

Für die Diffusionslänge gilt

$$\ell_{\text{diff}}(t) = \sqrt{\frac{\ell^2}{\tau} t} = \sqrt{Dt} \quad \text{mit der Diffusionskonstanten } D \equiv \frac{\ell^2}{\tau}. \quad (3.28)$$

*Die kleinsten Partikel mit $R = 50 \text{ nm}$ haben eine Oberfläche von $3,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$. Die Wassermoleküle haben eine Dichte von $55,6 \text{ mol l}^{-1} \cdot 6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3,3 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ und mit $\frac{1}{2} k_B T = \frac{1}{2} m v^2$ (für eine eindimensionale Bewegung) eine Geschwindigkeit von etwa 370 m s^{-1} . Das Produkt aus Teilchenoberfläche, Moleküldichte und -geschwindigkeit ergibt eine Stossrate von $3,8 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Die Stöße erfolgen also auf einer deutlich kürzeren Zeitskala als alle anderen relevanten Prozesse.

Da die Diffusionslänge von der Quadratwurzel der Zeit abhängt, sind Diffusionsprozesse über makroskopische Distanzen sehr langsam.

Die Diffusion macht eine statistische Aussage über die Teilchenbewegung. Bei der Drift-ratsche kommt es darauf an, nicht die Bewegung der einzelnen Partikel sondern die Teilchenverteilung zu kennen. Daher kann die Definition einer Teilchendichte eine sinnvolle Alternative darstellen zur Beschreibung der Brown'schen Bewegung durch die Einführung einer stochastischen Kraft in die Teilchen-Bewegungsgleichung.

Die Teilchen selbst können wie ein Fluid mit nicht konstanter Partikeldichte ϱ_t betrachtet werden, also als eine Masse pro Volumen in der Flüssigkeit (im Gegensatz zur Masse pro Teilchenvolumen ρ_t). Sie haben dann wie die Flüssigkeit selbst eine Impulsdichte $\varrho_t \mathbf{d}$ mit dem Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{d}(\mathbf{r}, t)$. Die Gesamtheit von Teilchen und Wasser kann als heterogene Flüssigkeit mit der Dichte $\rho = \rho_{\text{Wasser}} + \varrho_t$ beschrieben werden.

Der Anteil der Teilchendichte an der gesamten Dichte ist die dimensionslose Konzentration

$$c(\mathbf{r}, t) \equiv \frac{\varrho_t(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)}. \quad (3.29)$$

Im Experiment ist die Teilchenkonzentration sehr klein, in guter Näherung gilt $\rho_{\text{Wasser}} = \rho$.

Im Gegensatz zu einer homogenen Flüssigkeit muss bei der Beschreibung die Teilchen-Massenflussdichte $\mathbf{J}_t(\mathbf{r}, t)$ um einen Term erweitert werden, der die Diffusion beinhaltet:

$$\mathbf{J}_t = \mathbf{J}_t^{\text{conv}} + \mathbf{J}_t^{\text{diff}} = \varrho_t \mathbf{d} + \mathbf{J}_t^{\text{diff}} = c \rho \mathbf{d} + \mathbf{J}_t^{\text{diff}}. \quad (3.30)$$

Aus der Kontinuitätsgleichung $\partial_t \varrho_t + \nabla \cdot (\varrho_t \mathbf{d}) = 0$ wird damit

$$\partial_t \rho c + \nabla \cdot [c \rho \mathbf{d} + \mathbf{J}_t^{\text{diff}}] = 0 \quad \text{bzw.} \quad \rho [\partial_t c + \mathbf{d} \cdot \nabla c] = -\nabla \cdot \mathbf{J}_t^{\text{diff}}. \quad (3.31)$$

Da es für die Brown'sche Bewegung keine Vorzugsrichtung gibt, sorgt sie für eine Gleichverteilung der Partikel, d. h. es kann nur dann einen Diffusionsstrom geben, wenn die Teilchenkonzentration nicht konstant ist. Dies wird auch aus der Kontinuitätsgleichung (3.31) ersichtlich: Die Diffusion hängt von dem Konzentrationsgradienten ∇c ab. Für niedrige Konzentrationen spielt nur der Gradient erster Ordnung eine Rolle. Dies wird ausgedrückt durch das 1. Fick'sche Gesetz:

$$\mathbf{J}_t^{\text{diff}} = -D \rho \nabla c. \quad (3.32)$$

Dabei ist der Vorfaktor D die Diffusionskonstante in Analogie zu Gleichung (3.28). Wird das Fick'sche Gesetz wiederum in die Kontinuitätsgleichung (3.31) eingesetzt, erhält man die Drift-Diffusions-Gleichung

$$\partial_t c + \mathbf{d} \cdot \nabla c = D \nabla^2 c. \quad (3.33)$$

Bezogen auf die Teilchendichte heißt sie *Fokker-Planck-Gleichung* (nach [Fok14, Pla17]):

$$\partial_t \varrho_t = -\nabla \cdot (\mathbf{d} \varrho_t) + D \nabla^2 \varrho_t. \quad (3.34)$$

Die Fokker-Planck-Gleichung ist die zentrale Gleichung zur Bestimmung des Ratscheneffekts, da sie die Verteilung und Bewegung der Teilchen beschreibt. Ein Lösungsweg zur Beschreibung der Driftratsche besteht in der Bestimmung des durch Teilchen ungestörten Geschwindigkeitsfelds des Fluids \mathbf{u} für die Ratschengometrie und der darauf folgenden Lösung der Fokker-Planck-Gleichung mit der Teilchengeschwindigkeit $\mathbf{d} = \mathbf{d}(\mathbf{u})$ und den Randbedingungen der Porengeometrie. Unter Vernachlässigung aller durch das Fluidfeld \mathbf{u} auf das Teilchen wirkenden Kräfte bis auf die Stokes-Reibung gilt in einfachster Näherung $\mathbf{d} = \mathbf{u}$. Quantitativ entspricht der Teilchentransport durch den Ratscheneffekt dann dem Fluss \mathbf{J}_t durch den Porenquerschnitt, gemittelt über die Zeit einer Periode der Modulation des Drucks bzw. von $\mathbf{u}(t)$.

Eine zur Fokker-Planck-Gleichung alternative Beschreibung ist möglich durch die Langevin-Gleichung

$$\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_t \ddot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{F}(\mathbf{u}(\mathbf{x}(t), t)) + \sqrt{2D}\boldsymbol{\xi}(t). \quad (3.35)$$

Im Gegensatz zu einer Verteilungsfunktion beschreibt \mathbf{x} hier die Trajektorie eines einzelnen Partikels; \mathbf{F} bezeichnet die Gesamtheit der durch das Fluid wirkenden Kräfte, und der Rauschterm $\boldsymbol{\xi}(t)$ bezeichnet den Einfluss des weißen Gauß'schen Rauschens der Brown'schen Bewegung auf das Teilchen. Eine Beschreibung des Ratscheneffekts ist durch die Mittelung über ein Ensemble von Teilchentrajektorien möglich.

Einstein-Relation

Um die Fokker-Planck-Gleichung zu lösen, muss die Diffusionskonstante D bekannt sein. Sie lässt sich nicht aus der Summe der Stöße der Wassermoleküle auf die Teilchenoberfläche berechnen, da jede Partikelbewegung sofort durch die Zähigkeit der Flüssigkeit gebremst wird.

Für den stationären Fall in einer homogenen Flüssigkeit müssen sich Stokes-Kraft $\mathbf{F}_R = 6\pi\eta R\mathbf{u}$ und Diffusionskraft \mathbf{F}_{diff} genau ausgleichen. Die Diffusion wird angetrieben durch den Gradienten des chemischen Potentials μ , d. h. $\mathbf{F}_{\text{diff}} = -\nabla\mu$. Das chemische Potential ist definiert als die freie Energie, die aufgebracht werden muss, um einem System ein Teilchen hinzuzufügen, und es gilt die thermodynamische Relation $\mu(T, c) = \mu_0 + k_B T \ln(c/c_0)$. Dabei ist k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, μ_0 und c_0 sind ein konstantes chemisches Standardpotential und eine konstante Standardkonzentration.

Für das Kräftegleichgewicht gilt dann

$$6\pi\eta R\mathbf{u} = -\nabla(\mu_0 + k_B T \ln(c/c_0)) = -k_B T \frac{1}{c} \nabla c \quad (3.36)$$

und durch Vergleich mit dem Fick'schen Gesetz $\mathbf{J}_t = -D\rho\nabla c$

$$\mathbf{u}\rho c = \mathbf{J}_t = -D\rho\nabla c = \frac{-k_B T}{6\pi\eta R} \rho \nabla c. \quad (3.37)$$

Für die Diffusionskonstante D gilt damit die *Stokes-Einstein-* bzw. *Sutherland-Einstein-Gleichung*

$$D = \frac{k_B T}{6\pi R \eta}. \quad (3.38)$$

Sie ist eine Form der Einstein-Relation oder Smoluchowski-Einstein-Beziehung und verknüpft die thermischen Fluktuationen eines Teilchens mit der dissipativen Reibungskraft [Sut05, Ein05, Smo06]. Sie sagt aus, dass die Fluktuationen denselben Ursprung haben wie die Stokes'sche Reibung. Die Einstein-Relation ist damit ein Beispiel für eine Fluktuations-Dissipations-Beziehung.

Da die Gleichung die Diffusion als Funktion der Teilchengröße beschreibt, lässt sich zusammen mit Gleichung (3.28) für die Diffusionslänge $\ell_{\text{diff}} = \sqrt{Dt}$ auch die Diffusionszeit für Teilchen in einer ‚Bulk‘-Flüssigkeit bestimmen. Typische Werte sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Durchmesser $2R$	Diffusionskonstante D	Diffusionszeit t_{diff} für $\ell_{\text{diff}} = 100 \mu\text{m}$	t_{diff} für $\ell_{\text{diff}} = 3 \mu\text{m}$
100 nm	$4,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	38 min	2 s
300 nm	$1,4 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	2 h	6 s
1000 nm	$4,4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	6 h 20 min	20 s

Tabelle 3.1: Diffusionskonstanten und -zeiten für im Experiment verwendete Teilchen und typische mikrofluidische Distanzen von $100 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$. Die Werte gelten für $T = 300 \text{ K}$ in einer Bulk-Flüssigkeit.

3.3 Ratscheneffekt

Durch Lösung der Langevin-Gleichung oder der Fokker-Planck-Gleichung ist eine Bestimmung des Ratscheneffekts möglich. [Ket00] und [Sch06] berechnen so quantitativ die Stärke des Effekts. Aber schon ein einfacher Vergleich von Konvektions- und Diffusionsbewegung in einer Pore kann die Grenzen eines Bereiches von experimentellen Parametern aufzeigen, in dem der Teilchentransport möglich sein kann.

3.3.1 Abschätzung des Péclet-Regimes für den Ratscheneffekt

In Abschnitt 3.2.1 wurde gezeigt, dass die Konvektionsbewegung der Teilchen durch die Reibungskraft dominiert wird. Wenn nun nur Stokes- und Diffusionskraft betrachtet werden, zeigt sich, dass ein Ratscheneffekt nicht für beliebige Verhältnisse der beiden Kräfte existieren kann. Für den Extremfall eines Systems, in dem die Teilchenbewegung ausschließlich durch die Diffusion bestimmt wird, kann es keinen Teilchentransport und keine Separation geben; die Partikelverteilung wird immer in ein Gleichgewicht getrieben.

Aber auch in einem System, in dem die Diffusion gegenüber der Konvektion vernachlässigbar ist, kann es keinen Ratscheneffekt mehr geben. Es erfüllt nicht mehr die Definition

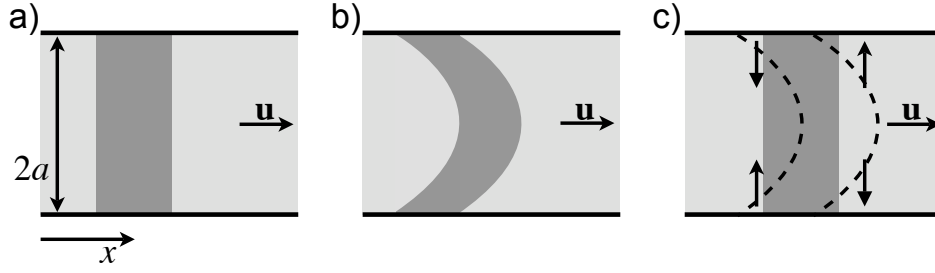


Abbildung 3.4: Taylor-Dispersion in einem zylindrischen Kanal mit Radius a . a) Zu Beginn befindet sich ein gelöster Stoff mit konstanter Konzentration in einem Abschnitt des Kanals (dunkelgrau). b) Unter Vernachlässigung der Diffusion formt sich die Lösung durch den Poiseuille-Fluss u im Kanal zu einem parabelförmigen Konzentrationsprofil. c) Mit Diffusion gleicht sich die Deformation aus (nach [Bru08]).

eines Brown'schen Motors, nach der die Teilchenfluktuationen einen wichtigen Anteil am Transport haben müssen (siehe S. 15). Außerdem gibt es bereits effiziente Separationsmechanismen, die in einem Regime mit vernachlässigbar kleiner bzw. unterdrückter Diffusion arbeiten (vgl. S. 10).

Ein einfaches Modell für die Abschätzung des Verhältnisses von Konvektion zu Diffusion ist die sogenannte *Taylor-Dispersion* [Tay53], sie beschreibt die Bewegung eines gelösten Stoffs in einem zylindrischen Mikrokanal (siehe auch [Bru08]): In dem Kanal herrscht ein stationärer Poiseuille-Fluss; in einem kurzen Abschnitt des Kanals befindet sich ein gelöster Stoff mit konstanter Konzentration (siehe Abb. 3.4a). Die parabelförmige Geschwindigkeitsverteilung des Poiseuille-Flusses wirkt nun der konstanten Konzentrationsverteilung entgegen und verformt das Konzentrationsprofil ebenfalls zu einem Rotationsparaboloiden (siehe Abb. 3.4b). Durch diese Verschmierung ist die radiale Konzentration nicht mehr konstant und es kommt zu der in Abbildung 3.4c gezeigten radialen Diffusionsbewegung, die der Verformung des Konzentrationsprofils entgegenwirkt. Ist die Diffusion groß genug, kommt es zur Taylor-Dispersion und ein zylinderförmiger Konzentrationspfropfen bewegt sich durch den Kanal. Wenn die Diffusion sehr viel größer ist als die Konvektion, kommt es zu einer Gleichverteilung der Lösung bzw. der Teilchen im ganzen Kanal.

Für die radiale Diffusionszeit $\tau_{\text{diff}}^{\text{rad}}$, in der ein Partikel radial durch den halben Kanal diffundiert, gilt mit Gleichung (3.28)

$$\tau_{\text{diff}}^{\text{rad}} = \frac{a^2}{D}. \quad (3.39)$$

Die Strecke derselben Länge a legt ein Teilchen durch Konvektion in longitudinaler Richtung durchschnittlich in der Zeit τ_{conv}^a zurück:

$$\tau_{\text{conv}}^a = \frac{a}{U}. \quad (3.40)$$

Die dimensionslose *Péclet-Zahl* Pe vergleicht nun diese beiden Zeiten miteinander, sie ist definiert als

$$Pe \equiv \frac{\tau_{\text{diff}}^{\text{rad}}}{\tau_{\text{conv}}^a} = \frac{\frac{a^2}{D}}{\frac{a}{U}} = \frac{Ua}{D} = \frac{3\pi}{4k_B T} a^3 R \frac{\Delta p}{L}. \quad (3.41)$$

Quantitativ lässt sich abschätzen, dass τ_{conv}^a kleiner als $\tau_{\text{diff}}^{\text{rad}}$ sein muss, damit die Konvektion überhaupt eine Rolle spielt; damit es einen Ausgleich der radialen Verschmierung des Konzentrationsprofils durch Diffusion gibt, muss $\tau_{\text{diff}}^{\text{rad}}$ deutlich kürzer sein als die Zeit L/U , in der die Partikel durch Konvektion über die Länge L der Pore transportiert werden. Für die Pe -Zahl bedeutet dies

$$1 \ll Pe \ll \frac{L}{a}. \quad (3.42)$$

Die Lösung der Diffusions-Konvektions-Gleichung (3.33) für die Taylor-Dispersion ist in [Bru08] gezeigt, sie liefert die genauere Bedingung

$$\sqrt{48} \ll Pe \ll 4 \frac{L}{a}. \quad (3.43)$$

Diese Abschätzung berücksichtigt noch nicht, dass die Teilchenmittelpunkte die Porenränder nicht erreichen können und die Partikel sich deshalb im Durchschnitt etwas schneller als mit U konvektiv bewegen. Außerdem ist in den Poren jede Bewegung, also auch die Brown'sche Bewegung durch die räumliche Beschränkung der Partikel, begrenzt, und die Bulk-Diffusionskonstante D verliert ihre Gültigkeit. Diese Beschränkung fällt dann ins Gewicht, wenn für das Verhältnis zwischen Teilchen- und Porenradius nicht mehr gilt: $\frac{R}{a} \ll 1$. Sie ist ab Seite 39 genauer erläutert. Für die Pécletzahl gilt die veränderte Näherung:

$$Pe = \frac{W}{H} \frac{Ua}{D} \approx (1 + 7,3\lambda - 16\lambda^2 + 50\lambda^3) \frac{Ua}{D} \quad (3.44)$$

mit dem Verhältnis zwischen Teilchen- und Porenradius

$$\lambda \equiv \frac{R}{a}. \quad (3.45)$$

Für die Taylor-Dispersion gilt:

$$7 \ll (1 + 7,3\lambda - 16\lambda^2 + 50\lambda^3) \frac{6\pi\eta U R a}{k_B T} \ll 4 \frac{L}{a}. \quad (3.46)$$

Diese Ungleichung erlaubt eine einfache Abschätzung der Verhältnisse der Parameter Teilchengröße, Porendurchmesser und Flussgeschwindigkeit bzw. Druckdifferenz und Porenlänge. Tabelle 3.2 zeigt die Grenzen für übliche Teilchengrößen und einen 100 μm langen Kanal mit einem Durchmesser von 3 μm , also mit der Bedingung $7 \ll Pe \ll 300$. Zum Vergleich werden bei der Teilchenseparierung in einem Säulenarray (siehe Abb. 2.1b, [Hua04]) Teilchen mit den Radien 0,2 μm und 0,5 μm bei einer Flussgeschwindigkeit von 400 μm und einem Abstand der Säulenreihen von 0,8 μm voneinander getrennt. In einer Abschätzung mit Gleichung (3.41) bedeutet dies $Pe = 290..730$, und Diffusion spielt bei diesem Verfahren keine Rolle mehr.

$2R$	U für $Pe = 7$	U für $Pe = 300$	Δp für $Pe = 7$	Δp für $Pe = 300$	Frequenz f
100 nm	18 $\mu\text{m/s}$	780 $\mu\text{m/s}$	8,0 Pa	340 Pa	1,4..61 Hz
300 nm	4,5 $\mu\text{m/s}$	190 $\mu\text{m/s}$	2,0 Pa	85 Pa	0,36..15 Hz
1000 nm	0,6 $\mu\text{m/s}$	24 $\mu\text{m/s}$	0,25 Pa	11 Pa	0,044..1,9 Hz

Tabelle 3.2: Grenzen der Taylor-Dispersion: Für $a = 1,5 \mu\text{m}$, $L = 100 \mu\text{m}$ und $T = 300 \text{ K}$ sind für verschiedene Teilchengrößen die Grenzen für die Flussgeschwindigkeit U und den Druck angegeben, innerhalb welcher Taylor-Dispersion stattfindet. f zeigt den Frequenzbereich der Druckoszillation an, für den die Amplitude des Volumenhubes in einer Pore im entsprechenden Pe -Bereich $10 \mu\text{m}$ beträgt.

Die Pécletzahlen sind dabei nicht als absolute Grenzen für die Existenz des Ratscheneffekts zu verstehen, da die Taylor-Dispersion weder ganz mit dem Effekt gleichzusetzen ist noch die Modulation des Porendurchmessers berücksichtigt wird. Außerdem ist Pe im Experiment nie konstant, sondern variiert von 0 bis zum Maximalwert, weil die Flussgeschwindigkeit periodisch moduliert wird. Nichtsdestoweniger trifft die Pécletzahl-Abschätzung eine Aussage über die Größenordnung des Parameterraums, in dem ein Ratscheneffekt zu erwarten ist.

In Abbildung 3.5 ist eine Finite-Elemente-Simulation der Teilchenkonzentration in zylindrischen und asymmetrisch modulierten Poren gezeigt. Die Berechnung wurde in Zylinderkoordinaten ausgeführt; es sind jeweils $30 \mu\text{m}$ lange Abschnitte $100 \mu\text{m}$ langer Poren mit einem Radius bzw. Äquivalenzradius von $1,35 \mu\text{m}$ in verzerrtem Aspektverhältnis dargestellt. Zuerst wurde der Fluss mit den Navier-Stokes-Gleichungen bestimmt. Dann wurde die zeitliche Entwicklung eines $10 \mu\text{m}$ langen Pfropfens mit homogener Teilchenkonzentration in diesem Fluss mit der Drift-Diffusions-Gleichung ermittelt. Dazu wurde eine Teilchengröße von $R = 150 \text{ nm}$ und eine korrigierte Diffusionskonstante $\frac{H}{W}D$ angenommen. Gezeigt wird jeweils die Teilchenkonzentration zum Zeitpunkt $\Delta t = 6 \mu\text{m}/U$.

Für beide Kanalformen kommt es bei niedrigen Pécletzahlen zu einer gleichmäßigen Teilchenverteilung, und für ein großes Pe nimmt die Konzentrationsverteilung die Form des Strömungsprofils an. In die Bestimmung der Pécletzahlen der Kanäle geht dabei nicht der minimale Porenradius ein, sondern a_{hyd} .

3.3.2 Überblick über theoretische Arbeiten

„Drift ratchet“

Die erste Veröffentlichung zur Driftratsche ist [Ket00]. Der Ratscheneffekt wird für Kanäle untersucht, deren Geometrie mit den Siliciumporen vergleichbar ist: Die Länge einer Ratschenmodulation beträgt $L_e = 6 \mu\text{m}$, und der Porenradius ist moduliert mit $a = 0,76..2,0 \mu\text{m}$ und $a_{\text{hyd}} = 1,11 \mu\text{m}$.

Zur Bestimmung des Partikeltransports wird zuerst das Geschwindigkeitsfeld des Fluids

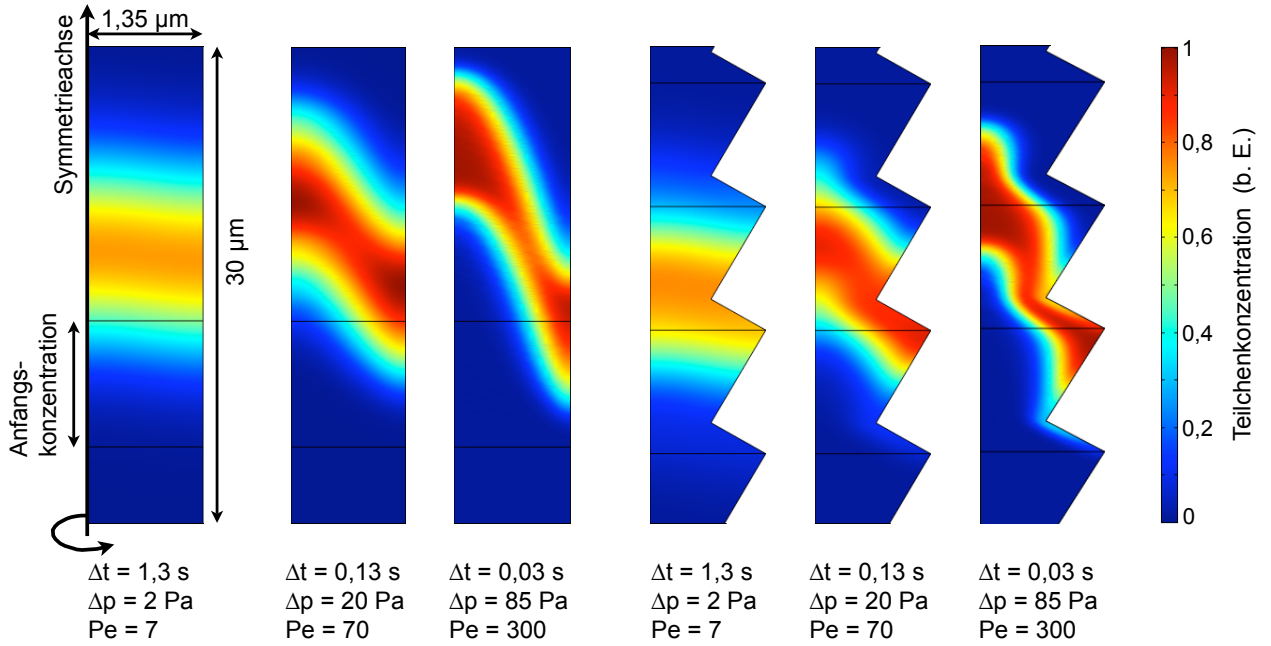


Abbildung 3.5: Taylor-Dispersion: Finite-Elemente-Berechnung der Entwicklung der Konzentration 300 nm großer Teilchen für verschiedenen Pécletzahlen und Porenformen.

berechnet. Eine Teilchentrajektorie wird dann durch Lösen der Langevin-Gleichung (3.35) numerisch bestimmt. Dabei folgt die Konvektion des Teilchens der ungestörten Flussbewegung, d. h. nur die Stokes-Kraft trägt zur Konvektion bei.

Die Interaktion mit der Porenwand wird beschrieben, indem jeder diskrete Schritt des Teilchens, der es aus der Pore hinausführen würde, durch einen Schritt mit der Länge 0 ersetzt wird. Die Flussgeschwindigkeit ist sinusförmig moduliert mit einer Frequenz von $f = 40$ Hz. Als Maßstab für die Flussgeschwindigkeit wird der Parameter der Pumpamplitude A eingeführt, sie bezeichnet in der Einheit L_e die Strecke, die das Fluid in der Porenmitte in einem Hub zurücklegt.

Für eine Pumpamplitude der doppelten Modulationslänge $A = 2L_e = 12 \mu\text{m}$ wird ein Ratscheneffekt für Teilchen der Größe von $0,1 \mu\text{m}$ bis etwa $1 \mu\text{m}$ vorhergesagt. Bei einem Teilchendurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ kommt es zur *Driftumkehr*, also der Umkehrung der Nettotransportrichtung der Partikel. Eine Pumpamplitude von $12 \mu\text{m}$ pro 40 Hz entspricht einer Maximalgeschwindigkeit in der Porenmitte von etwa 1 mm/s und einer über den Porenquerschnitt gemittelten Maximalgeschwindigkeit U von $500 \mu\text{m/s}$ bzw. einer Druckdifferenz von 325 Pa pro $100 \mu\text{m}$ Porenlänge. Mit Gleichung (3.41) (a_{hyd} statt a) ergibt dies eine Pécletzahl $Pe = 1250$, die deutlich über der Grenze für die Taylor-Dispersion von $Pe = 360$ liegt. Durch die Modulation der Flussgeschwindigkeit durchläuft ein Teilchen innerhalb einer Oszillationsperiode allerdings alle Pécletzahlen von 0 bis 1500.

Qualitativ werden die größeren Teilchen in positiver Richtung transportiert und kleinere in negativer. Eine positive Transportrichtung ist definiert als die Richtung, für die die

Pore aus Sicht der Teilchen wie eine Reihe von Trichtern erscheint, also der Transport nach links für die in Abb. 1.1 gezeigt Pore (siehe auch Abb. 4.3 auf S. 46). Je kleiner die Teilchen sind, desto größer muss die Pumpamplitude gewählt werden, damit es zur Driftumkehr und zum Transport in positiver Richtung kommt.

„Accumulating particles at the boundaries of a laminar flow“

M. Schindler und Kollegen nutzten die Fokker-Planck-Gleichung, um die Geschwindigkeit und die Verteilung von Teilchen in einer Pore zu berechnen [Sch06, Sch07]. Dabei wird nicht direkt ein Ratscheneffekt bestimmt, sondern die Langzeitverteilung von Teilchen in einer Ratschen-Einheitszelle. Die Flussgeschwindigkeit ist konstant, und es wird nur eine Pore mit periodisch fortgesetzten Ratschen ohne angeschlossene Reservoirs betrachtet. Einen Transporteffekt gibt es dann, wenn es zu einer nicht konstanten Teilchenverteilung kommt, die Teilchen sich im Schnitt also *nicht* mit U bewegen, und wenn die Teilchenverteilung sich bei Umkehr der Porenorientierung bzw. der Flussrichtung ändert.

Zusätzlich zur Konvektion durch die Stokes'sche Reibung wird berücksichtigt, dass die Teilchen aufgrund ihrer Ausdehnung einen Gradienten des Drucks spüren und dass durch die Inhomogenität des Flusses die Faxén-Kraft auf sie wirkt. Die Teilchenverteilung wird dann mit der stationären Fokker-Planck-Gleichung aus dem ungestörten Geschwindigkeitsfeld \mathbf{u} bestimmt:

$$0 = -\nabla(\mathbf{d}\varrho_t) + D\nabla^2\varrho_t \quad (3.47)$$

mit

$$\mathbf{d}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}(\mathbf{r}) + \frac{R^2}{6}\nabla^2\mathbf{u}(\mathbf{r}) - \frac{2R^2}{9\eta}\nabla p(\mathbf{r}) - \frac{2R^4}{90\eta}\nabla\nabla^2 p(\mathbf{r}) + \dots \quad (3.48)$$

Dabei steht der zweite Term auf der rechten Seite der Bewegungsgleichung $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ für die Faxén-Korrektur der Stokes-Kraft, der dritte Term für den Einfluss des Druckgradienten und der letzte Term für einen Druckgradienten höherer Ordnung, der für die experimentellen Bedingungen sicher vernachlässigbar ist. Der Druckterm entspricht dabei dem Beschleunigungsterm der Maxey-Riley-Gleichung (3.21).*

Einen Ratscheneffekt kann es nur geben, wenn es eine *inhomogene* Dichte ϱ_t gibt. Schindler teilt nun die Effekte, die zu einer inhomogenen Teilchenkonzentration führen können, in zwei Klassen ein: Im Falle eines *Volumeneffekts* kommt es durch Interaktion der Teilchen mit dem Feld \mathbf{u} zu dieser Verteilung, und bei einem *Randeffekt* („boundary effect“) kommt sie durch Interaktion der Partikel mit der Porenwand zustande.

In [Sch06] wird gezeigt, dass es unter Berücksichtigung von Stokes-, Faxén- und Beschleunigungskraft keinen Volumeneffekt geben kann: Wenn die Randbedingungen für die Teilchenverteilung *nicht* berücksichtigt werden, hängt die Existenz eines Volumeneffektes einzig von der Quellenfreiheit des Feldes \mathbf{d} ab. Gleichung (3.47) zeigt, dass es nur die triviale Lösung $\varrho_t = \text{const}$ gibt, falls \mathbf{d} quellenfrei ist. \mathbf{d} wiederum ist divergenzfrei, wenn

*Die Stokes-, Beschleunigungs- und Faxén-Terme aus Gl. (3.21) liefern: $\mathbf{d} = \mathbf{u} + \frac{1}{6}R^2\nabla^2\mathbf{u} - \frac{2}{9\eta}R^2D_t\mathbf{u}$. Durch Vergleich mit der Impulsgleichung $D_t\mathbf{u} = -\nabla p$ (vgl. Glgn. (3.6), (3.7)) wird daraus die Gleichung (3.48).

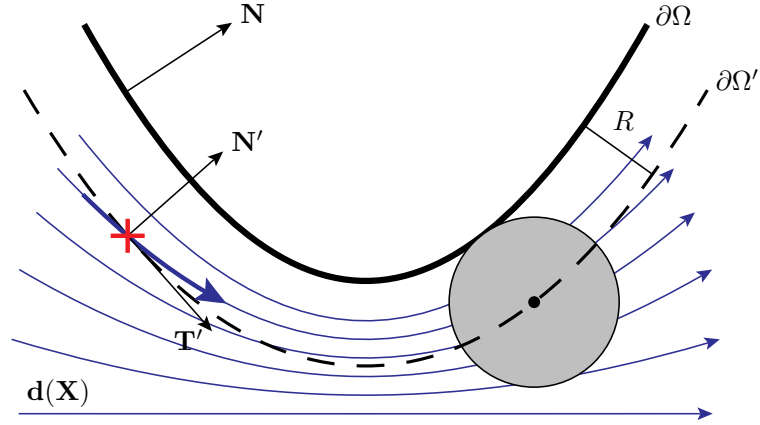


Abbildung 3.6: Randeffect (aus [Sch06]): Die Porenwand $\partial\Omega$ ist nicht identisch mit der Begrenzung $\partial\Omega'$ für die Teilchenbewegung, da die Teilchenmittelpunkte aufgrund der Partikel- ausdehnung immer einen Abstand R von der Porenwand haben. Sie können daher den blauen Strömungslinien nicht folgen, und es gibt eine nicht verschwindende Normalkomponente \mathbf{N}' von \mathbf{u} an $\partial\Omega'$, die zu einer Akkumulation oder Verarmung an Teilchen führt.

dies auch für die einzelnen Terme aus Gleichung (3.48) gilt. Die Kontinuitätsgleichung (3.3) zeigt, dass \mathbf{u} keine Divergenz hat. Für den Faxén-Term gilt, dass die Anwendung des Laplace-Operators $\nabla^2 \mathbf{u}$ nichts an der Quellenfreiheit ändert. Die Quelle des Drucks ist der Druckoszillator *außerhalb* der Poren, auch die Divergenz von p ist daher gleich Null. Der Ratscheneffekt kann also nicht durch Interaktion der Teilchen mit der Flüssigkeit verursacht werden.

Der ‚boundary effect‘ spielt dann eine Rolle, wenn die unterschiedlichen Randbedingungen für \mathbf{u} und \mathbf{v} berücksichtigt werden: Das Feld $\mathbf{d}(\mathbf{r})$ beschreibt die Bewegung der Mittelpunkte \mathbf{r} der Teilchen. Diese können die Porenwand nie erreichen, sondern müssen immer mindestens den Abstand R halten. Die Partikel können deshalb am Rand nicht immer der Flüssigkeitsgeschwindigkeit $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ folgen.

In Abbildung 3.6 ist dargestellt, dass es eine nicht verschwindende Normalkomponente \mathbf{N}' von \mathbf{u} am Rand $\partial\Omega'$ des für die Teilchenmittelpunkte erreichbaren Volumens gibt. Es kommt dadurch zur Inhomogenität der Teilchendichte ϱ_t . Bestimmt wird ϱ_t numerisch durch die Fokker-Planck-Gleichung

$$0 = -\mathbf{u} \cdot \nabla \varrho_t + D \nabla^2 \varrho_t \quad (3.49)$$

mit der Randbedingung einer verschwindenden Teilchenflussdichte

$$0 = \mathbf{N}' \cdot (\varrho_t \mathbf{u} - D \nabla \varrho_t). \quad (3.50)$$

Da die Teilchenakkumulation auch unter Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in der Bewegungsgleichung auftritt, wird an dieser Stelle \mathbf{d} durch \mathbf{u} substituiert, es geht also nur die Konvektion durch Stokes-Reibung in die Berechnung ein.

In [Sch06] und [Sch07] wird die Teilchenverteilung relativ zu einer ‚separating stream-line‘ bestimmt, d. h. es wird untersucht, ob die Teilchen eher in Bereichen schneller oder langsamer Strömung akkumulieren. Aus den Ergebnissen lässt sich nicht *direkt* eine Voraussage für ein Driftratschenexperiment ableiten. Die simulierte Kanalform kommt zwar den Siliciumporen sehr nahe – ihr Porenradius ist wie auch in Abbildung 1.1 durch $a(x) = \sin(2\pi - 0,8a(x))$ beschrieben, Porendurchmesser und -länge unterscheiden sich aber um eine Größenordnung. Auch ist das Verhältnis zwischen Teilchen- und Porengröße $\lambda = R/a$ sehr klein, so dass die im nächsten Abschnitt beschriebenen Effekte der Behinderung des Teilchens durch die Einengung in der Pore im Gegensatz zu den experimentellen Bedingungen nicht ins Gewicht fallen. Um aus der Teilchenverteilung auf den Nettotransport der Partikel zu schließen, müsste man die Verteilung außerdem mit der Flussgeschwindigkeit multiplizieren und über eine Oszillationsperiode integrieren.

Nichtsdestoweniger zeigt die Teilchenverteilung qualitativ eindeutig, dass ein Ratscheneffekt zu erwarten ist. Die relative Verteilung ist als Funktion der Pécletzahl für den Bereich $Pe \in (0, 1..400)$ angegeben. (In Pe gehen der minimale Porenradius und die maximale Geschwindigkeit in der Porenmitte ein, daher ist Pe hier im Vergleich zu den Pécletzahlen in Abschnitt 3.3.1 um etwa 8% kleiner.) Zu einer Inhomogenität kommt es etwa ab $Pe = 1$ und für größere Pe zeigt sich eine starke Abhängigkeit von Teilchengröße, Pécletzahl und Porenorientierung. Auch ist die Akkumulation verschieden großer Teilchen für einige Parameterbereiche entgegengesetzt, sie lässt dort einen Nettotransport in entgegengesetzte Richtungen und damit eine echte Separation erwarten.

„Numerical simulation of particle transport in a drift ratchet“

Ein anderer Ansatz zur Simulation der Driftratsche wird am Institut für Informatik der TU München verfolgt [Bre08, Meh08]. Dabei werden die Fluid-Partikel-Interaktionen nicht wie in der Maxey-Riley-Gleichung (3.21) durch die Näherung eines durch die Teilchen ungestörten Fluid-Geschwindigkeitsfeld beschrieben, vielmehr werden die Navier-Stokes-Gleichungen mit den Randbedingungen der Partikeloberfläche gelöst, d. h. sie werden an die Newton'schen Bewegungsgleichungen für Translation und Rotation eines Partikels gekoppelt.

Das Porendesign in den Berechnungen orientiert sich an [Ket00], die Teilchen haben einen Durchmesser von $0,6 \mu\text{m}$ bzw. $1 \mu\text{m}$. Der Fluss wird mit hohen Drücken im kPa-Bereich mit ebenfalls sehr hohen Frequenzen von einigen kHz moduliert.

Da die Simulationen sehr rechenintensiv sind, ist die Teilchenbewegung bisher eindimensional auf die Symmetrieachse in der Porenmitte beschränkt, d. h. ein direkter Randeffekt wird nicht berücksichtigt, und auch die Brown'sche Bewegung beeinflusst die Teilchen nicht. Eine Bestimmung des Ratscheneffekts ist daher noch nicht möglich. Es konnte nur gezeigt werden, dass ein Teilchen mit der initialen Position an der engsten Stelle der Pore in negative Richtung in die nächste Ratschen-Einheitszelle transportiert wird und dort verharzt.

3.4 Beschreibung des Gesamtsystems aus Pore und Reservoir

Bisher wurde nur die Bewegung der Teilchen in der Pore beschrieben. Der Einfluss der mit den Poren verbundenen Bassins durch unterschiedliche Konzentrationen und Effekte an den Porenöffnungen wurde noch nicht behandelt.

In [Ket00] wird die Wahrscheinlichkeitsdichte der Teilchen im Gesamtsystem aus Poren und Bassins mit einem Markow-Prozess beschrieben. Dabei wird angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Partikel aus einem Bassin in die Porenmembran gelangt, der Porosität an der Membranoberfläche entspricht. In [Mat02, Mat03] wird eine eindimensionale Drift-Diffusionsgleichung aufgestellt, um die Konzentrationsverteilung im Gesamtsystem zeitabhängig zu beschreiben.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigen, dass sich durch den Ratscheneffekt die Teilchenkonzentration in einem Reservoir an der Membranoberfläche erhöht. Mit der Zeit wird diese Konzentrationserhöhung durch zwei Effekte limitiert: Erstens kommt es zu einer zunehmenden Entleerung der Membran. Teilchen können nur durch die im Vergleich zum Ratscheneffekt langsame Diffusion aus dem anderen Reservoir in die Membran gelangen und stehen erst dort wieder für den schnelleren Ratschentransport zur Verfügung. Zweitens führt die hohe Konzentration in dem einen Bassin zu einer Rückdiffusion, die dem Ratscheneffekt direkt entgegengesetzt ist. Bei einer hohen Konzentration gleichen sich Transport durch Ratscheneffekt und Rückdiffusion aus, und die Teilchenverteilung bleibt konstant.

3.4.1 Theorie des ‚hindered transport‘

Die Theorie des ‚hindered transport‘ stammt aus dem Chemieingenieurwesen und der Physiologie und beschreibt die Filterung in Nanomembranen für ein Regime kleiner Reynoldszahlen [Dee87]. Diese Filterung ist mit dem Transport in Ratschenporen verwandt.

Das kanonische Modell in dieser Theorie ist der Transport von kugelförmigen Partikeln zwischen zwei Reservoirien, die durch einen zylindrischen Kanal verbunden sind. Die Bewegung wird durch eine Druck- und Konzentrationsdifferenz zwischen den Reservoirien angetrieben. Insbesondere wird der Transport für nicht verschwindende relative Partikelgrößen $\lambda = \frac{R}{a}$ betrachtet (siehe Abb. 3.7).

Eine Erkenntnis der hindered transport-Theorie ist die Tatsache, dass die Konzentration der Teilchen in den Poren im Vergleich zu den Reservoirien selbst im Gleichgewicht mit zunehmendem λ abnimmt. Den Mittelpunkten größerer Teilchen steht durch ihre räumliche Ausdehnung nur ein reduziertes Volumen zur Verfügung, das kleiner ist als das Porenvolumen. Die Konzentrationsverringerung wird quantitativ durch den *Partitionierungskoeffizienten* Φ beschrieben, der im Gleichgewicht definiert ist durch

$$\Phi = \frac{\langle c_x \rangle}{c_0} = (1 - \lambda)^2. \quad (3.51)$$

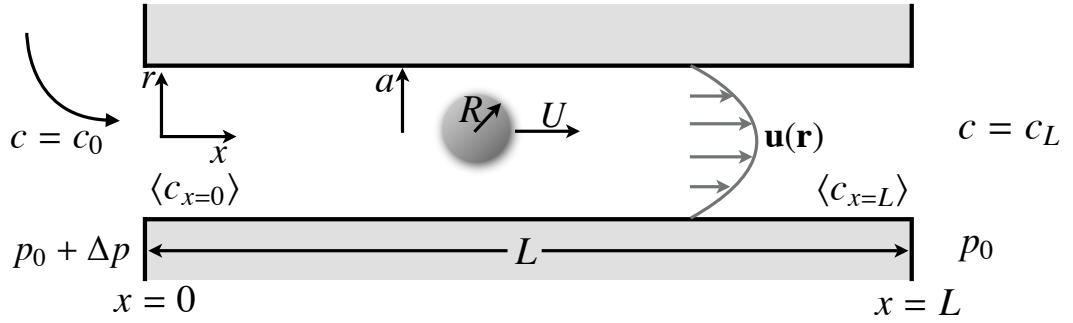


Abbildung 3.7: Ein gelöstes kugelförmiges Teilchen in einer zylindrischen Pore.

Φ entspricht genau dem Verhältnis der den Teilchenmittelpunkten und dem Fluid zugänglichen Volumina. c_0 bezeichnet die Konzentrationen in den beiden Reservoiren, $\langle c_x \rangle$ ist die über die Porenquerschnitte gemittelte Konzentration in der Pore. $\Phi(\lambda)$ ist gezeigt in Abb. 3.8a.

Der Partitionierungs-Koeffizient zeigt unmittelbar, dass eine Driftratsche für große λ nur ineffizient separieren kann, da z. B. die Konzentration von 500 nm großen Teilchen bei einem mittleren Porenradius* von 1,5 μm in den Poren auf 56% reduziert ist und deshalb auch nur 56% der Teilchen für den Ratscheneffekt zur Verfügung stehen.

Allgemein gilt für die Teilchen-Massenflussdichte nach den Gleichungen (3.30) und (3.32)

$$\mathbf{J}_t = \mathbf{J}_t^{\text{conv}} + \mathbf{J}_t^{\text{diff}} = c\rho\mathbf{d} - D\rho\nabla c \quad (3.52)$$

und für den Teilchenfluss \mathbf{N} in m s^{-1} entsprechend

$$\mathbf{N} = c\mathbf{d} - D\nabla c. \quad (3.53)$$

In der Pore wird die Bewegung eines Teilchens durch zwei Effekte eingeschränkt. Zum einen ist dies eine räumliche Hinderung (‘steric hindrance’), die durch die räumliche Ausdehnung des Teilchens in der engen Pore verursacht wird. Zum anderen gibt es eine ‘hydrodynamic hindrance’, die durch direkte Interaktion von Teilchen und Flüssigkeit zustande kommt und jede Bewegung der Teilchen inklusive der Brown’schen Molekularbewegung einschränkt.

Der über den Porenquerschnitt gemittelte *lokale* Teilchenfluss $\langle N \rangle$ in einer Pore wird dadurch modifiziert zu:

$$\langle N \rangle = K_c U \langle c \rangle - K_d D \frac{d\langle c \rangle}{dx}. \quad (3.54)$$

$K_c(\lambda)$ und $K_d(\lambda)$ sind die lokalen hindrance-Faktoren für Konvektion und Diffusion. Die Diffusion ist für große Poren nicht eingeschränkt, K_d fällt aber mit zunehmendem λ monoton ab. K_c steigt mit zunehmendem λ zuerst an, denn mit zunehmender Ausdehnung

*Hier im Gegensatz zu a_{hyd} in Gleichung (3.14) gemittelt durch $\left[\frac{1}{L} \int_0^L dx \frac{1}{a^2(x)} \right]^{-1/2}$.

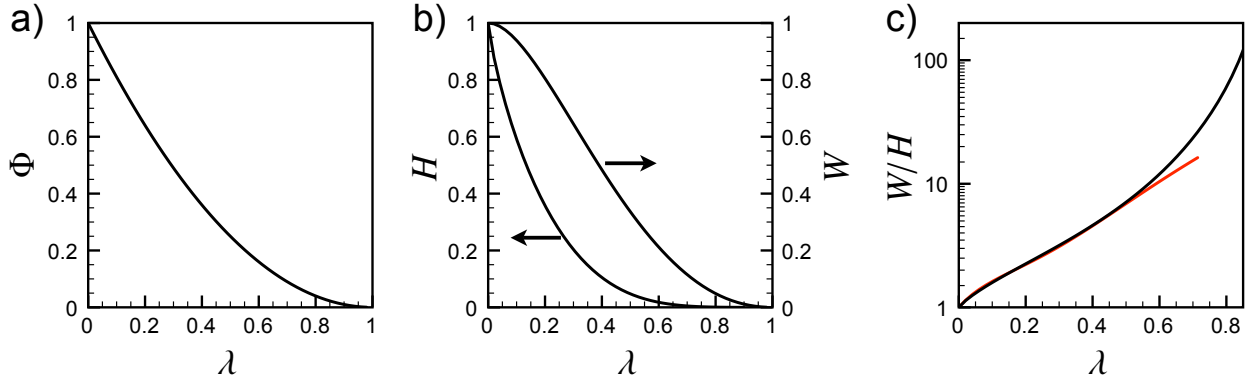


Abbildung 3.8: Partitionierungs-Koeffizient Φ und die hindrance-Faktoren W und H und ihr Verhältnis W/H in Abhängigkeit von der relativen Teilchengröße λ . Die rote Linie in c) ist die Näherung an W/H durch die kubische Gleichung aus Gl. (3.44) und Gl. (3.46).

kann ein Teilchen die langsamen Strömungsbereiche in Nähe der Porenwand nicht erreichen und bewegt sich deshalb durchschnittlich schneller durch den Kanal als das Wasser. K_c erreicht für größere λ aber ein Maximum und fällt dann wieder ab, da die hydrodynamische Bewegungseinschränkung die Überhand gewinnt.

Die Faktoren werden durch aufwändige numerische Rechnungen gewonnen. Die Auswirkungen von Zugkraft, Drehmoment und Druckabfall des Wassers auf die Teilchenoberfläche werden berechnet und dann zur Geschwindigkeit und Winkelgeschwindigkeit des Teilchens in Beziehung gesetzt (siehe z. B. [Hig95]). Im Gegensatz zur allgemeinen Maxey-Riley-Gleichung (3.21) wird die Berechnung für ein bestimmtes Flussprofil ausgeführt mit den No-slip-Randbedingungen einer Zylinderoberfläche und mit Berücksichtigung der Diffusion. Der Übersichtsartikel [Dee87] fasst die seit den 1950er Jahren entwickelte hindered transport-Theorie und die verschiedenen Methoden und Näherungen der hindrance-Faktoren zusammen. Die Fortschritte der letzten zwei Jahrzehnte bei der Bestimmung der Faktoren sind in [Dec06] zusammengefasst.

Den Gesamtfluss durch eine Pore im Verhältnis zur Konzentration in den Reservoirien erhält man durch Lösen der Differentialgleichung (3.54) und Integration über die Porenlänge L . Es gilt dann

$$\langle N \rangle = \Phi K_c U c_0 \frac{1 - (c_L/c_0)e^{-Pe}}{1 - e^{-Pe}} \quad \text{mit} \quad Pe = \frac{\Phi K_c UL}{\Phi K_d D}. \quad (3.55)$$

Die Pécletzahl bezieht sich hier auf die Porenlänge L und nicht auf den Radius a .

Die hindrance-Faktoren für den gesamten Fluss sind

$$W = \Phi K_c \quad \text{und} \quad H = \Phi K_d. \quad (3.56)$$

In Abb. 3.8b sind ihre Näherungen abgebildet (entsprechend den Gleichungen (16) und

(18) aus [Dec06]).

Wie schon bei der Abschätzung des Pécletregimes des Ratscheneffekts (Gln. (3.44) und (3.46)) wird für den hindered transport die Pécletzahl um das Faktorenverhältnis $\frac{W}{H}$ modifiziert, da sie das Verhältnis zwischen konvektivem und diffusivem Transport beschreibt. $\frac{W}{H}$ ist in Abb. 3.8c dargestellt und zeigt, dass der konvektive Anteil am Teilchen-transport für eine große relative Partikelgröße stark erhöht ist.

Für die Grenzfälle kleiner und großer Pécletzahlen, also für eine dominierende Diffusion bzw. Konvektion ergeben sich die Teilchenflüsse

$$\langle N \rangle = \frac{HD}{L} (c_0 - c_L) \quad \text{für } Pe \ll 1 \quad (3.57)$$

und

$$\langle N \rangle = W U c_0 \quad \text{für} \quad Pe \gg 1. \quad (3.58)$$

Für reine Diffusion der Teilchen kann einer Membran die *Permeabilität* γ_{HD}/L mit der Porosität γ zugeordnet werden.

Für reine Filtration, also ausschließlich konvektiven Transport, kann

$$\sigma_f = 1 - W \quad (3.59)$$

als *Reflexionskoeffizient* interpretiert werden, also als der Anteil der Teilchen, der dem Fluss nicht in eine Porenöffnung folgt, sondern reflektiert oder abgewiesen wird.

Im Driftratschen-Experiment ist zu Beginn die Teilchenverteilung im Gleichgewicht, sie beträgt c_0 in beiden Bassins und $(1 - \lambda)^2 c_0$ in den Poren. Die Partikel werden daher nur durch Konvektion und nicht durch einen Konzentrationsunterschied bewegt, und der Transport kann durch die Gleichung (3.58) beschrieben werden. Bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit fließen die Teilchen mit dem Fluss WUc_0 in die Membran hinein, in den Poren gilt $\langle N \rangle = WUc_0$, und mit demselben Fluss bewegen sie sich auch wieder hinaus. Durch die Druck- bzw. Flusssoszillation kann es aber zu einer *Asymmetrie* des Teilchentransports an den

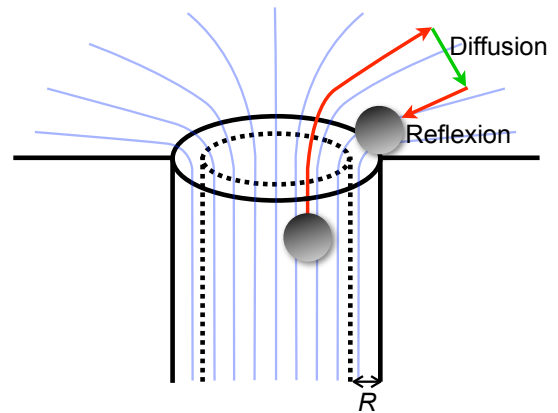


Abbildung 3.9: Schema der Reflexion.

In einer Hubbewegung werden Teilchen nur mit der Konzentration Wc_0 aus den Poren hinausbewegt, so dass sich eine einige Mikrometer dicke Schicht mit dieser im Vergleich zum restlichen Bassin reduzierten Konzentration an der Membranoberfläche befindet. Wenn sich die Strömungsrichtung nun ändert, wird der Anteil σ_f der Teilchen reflektiert, und nur die kleinere Konzentration W^2c_0 strömt in die Poren zurück. Dieses asymmetrische Verhalten ist dann zu erwarten, wenn zum einen die Oszillation so schnell

ist, dass sich die Konzentration im Bassin innerhalb einer Oszillationsperiode nicht durch Diffusion vollständig homogenisiert. Aufgrund der kleinen Konzentrationsgradienten und Diffusionskonstanten ist dies nicht der Fall. Damit es zur Reflexion kommen kann, müssen sich die aus der Pore bewegten Teilchen zum anderen Ende des Bassins im Reservoir befinden, um sich durch laterale Diffusion in der niedrig konzentrierten Flüssigkeitsschicht an der Membranoberfläche homogener zu verteilen (siehe Abb. 3.9). Wenn sich ein Teilchen mit $R = 150 \text{ nm}$ für 5 ms ausserhalb der Pore befindet, bewegt es sich um eine Diffusionslänge $\ell_{\text{diff}} = \sqrt{Dt}$ von 120 nm . Je nach Verlauf und Abstand der Strömungslinien im Reservoir ist es vorstellbar, dass diese Diffusionslänge ausreicht, um die Symmetrie der Teilchenbewegung an der Porenöffnung zu brechen, auch wenn der effektive Reflexionskoeffizient kleiner ist als σ_f .

Ab Seite 71 ist gezeigt, dass sich im Experiment auch eine zusätzliche laterale Konvektionsströmung im Reservoir nicht ausschließen lässt, die zur vollen Entfaltung eines Reflexionseffektes führen kann.

Das bedeutet, dass in einer Hubbewegung alle Teilchen in einem Porenabschnitt dem Wasser in das Reservoir folgen, aber deutlich weniger wieder zurück in die Pore gelangen. Vor allem für große Teilchen kann es dadurch schnell zu einer weitgehenden Entleerung der Membran kommen, welche erst mit zunehmender entgegengerichteter Diffusion durch Konzentrationserhöhung in den Bassins gestoppt wird.

Wenn im Experiment eine starke Entleerung den Ratscheneffekt überlagert, kann das bedeuten, dass ein effektiver Teilchentransport nicht möglich ist und die Siliciummembran nicht zu einer effizienten Partikelseparation genutzt werden kann.

Die Reflexion ließe sich durch ein kleines Verhältnis von Teilchen- und Porenradius verhindern. In [Sch06] ist aber gezeigt, dass die räumliche Hinderung in den Poren auch die Ursache einer asymmetrischen Teilchenverteilung ist; daher wird auch der Ratscheneffekt mit R/a zunehmen.

Da der Partitionierungs-Koeffizient quadratisch von der Partikelgröße abhängt, könnte ein Reflexionseffekt andererseits auch genutzt werden, um einen Konzentrationsunterschied verschieden großer Teilchen hervorzurufen, aber eine echte Separation, d. h. der Nettotransport der Teilchensorten in entgegengesetzte Richtungen, wäre nicht möglich.

3.5 Zusammenfassung

Stokes'sche Reibung und Diffusion sind die beiden Kräfte, die die Bewegung eines Teilchens in einer Pore dominieren. Ihr Vergleich zeigt anhand der Pécletzahl auf, unter welchen experimentellen Bedingungen ein Ratscheneffekt in etwa zu erwarten ist.

Im Poiseuille-Fluss in den Poren wirken auf ein Partikel eine Vielzahl von zusätzlichen konvektiven Kräften. Diese sind in den theoretischen Arbeiten bei der Bestimmung der Teilchenbewegung größtenteils nicht berücksichtigt, da sie entweder vernachlässigbar klein sind wie die Kräfte durch die Fluidbeschleunigung, da sie symmetrisch wirken

und daher keinen Transport hervorrufen können oder da ihre Berechnung sehr schwierig wäre. Die durch die Teilchenrotation verursachten Auftriebskräfte (Saffman- und Magnuskraft) könnten aber einen größeren Einfluss auf der Partikelbewegung haben. Sie zeigen, dass die quantitative Vorhersage des Teilchentransports noch nicht abgeschlossen ist und durch Einbeziehung zusätzlicher Kräfte verfeinert werden kann.

In [Sch06] ist die Ursache des Ratscheneffekt gezeigt: Aufgrund ihrer Ausdehnung können die Mittelpunkte der Teilchen an den Porenwänden nicht den Strömungslinien folgen, und es kommt zu einer inhomogenen Teilchenverteilung in der Pore. Eine *anschauliche* Beschreibung des Effekts gibt es aber nicht. Man kann also nicht auf eine intuitiv verständliche Weise aus Partikelgröße und Porenorientierung auf die Netto-Transportrichtung oder auf ein Potential wie in der flashing ratchet schließen.

Schließlich kann es eine dem Driftratscheneffekt überlagerte zusätzliche Asymmetrie der Teilchenbewegung an den Porenöffnungen geben, die zur Verarmung der Membran an Teilchen führen könnte und die die technische Anwendung einer Ratsche für die Teilchenseparation deutlich erschweren oder ineffizient machen könnte.

4 Experimenteller Aufbau

4.1 Poröse Membranen

Eine Membran aus *makroporösem Silicium* mit asymmetrisch modulierten Poren ist der zentrale Bestandteil des experimentellen Aufbaus zur Messung des Ratscheneffekts.

Die Makroporen werden photoelektrochemisch geätzt bzw. „gewachsen“: In einem selbstorganisierten Prozess ätzt Flusssäure einen n-dotierten Silicium-Einkristall in $\langle 100 \rangle$ -Richtung, die Anordnung der Poren zueinander wird dabei durch eine lithographische Vorstrukturierung von Ätzkeimen definiert. Durch eine Veränderung des Photostroms wird der Porendurchmesser während des Wachstums moduliert. Der Herstellungsprozess ist ausführlich beschrieben in [Leh90, Leh93, Mül00, Leh02, Mat05].

Bei den verwendeten Membranen sind die Poren im Abstand von 6 μm in einem dreieckigen Gitter angeordnet, und die Membrandicken bzw. Porenlängen liegen im Bereich von 100 μm bis 160 μm . Die Membranen sind kreisförmig mit einem Durchmesser von 6 mm, sie enthalten also etwa 900 000 Poren. In Abb. 4.1 sind Querschnitte von gespaltenen Membranen mit typischen Porenformen gezeigt. Der Durchmesser der Poren in Abb. 4.1b ist dabei von 1,8 μm bis 4,0 μm moduliert, die Einheitszelle einer Ratschenmodulation ist 10 μm lang.

Makroporöses Silicium ist das einzige Materialsystem, in dem sich solch hochgradig parallele Arrays von exakt modulierten Poren im Mikrometerbereich mit einem hohen Aspektverhältnis und hoher Reproduzierbarkeit realisieren lassen. Es gibt Ansätze, ähn-

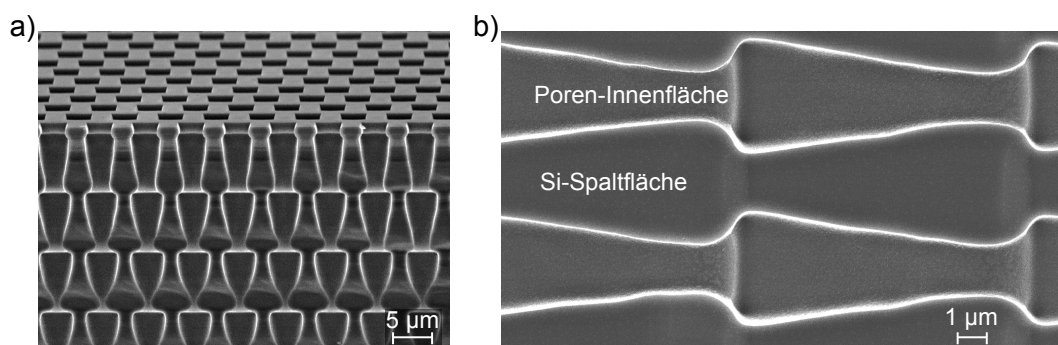


Abbildung 4.1: Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen von zwei gespaltenen Wafern aus makroporösem Silicium. a) Aufnahme aus der Vogelperspektive. b) Querschnitt durch zwei Ratschenporen.

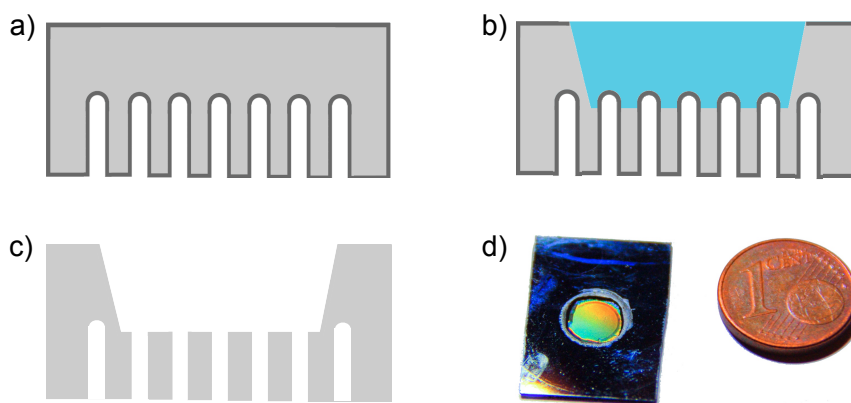


Abbildung 4.2: Membranherstellung: a) Thermische Oxidation des porösen Siliciums, b) Rückseitenöffnung: Freilegung der Porenböden durch anisotropes Ätzen in einer Kaliumhydroxydlösung, c) Auflösen des Oxids in Flusssäure, d) Fotografie der Membran.



Abbildung 4.3: Definition von Membranorientierung und Driftstrom: Teilchen, die in positive Richtung transportiert werden, erscheint die Pore als eine Reihe von Trichtern. Die Definition folgt [Ket00] und [Mat02].

liche Strukturen in porösem Aluminiumoxid [Los09] oder durch Trockenätzen von Silicium [Pha07] zu erzeugen. Eine vergleichbare Homogenität und Asymmetrie der Poren lässt sich so aber noch nicht erreichen.

Membranherstellung durch KOH-Ätzen

Die Porenböden werden durch nasschemisches Ätzen der Waferrückseite freigelegt. Der 500 μm dicke Wafer wird dazu so in eine Ätzzelle eingespannt, dass auf der Rückseite nur eine kreisförmige Fläche in der Größe der Membran Kontakt zu einer 25%igen Kaliumhydroxydlösung hat. Die Lösung ätzt das Silicium anisotrop bei 80°C oder 90°C und Ätzraten von 1,4 $\mu\text{m/s}$ bzw. 2,7 $\mu\text{m/s}$ bis die Poren erreicht sind (siehe Abb. 4.2). Um die Poren selbst vor der Lauge zu schützen, wird vor dem Ätzen eine etwa 100 nm dicke Siliciumdioxidschicht durch thermische Oxidation aufgewachsen. Die KOH-Lösung ätzt das Oxid mit deutlich geringerer Rate als das Silicium. So wird verhindert, dass die Lauge in die Poren läuft und das Silicium zwischen den Poren und damit die Membran auflöst. Das Oxid wird schließlich mit 5%iger Flusssäure entfernt.

Nach diesem Herstellungsprozess ist die fertige Membran seitlich von 500 μm dickem

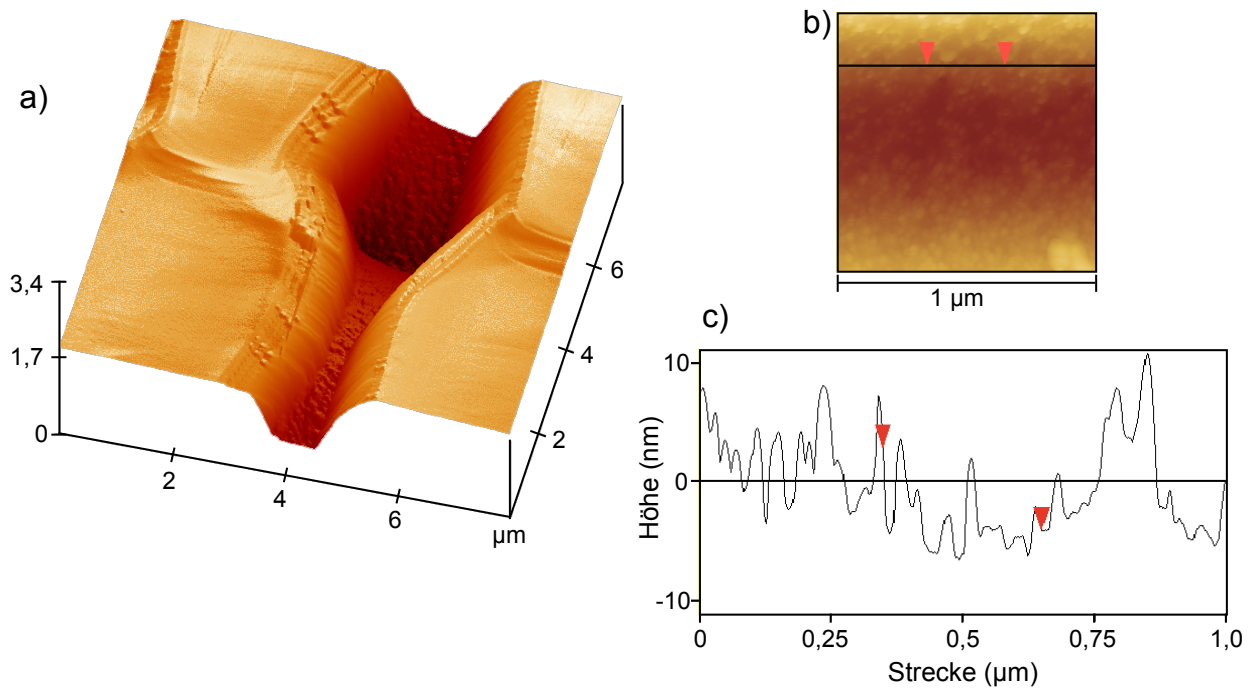


Abbildung 4.4: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Poren in gespaltenen Membranen: a) Aufnahme einer modulierten Pore, b) Aufnahme eines $1\mu\text{m}^2$ großen Bereichs einer geraden Pore, c) Höhenprofil im selben Bereich entlang der Porenwachstumsrichtung.

Silicium umgeben und mechanisch stabilisiert. Abbildung 4.3 zeigt die Orientierung der asymmetrischen Poren und definiert die Richtung der Driftströme und die Membranorientierung.

Porenoberfläche

Vor jeder Messreihe werden eventuelle organische Verunreinigungen der Membran mit dem „Standard-Clean 1“-Bad der Radio Corporation of America (RCA)-Reinigung [Ker70] nasschemisch entfernt. Dieser Schritt besteht aus einer 10minütigen Behandlung mit einer Lösung aus Ammoniumhydroxyd, Wasserstoffperoxid und demineralisiertem Wasser im Verhältnis 1:1:5 bei 80°C . Die Lösung hinterlässt auf der Porenoberfläche eine etwa 10 \AA dicke Schicht aus Siliciumdioxid, die hydrophil und negativ geladen ist [Ang00]. Sie ermöglicht ein problemloses Befüllen der Poren mit Wasser und verhindert die Anhaftung der ebenfalls (partiell) negativ geladenen carboxylierten Teilchen.

Die Oberfläche der Porenwände ist nicht atomar glatt, sondern weist Unebenheiten auf. Eine Oberflächenrauigkeit in Größenordnung der Teilchenradien könnte den Ratschenefekt beeinflussen, sie wurde deshalb mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) an gespaltenen Membranen untersucht. Zur Messung wurden Spitzen mit besonders großem Aspekt-

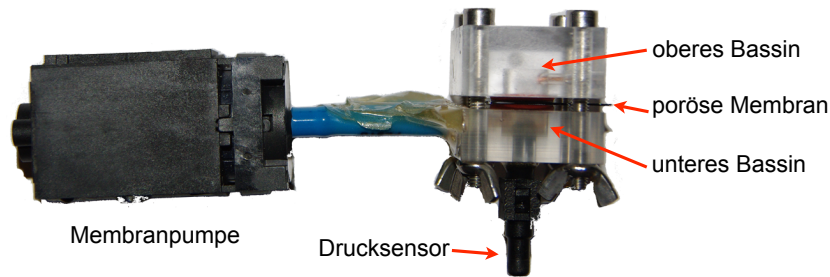


Abbildung 4.5: Messzelle zur Bestimmung des Driftratscheneffekts.

verhältnis (MikroMasch DP15/STING/AIBS) verwendet, die einen großen Bereich der Porenoberfläche erreichen können (siehe Abb. 4.4a). Vor den AFM-Messungen wurden die Proben ebenfalls thermisch oxidiert, die Oxidschicht wurde mit Flusssäure entfernt. In Abbildung 4.4b und c ist ein $1\text{ }\mu\text{m}$ langes Höhenprofil der Oberfläche einer geraden Pore in Wachstumsrichtung dargestellt. Der Höhenunterschied beträgt nicht mehr als 20 nm ; die Rauigkeit ist also klein im Vergleich zu Porenradius und Teilchengröße und daher vernachlässigbar. Die kraftmikroskopischen Messungen bestätigen damit die Ergebnisse der in [Mat02] gezeigten AFM-Messung.

4.2 Messung der Photolumineszenz

Der Aufbau zur Messung des Driftratscheneffekts ist im Wesentlichen identisch mit dem in [Mat02, Mat03] verwendeten. Die aus Polymethylmethacrylat (PMMA) gefertigte Messzelle ist in Abb. 4.5 gezeigt. Die poröse Membran trennt zwei jeweils $0,3\text{ ml}$ große Reservoirs und ist zwischen diesen und Dichtungsringe aus Silikon geklemmt. Zwei Bohrungen im oberen Bassin sorgen für den Druckaustausch; vor einer Messung wird die Zelle so befüllt, dass sich die Menisken der Luft-Wasser-Grenzflächen in diesen Bohrungen befinden und dort oszillieren.

In das untere Reservoir ist ein Differenzdrucksensor (Honeywell PC26 6GF6D) mit Epoxydharz eingeklebt. Der Sensor misst piezoelektrisch Drücke bis $100\,000\text{ Pa}$ mit einer Ansprechzeit von 1 ms und kann die anliegenden 40 Hz -Druckoszillationen gut zeitaufgelöst detektieren.

Als Druckoszillator wird eine ebenfalls ans untere Bassin angeschlossene linear angetriebene Schwingmembranpumpe verwendet (ASF Thomas SMF 4 12V mit entfernten Rückschlagventilen). Bei diesem Pumpprinzip wird durch das Magnetfeld einer mit einer elektrischen Wechselspannung beaufschlagten Spule eine Kraft auf eine magnetische Antriebsachse ausgeübt und über eine Membran an die Flüssigkeit im unteren Bassin übertragen. Der dort erzeugte Druck ist proportional zu dem das Magnetfeld erzeugenden elektrischen Strom. Die Frequenz der Druckmodulation lässt sich entsprechend über die Frequenz des Stroms steuern. Die Pumpe hat ein maximales Hubvolumen von $7,5\text{ }\mu\text{l}$, das

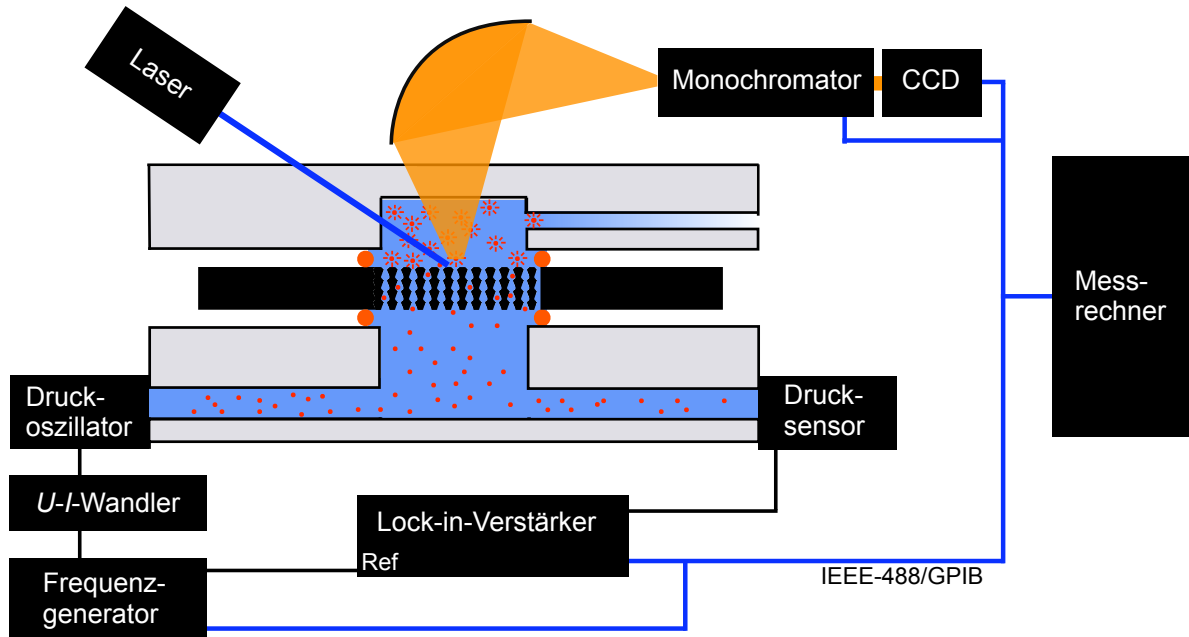


Abbildung 4.6: Experimenteller Aufbau zur Messung des Teilchentransports.

deutlich größer als das Membranvolumen von $0,6 \mu\text{l}$ und daher groß genug ist. Das Funktionsprinzip der Pumpe erlaubt eine separate Einstellung von Druck und Frequenz und die Ansteuerung mit verschiedenen Druckverläufen. Sie arbeitet im Bereich von $0,1 \text{ Hz}$ bis 400 Hz und kann Drücke von maximal $\pm 60\,000 \text{ Pa}$ erzeugen.

Der gesamte Aufbau zur Messung des Teilchentransports ist in Abb. 4.6 schematisch dargestellt. Das Druckprofil (siehe Abb. 5.18 auf S. 68) wird am Messrechner erstellt, von einem Frequenzgenerator (Agilent 33120A) erzeugt und an einen Operationsverstärker übergeben, der an die Schwingmembranpumpe angeschlossen ist. Der Operationsverstärker wirkt als Transkonduktanzverstärker, wandelt also das Spannungssignal des Frequenzgenerators in ein proportionales Stromsignal um, aus dem im Druckoszillator eine proportionale Kraft bzw. der Druck im unteren Reservoir erzeugt wird.

Der Druckverlauf im unteren Bassin wird vom Drucksensor gemessen und kann direkt an einem digitalen Oszilloskop angezeigt werden. Ein mittleres Drucksignal wird von einem Lock-in-Verstärker (Stanford Research Systems SR830) ermittelt, der dazu mit einem Referenzsignal des Funktionsgenerators mit der Frequenz der Druckmodulation getriggert wird.

Zur Messung des Teilchentransports wird die Anzahl von fluoreszierenden Partikeln im oberen Bassin über die Intensität ihrer Photolumineszenz (PL) bestimmt. Die Teilchen werden dazu durch monochromatisches Licht angeregt, das über einen Spiegel auf einen kleinen Bereich des oberen Reservoirs gelenkt wird. Für fast alle Messungen wurde als Lichtquelle ein diodengepumpter Festkörperlaser (LG Laser Technologies KBL473,

25 mW Lichtleistung) mit einer Emissionswellenlänge von 473 nm verwendet, er zeichnet sich gegenüber dem in [Mat02] benutzten Argon-Ionen-Laser ($\lambda = 488$ nm) durch eine einfachere und schnellere Bedienung aus. Die Leistungsstabilität des Festkörperlasers von 2% begrenzt die Auflösung der Intensitätsmessung.

Das PL-Signal der angeregten Teilchen wird über ein Spiegelsystem aufgefangen und auf den Eintrittsspalt eines Gittermonochromators (Spex 270M) fokussiert. Vor dem Spalt befindet sich ein Tiefpass-Farbfiler, der das PL-Signal passieren lässt und das sehr viel intensivere an der Membranoberfläche reflektierte Anregungslicht absorbiert. Im Monochromator wird das PL-Licht auf eine CCD-Kamera gelenkt und dort wellenlängen- und intensitätsaufgelöst detektiert (Jobin Yvon Symphony 1024 x 256 Thermoelectric Open Electrode CCD Detector, gekühlt auf -70°C).

Im ursprünglichen Experiment wurde das PL-Signal am Monochromator-Ausgang von einem Photomultiplier (Hamamatsu R928) statt von einer CCD-Kamera aufgenommen. Der Photomultiplier hat gegenüber der CCD-Kamera den Vorteil einer deutlich genaueren Zeitauflösung, d. h. die Veränderung der PL-Intensität innerhalb einer Druckmodulation von 25 ms kann beobachtet werden. (Außerdem ist eine Rauschunterdrückung möglich, indem das Anregungslicht mittels eines Choppers zerhackt wird und das PL-Signal mit einem mit der Zerhackerfrequenz getriggerten Lock-in-Verstärker detektiert wird.) Die Messung per CCD-Kamera begrenzt die Zeitauflösung zwar auf etwa 2 s, ermöglicht aber die gleichzeitige Detektion von verschiedenen Teilchensorten mit unterschiedlichen Emissionswellenlängen.

4.2.1 Teilchen

Die verwendeten Teilchen sind Polystyrolkugeln („TransFluoSpheres“) der Firma Invitrogen/Molecular Probes. Verwendet wurden Partikel mit den Durchmessern $0,1\text{ }\mu\text{m}$, $0,3\text{ }\mu\text{m}$, $0,5\text{ }\mu\text{m}$ und $0,6\text{ }\mu\text{m}$. Der Variationskoeffizient der Durchmesser beträgt höchstens 5%.

Die Teilchen sind mit herstellerspezifischen fluoreszenten Farbstoffen markiert. Dabei werden mehrere verschiedene Farbstoffmoleküle pro Partikelsorte verwendet, welche die Anregungsenergien aneinander weiterreichen und so sehr große Stokesverschiebungen ermöglichen.

Die Peakwellenlängen für Anregung und Emission liegen jeweils bei (505/515) nm, (488/605) nm und (488/685) nm, ein Spektrum ist in Abbildung 5.9 auf Seite 59 gezeigt. Ein Ausbleichen der Farbstoffe über den Zeitraum einer Messung konnte nicht beobachtet werden.

Die Teilchen werden als 2%ige Suspension in Wasser und 2 mM Natriumazid bereitgestellt. Ihre hohe Fluoreszenzintensität äquivalent zu $2,0 \cdot 10^6$ Fluoresceinmolekülen für ein $0,5\text{ }\mu\text{m}$ -Teilchen erlaubt eine weitere starke Verdünnung ohne Beeinträchtigung der Photolumineszenzdetektion. Um Teilchen-Teilchen-Interaktionen auszuschliessen, werden sie weiter in einem Verhältnis von 1 : 500 mit Reinstwasser (Millipore Milli-RX 75) gemischt.

Durchschnittlich befinden sich dann in einer Pore etwa 50 Teilchen mit einem Durchmesser von 100 nm bzw. 0,4 Teilchen mit einem Durchmesser von 500 nm.

Die Polystyrolkugeln sind mit einer einige Ångstrom dicken Schicht aus Carboxylgruppen terminiert. Dadurch ist die Oberfläche hydrophil und elektrisch geladen, eine Anhaftung der Partikel an den Porenwänden oder untereinander wird verhindert. Die Oberflächenladungsdichte liegt im Bereich von 0,1 mEq/g bis 2,0 mEq/g und verursacht elektrostatische und elektrokinetische Kräfte, die die Teilchenbewegung beeinflussen können. Diese Effekte sind in Kapitel 6 beschrieben.

Die Massendichte der Teilchen beträgt 1,05 kg/l, unterscheidet sich also nur um 5% von der Dichte des Wassers und führt zu einer vernachlässigbaren Sedimentation (vgl. S. 26).

5 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zuerst die ursprünglichen Experimente zum Driftratscheneffekt und ihre ursprüngliche Interpretation beschrieben. Es wird gezeigt, welche dieser Experimente sich reproduzieren lassen und welche Messungen nicht wiederholbar sind.

Versuche, in denen die Bewegungen unterschiedlich großer Teilchensorten simultan gemessen werden, führen zu dem Ergebnis, dass die beobachtete Teilchenbewegung nicht durch einen Ratscheneffekt erklärt werden kann.

Eine quantitative Messung des Partikeltransports und eine Bestimmung der bewegten Wassermenge führen zu einer neuen Interpretation, die die beobachtete Bewegung durch eine konvektive Vermischung der Teilchen erklärt.

5.1 Ursprüngliche Experimente und ursprüngliche Interpretation

Das Ergebnis einer typischen Photolumineszenzmessung aus der ursprünglichen Arbeit wird in Abbildung 5.1 dargestellt. Aufgetragen ist die in einem Teilbereich des oberen Bassins gemessene Intensität der Photolumineszenz in Abhängigkeit von der Zeit. Die grau unterlegten Zeitabschnitte markieren die An-Phasen der Druckoszillation im unteren Bassin. In diesen Bereichen wird der Druck im unteren Bassin mit einer Frequenz von 40 Hz und einem Druck von 2000 Pa moduliert. In [Mat03] wird dieser Druck als „r.m.s.“-Druck (root mean square, quadratischer Mittelwert) bezeichnet. Um eine leichte Vergleichbarkeit der neuen Ergebnisse mit denen der ursprünglichen Arbeiten zu ermöglichen, wird der Druck auf die gleiche Weise wie in [Mat02, Mat03] gemittelt, im folgenden aber als R-Druck bezeichnet. Der genaue Verlauf des Druckprofils und die verschiedenen Möglichkeiten der Mittelwertbildung sind ab S. 66 beschrieben. Die weiß unterlegten Zeitabschnitte bezeichnen die Aus-Phasen, in denen keine Druckmodulation stattfindet. Je eine An- und Aus-Phase bilden eine Oszillationsperiode. In der Abbildung ist die PL von 0,32 μm großen Teilchen gezeigt. Vor der Messung wurde das obere Reservoir mit Reinstwasser gespült, um dort die Teilchenkonzentration zu verringern und die Empfindlichkeit der Messung zu erhöhen.

Die PL-Intensität wurde per Photomultiplier in beliebigen Einheiten gemessen, also nicht quantitativ einer Teilchenzahl zugeordnet.

Der PL-Verlauf zeigt die typischen Charakteristika einer Intensitätszunahme während der An-Phasen der Oszillation, einer Intensitätsabnahme während der Aus-Phasen und

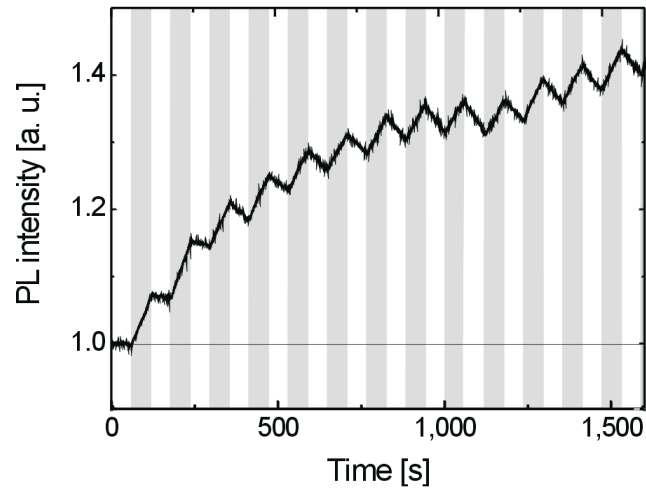


Abbildung 5.1: Photolumineszenz-Intensität als Funktion der Zeit. Gemessen ist die PL von $0,32\ \mu\text{m}$ großen Teilchen im oberen Bassin. Die Druckoszillationen von $2000\ \text{Pa}$ und $40\ \text{Hz}$ wurden alle $60\ \text{s}$ an- und ausgeschaltet; die An-Phasen sind grau unterlegt (Abbildung: S. Matthias).

einer Sättigung der Netto-Intensitätszunahme innerhalb einer Oszillationsperiode mit zunehmender Zeit.

Diese Eigenschaften wurden *ursprünglich* auf diese Weise interpretiert [Mat02, Mat03]:

- Die PL-Zunahme in An-Phasen wurde als Transport von Teilchen aus der Membran in das obere Bassin durch den *Ratscheneffekt* gedeutet.
- Die Abnahme der Intensität in den Aus-Phasen sei durch eine *Rückdiffusion* der Teilchen in die Membran verursacht. Während der An-Phasen entstände an der Membranoberfläche ein Bereich hoher Teilchenkonzentration, die in den Aus-Phasen eine Diffusionsbewegung in die verarmte Membran in Richtung einer Gleichgewichts-Teilchenverteilung verursachte.
- Die Sättigung des PL-Verlaufs, d. h. das konstante Verhältnis von PL-Zunahme zu PL-Abnahme in zwei aufeinanderfolgenden Phasen, wurde durch eine mit der Anzahl der Oszillationsperioden zunehmende Rückdiffusion erklärt. Die Netto-PL-Zunahme wäre demnach limitiert durch die im Vergleich zum Ratscheneffekt langsame Diffusion von Teilchen aus dem unteren Reservoir in die Membran.

Zusätzliche Messungen (siehe Abb. 5.2) unterstützen scheinbar diese ursprüngliche Interpretation, da sie eine Abhängigkeit der Photolumineszenz von Asymmetrie und Orientierung der Poren zu zeigen scheinen:

- Bei einer Messung mit umgedrehter Membran wurde unter sonst identischen Bedingungen keine Zunahme der Photolumineszenz beobachtet. Die stattdessen gemessene langsamere PL-Abnahme (U_{reversed} in Abb. 5.2a) wurde interpretiert durch

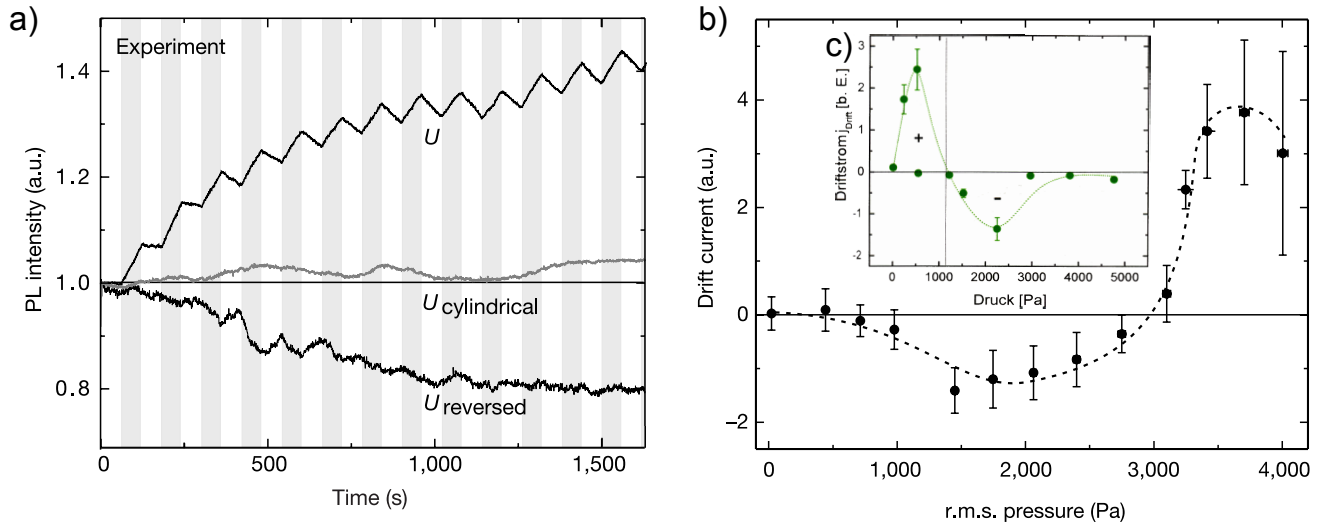


Abbildung 5.2: a) PL-Intensität von 0,32 µm großen Partikeln in Abhängigkeit von der Zeit bei 60 s dauernden 40 Hz-Druckmodulationen von 2000 Pa. Verglichen sind die PL-Entwicklungen für Messungen mit jeweils entgegengesetzter Orientierung einer asymmetrischen Membran und mit einer Membran mit zylindrischen Poren (Abb. aus [Mat03]). b) Driftstrom von 0,1 µm-Partikeln als Funktion des Drucks (Abb. aus [Mat03]). c) Driftstrom von 0,3 µm-Partikeln in Abhängigkeit des Drucks aus [Mat02].

die Bewegung von Teilchen aus dem oberen Bassin in die Membran. Es käme zu einer Verarmung der Membran an Teilchen durch den Transport von Partikeln aus der Membran in das untere Reservoir aufgrund des Ratscheneffekts. Dieser Konzentrationsunterschied führe dann zu diffusivem Transport vom oberen Bassin in die Poren.

- Bei der Messung mit einer Membran aus geraden Poren wurde keine langfristige PL-Veränderung und damit kein Partikeltransport beobachtet (vgl. $U_{\text{cylindrical}}$).
- Die Ergebnisse von Messungen mit variierten Drücken wurden als die in [Ket00] vorhergesagte Transportumkehr oder *Driftumkehr* gedeutet, also als eine Änderung der Netto-Transportrichtung (des *Driftstroms*) der Teilchen in Abhängigkeit vom Druck. Vorausgesagt wurde eine Umkehr des Transports von negativer zu positiver Richtung mit zunehmendem Druck und zunehmender Teilchengröße [Ket00]. Abbildung 5.2b aus [Mat03] zeigt die Umkehr von negativer zu positiver Transportrichtung 100 nm großer Teilchen mit zunehmendem Druck bei 3000 Pa. Abbildung 5.2c aus [Mat02] zeigt den Wechsel von positiver zu negativer Richtung für 300 nm-Teilchen bei 1000 Pa.

Die Abhängigkeit des Teilchentransports von der Teilchengröße konnte nicht untersucht werden, da Teilchensorten mit entsprechenden Farbstoffen noch nicht zur Verfügung

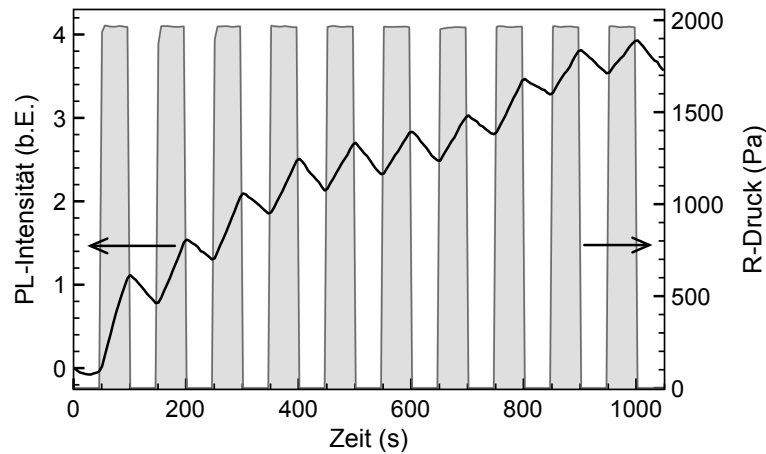


Abbildung 5.3: Per CCD-Kamera aufgenommen Photolumineszenz von 100 nm Teilchen und der Mittelwert des Drucks in Abhängigkeit von der Zeit. Die Druckmodulationen werden alle 50 s an- und ausgeschaltet.

standen. Außerdem zeigten die Experimente keine gute Reproduzierbarkeit, d. h. es konnte nicht in jedem Experiment – bei unveränderten Parametern – der gleiche PL-Verlauf gemessen werden; die Bestimmung der Driftumkehr war nur mit einer großen Messunsicherheit möglich.

5.2 Reproduzierbarkeit

Anfänglich war die Aufgabe dieser Arbeit die Wiederholung und Erweiterung der Experimente. Die Ziele waren dabei eine Verbesserung der Reproduzierbarkeit, eine quantitative Messung des Driftstroms und die Bestimmung der Driftumkehr für mehrere verschiedene Teilchengrößen. Schließlich sollten die Driftströme mehrerer verschieden großer Teilchen mit dem Ziel der Demonstration der Separation der Partikel gleichzeitig bestimmt werden.

Erster Schritt ist also die Wiederholung der ursprünglichen Photolumineszenzmessungen.

5.2.1 Reproduzierbarkeit der wesentlichen Merkmale des PL-Verlaufs

Die grundsätzlichen Eigenschaften des zeitlichen Verlaufs können gut reproduziert werden. In den An-Phasen der Druckoszillation nimmt die im oberen Bassin gemessene Photolumineszenz zu; in den Aus-Phasen nimmt sie mit geringerer Steigung ab. Eine typische Messung ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Aufgetragen sind die jetzt per CCD-Kamera gemessene Photolumineszenz-Intensität und der gemittelte Druck (R-Druck, siehe auch S. 66 ff.) in Abhängigkeit von der Zeit. Die Länge einer Oszillationsperiode beträgt 100 s. Es sind keine wesentlichen Unterschiede zu dem in Abbildung 5.1 gezeigten Verlauf zu erkennen.

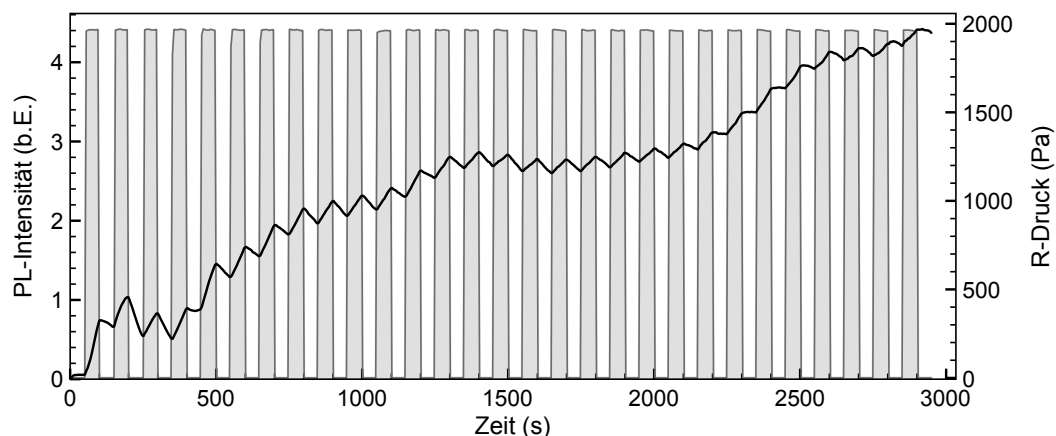


Abbildung 5.4: Über 3000 s und 29 Oszillationsperioden gemessene Photolumineszenz von 100 nm großen Partikeln.

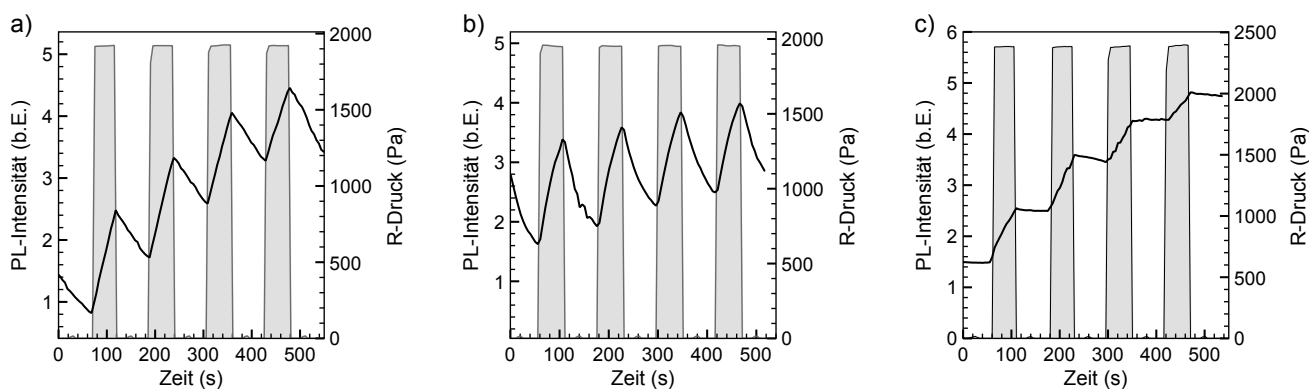


Abbildung 5.5: Unterschiedliche Photolumineszenz-Verläufe. a) Gerader Verlauf Zu- und Abnahme der PL-Intensität, b) Gekrümmter PL-Verlauf, c) Geringer PL-Abfall in den Ausphasen.

Eine Sättigung des über eine Modulationsperiode gemittelten Driftstroms lässt sich nicht immer beobachten. In Abbildung 5.4 wird gezeigt, dass es bei längeren Messungen über viele Perioden Schwankungen der Netto-Photolumineszenz gibt.

Ebenfalls nicht für alle Messungen konstant sind das Verhältnis von PL-Zu- und -Abnahme während der An- und Aus-Phasen einer Oszillationsperiode und die ‚Feinstruktur‘ des PL-Verlaufs, also die Krümmung der Zu- bzw. Abnahme in einer Periode. Verschiedene unterschiedliche Verläufe sind in Abbildung 5.5 dargestellt.

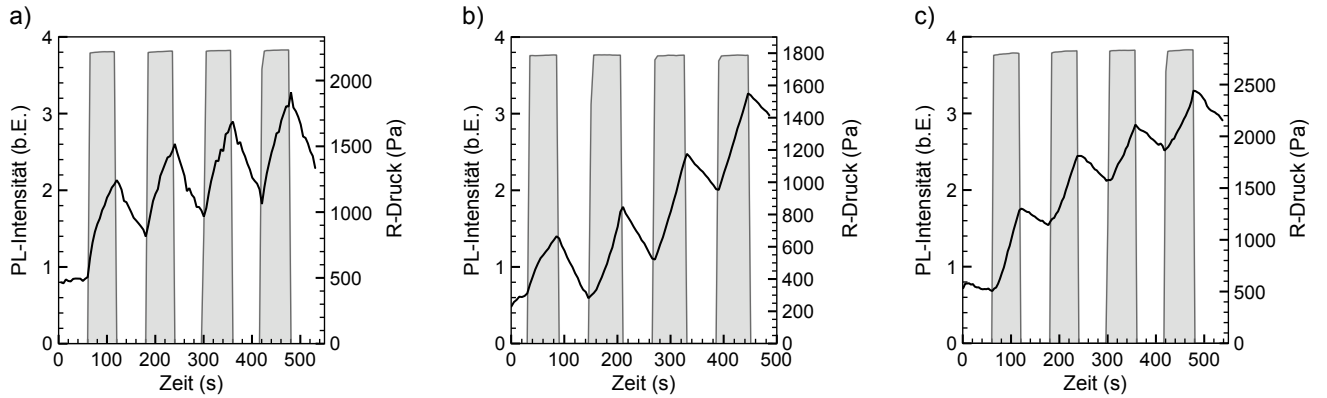


Abbildung 5.6: Vergleich der PL von 100 nm-Teilchen bei unterschiedlicher Porenform und -orientierung. a) Asymmetrisch modulierte Membran mit negativer Orientierung, b) PL-Verlauf für eine positiv orientierte Membran mit derselben Porenform, c) Messung für eine Membran mit geraden Poren.

5.2.2 Reproduzierbarkeit: Membranumkehr, gerade Poren und Driftumkehr

Abbildung 5.6a zeigt die PL von 100 nm großen Teilchen für die Messung mit einer asymmetrischen Membran, die mit negativer Orientierung in die Messzelle eingespannt ist. Abbildung 5.6b zeigt zum Vergleich eine Messung mit einer positiv orientierten Membran mit demselben Porendesign; und in Abbildung 5.6c ist eine Messung mit einer Membran mit geraden zylindrischen Poren dargestellt.

Alle PL-Verläufe weisen dieselben Merkmale einer Intensitätszunahme während der An-Phasen und einer Abnahme während der Aus-Phasen auf. Die in [Mat03] und Abbildung 5.2 gezeigten Verläufe mit einer kontinuierlichen PL-Abnahme für positiv orientierte asymmetrische Membranen und mit einer konstanten Intensität für gerade Poren können nicht reproduziert werden!

Die verwendeten Membranen mit Ratschenporen zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit vom angelegten Druck wie Membranen mit geraden Poren. Um die Poren zu vergleichen, wurde der hydraulische Äquivalenzradius a_{hyd} der modulierten Poren mit Gleichung (3.14) durch Integration des Porenradius über eine Ratscheneinheit bestimmt. Der Radius $a(x)$ wurde dabei durch zwei Strecken genähert (siehe Abb. 5.7a). Die Poren haben einen Äquivalenzradius von $1,25 \mu\text{m}$, Wasser durchströmt sie also mit der gleichen Rate wie eine zylindrische Pore mit diesem Radius. Die geraden Poren haben einen Radius von $1,1 \mu\text{m}$ (siehe Abb. 5.7b); die quadratisch vom Porenradius abhängenden mittleren Flussgeschwindigkeiten U der verschiedenen Poren liegen also bei gleichem Druck in derselben Größenordnung (beide Poren sind $160 \mu\text{m}$ lang).

Auch die Messung der Driftumkehr ist nicht reproduzierbar. Die PL-Intensität zeigt immer das gleiche Verhalten einer Zu- bzw. Abnahme in den An- bzw. Aus-Phasen, un-

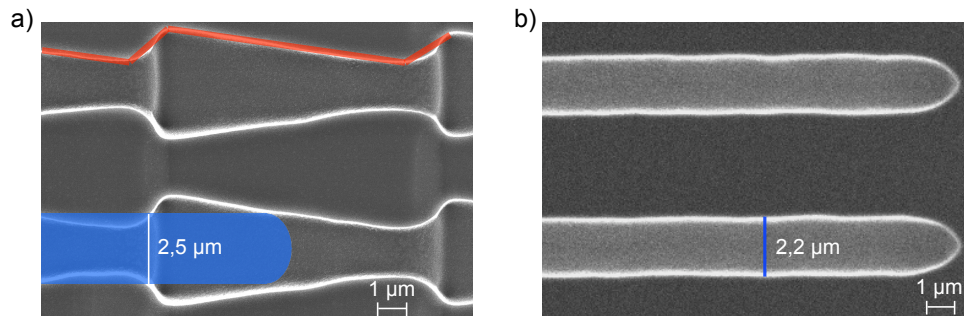


Abbildung 5.7: REM-Aufnahmen gespaltener Membranen. Die Porenformen entsprechen denen der Membranen, die für die in Abb. 5.6 gezeigten Messungen verwendet wurden. a) Asymmetrische Poren. Die roten Strecken zeigen die Näherung der Porenform, mit welcher der hydraulische Äquivalentdurchmesser (blau) bestimmt wurde. b) Gerade Poren, aufgenommen vor der KOH-Rückseitenöffnung.

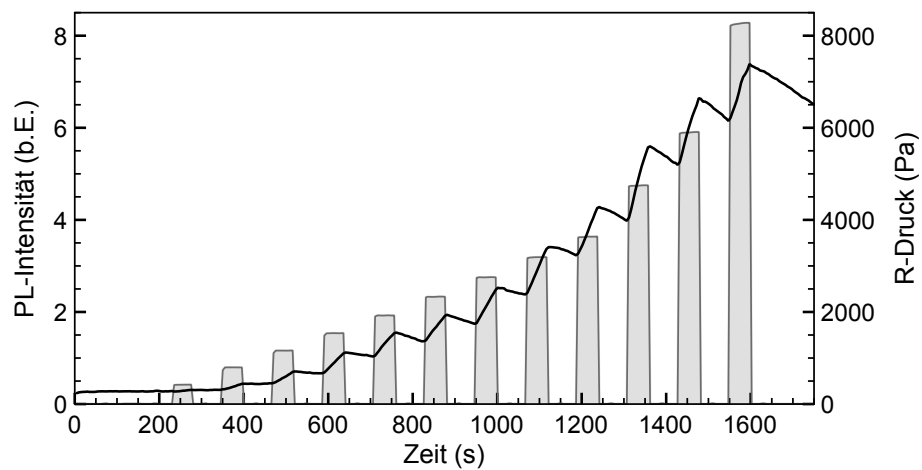


Abbildung 5.8: Photolumineszenz 100 nm großer Teilchen bei verschiedenen Drücken. Gemessen wurde mit einer negativ orientierten asymmetrischen Membran.

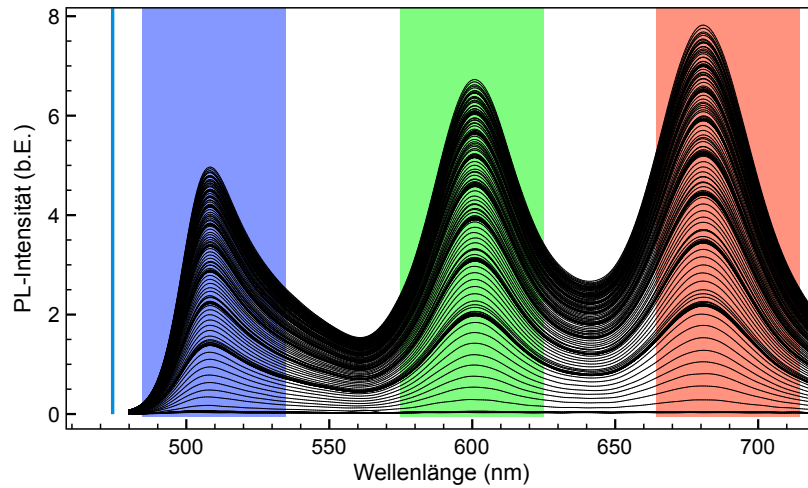


Abbildung 5.9: PL-Spektren einer Messung mit drei Sorten von Teilchen unterschiedlicher Größe und Emissionswellenlänge. Die blaue Linie markiert die anregende Wellenlänge von 473 nm. Die Spektren werden über die farbig markierten Wellenlängenbereiche zur Bestimmung der PL-Intensität integriert. Die Bereiche geringer Spektrendichte entsprechen der starken PL-Zunahme während der An-Phasen der Druckoszillation, die Bereiche hoher Dichte zeigen die langsame PL-Abnahme während der Aus-Phasen. In der Darstellung ist von allen Spektren ein Untergrund in Form des Spektrums zur Zeit $t = 0$ s abgezogen.

abhängig vom angelegten Druck (siehe Abb. 5.8). Es ist nur zu beobachten, dass der Intensitätsanstieg einer An-Phase mit dem Druck zunimmt.

5.3 Messungen mit unterschiedlich großen Teilchen

Für den Teilchentransport durch den Ratscheneffekt wird eine starke Abhängigkeit von der Partikelgröße vorausgesagt. Die simultane Messung verschieden großer Teilchen soll daher Aufschluss geben über den Ursprung der Intensitätsänderung bzw. über den Drift-ratscheneffekt.

Bei der gleichzeitigen Messung werden verschiedene Teilchensorten verwendet, die je nach Größe mit einem anderen fluoreszierenden Farbstoff markiert sind. Mittels Spektrometer und CCD-Kamera ist eine frequenz aufgelöste Detektion möglich. In Abbildung 5.9 sind die Spektren einer typischen Messung mit drei verschiedenen Partikelsorten gezeigt; die verschiedenen Spektren entsprechen der zeitlichen Entwicklung der Photolumineszenz. Zur Bestimmung der PL-Intensität wird jeweils über die farbig markierten Wellenlängenbereiche integriert. Durch diese einfache Integration kann zwar – im Gegensatz zu einem Fit an die Kurvenform – ein Fehler durch ein Übersprechen der einzelnen Teilchenspektren nicht ausgeschlossen werden, die Teilchensorten lassen sich aber eindeutig unterscheiden.

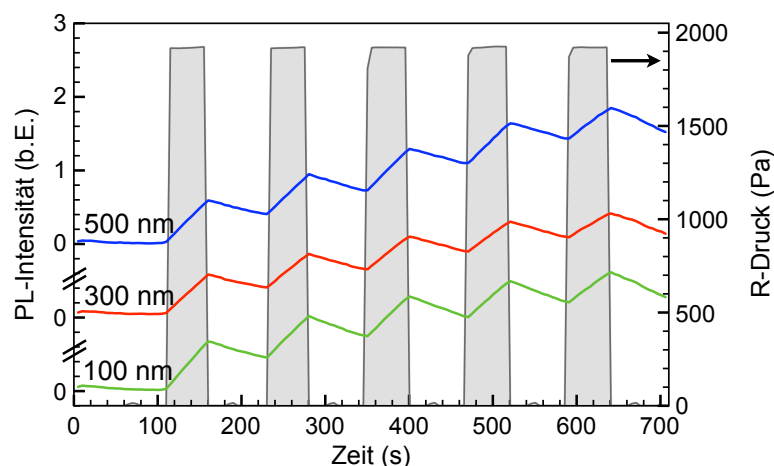


Abbildung 5.10: PL-Entwicklung von Teilchen der Durchmesser 100 nm, 300 nm und 500 nm. Gemessen wurde mit einer asymmetrischen Membran.

Ein typischer PL-Verlauf für eine Messung mit Partikeln mit den Durchmessern 100 nm, 300 nm und 500 nm ist in Abbildung 5.10 gezeigt. Es ist keine Abhängigkeit der PL-Verläufe von der Partikelgröße zu erkennen.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Experimente mit unterschiedlichen Membranen und Drücken wurden auch mit gleichzeitiger Detektion verschieden großer Teilchen durchgeführt; sie sind in Abbildung 5.11 zusammengefasst. Wie bei allen Messungen ist auch hier immer ein PL-Anstieg in den An-Phasen und eine Abnahme in den Aus-Phasen zu sehen – unabhängig von der Stärke der Druckmodulation, von Orientierung und Asymmetrie der Membran und unabhängig von der Teilchengröße. Auch für deutlich kleinere Poren mit einem hydraulischen Äquivalentradius von nur 420 nm ändert sich dieses Verhalten nicht (siehe Abb. 5.11d, benutzt wurde eine Membran mit etwa 7 000 000 asymmetrisch modulierten Poren, die in einem quadratischen Gitter mit 2 μm Porenabstand angeordnet sind).

Die wesentlichen Merkmale des PL-Verlaufs ändern sich auch nicht bei einer Variation der Oszillationsfrequenz. In Abbildung 5.12 ist die Photolumineszenz für Frequenzen von 0,1 Hz und 40 Hz gezeigt. Die niedrige Frequenz ist hier kleiner als die Aufnahmefrequenz der CCD-Kamera, so dass die einzelnen Hübe zeitlich aufgelöst werden können.

Um herauszufinden, bis zu welcher minimalen Teilchengröße die Evolution der PL-Intensität dem typischen Muster von Ab- und Zunahme folgt, wurde eine Messung mit Farbstoffmolekülen durchgeführt. Verwendet wurde der fluoreszierende Farbstoff Alexa 488, die Emissionswellenlänge beträgt 519 nm. Die Farbstoffmoleküle haben einen Durchmesser von etwa 1 nm. Der Intensitätsverlauf der PL der Moleküle unterscheidet sich nicht von dem der größeren Teilchen (siehe Abb. 5.13).

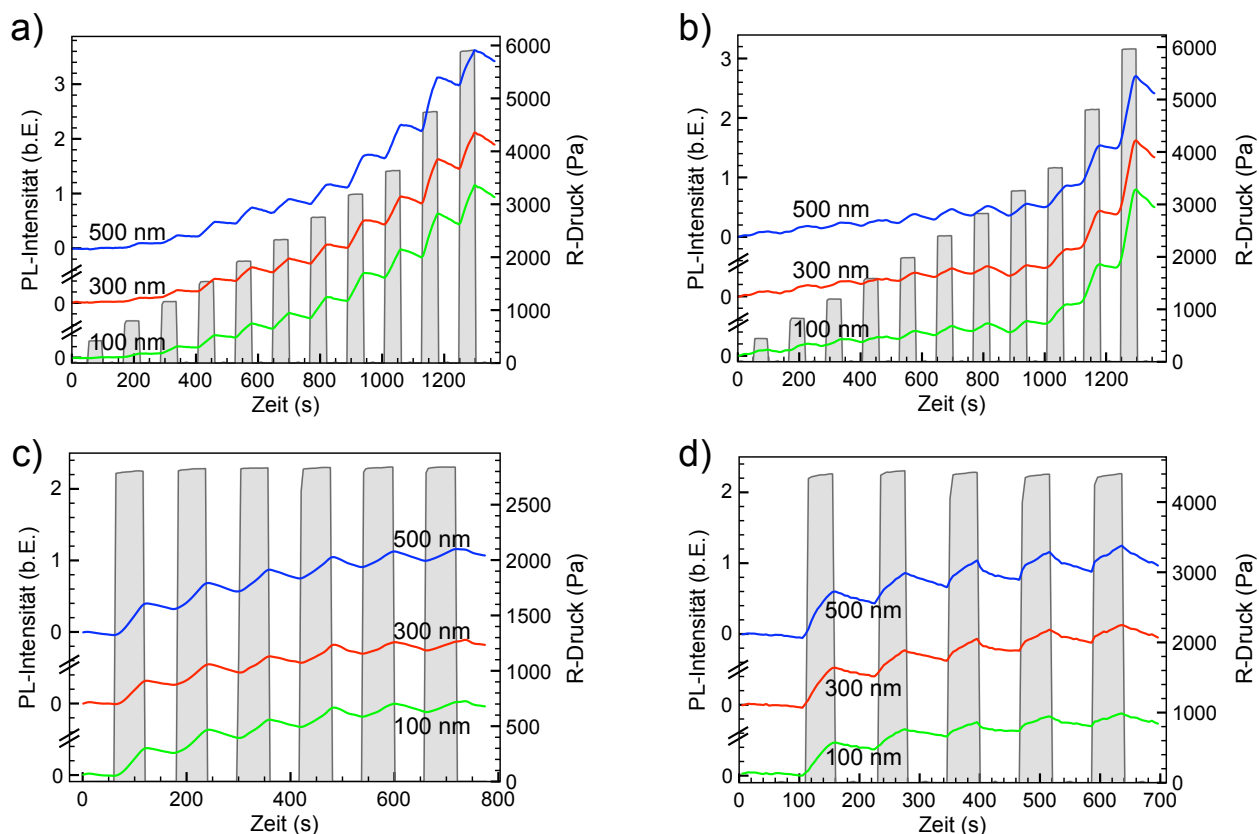


Abbildung 5.11: Gleichzeitig gemessene PL-Entwicklung für 100 nm, 300 nm und 500 nm große Teilchen für verschiedene Membrantypen: a) Druckabhängige Messung für eine symmetrische Membran in negativer Orientierung, b) Messung an derselben Membran mit positiver Orientierung, c) Membran mit zylindrischen Poren, d) Membran mit asymmetrischen Poren mit einem hydraulischen Äquivalentradius von 420 nm.

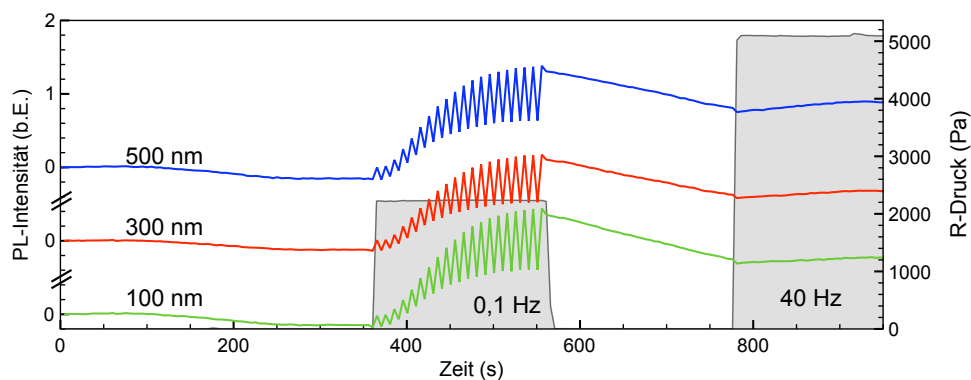


Abbildung 5.12: Messung an einer asymmetrischen Membran mit 2 μm Porenabstand und 420 nm Äquivalentradius. Die Druckmodulation beträgt 0,1 Hz und 40 Hz. Bei der niedrigen Frequenz werden einzelne Druckoszillationen zeitlich aufgelöst.

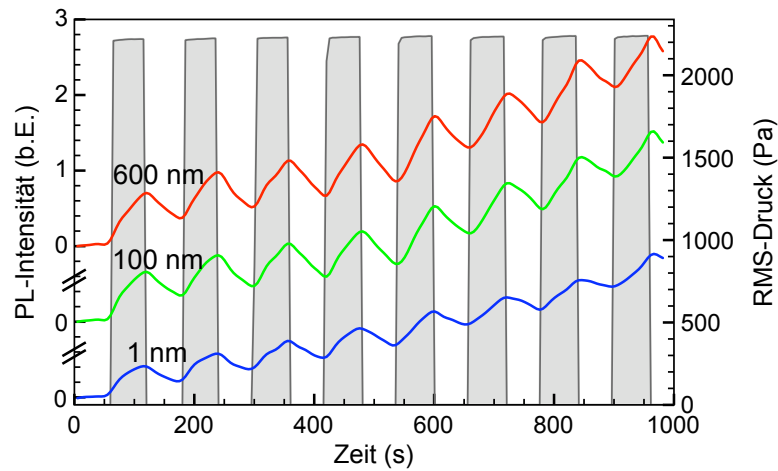


Abbildung 5.13: Vergleich von 600 nm, 100 nm und 1 nm (Alexa 488 Farbstoffmoleküle) großen Teilchen. Gemessen wurde mit einer asymmetrischen Membran.

Zusammenfassung und Interpretation

Die bisher gezeigten experimentellen Ergebnisse zeigen in guter Reproduzierbarkeit immer einen Anstieg der Photolumineszenz im oberen Bassin während der An-Phasen der Druckoszillation und eine im Verhältnis zu diesem Anstieg etwas schwächere Abnahme während der Aus-Phasen. Dieses Verhalten ist unabhängig von den Parametern Oszillationsstärke, Oszillationsfrequenz, Porenasymmetrie und -form, Membranorientierung und Teilchengröße. Insbesondere können die in [Mat02, Mat03] gezeigten Ergebnisse einer Driftumkehr und der PL-Abhängigkeit von der Porenform und -orientierung nicht bestätigt werden.

Der Ratscheneffekt hängt per Definition zwingend von der Asymmetrie und der Orientierung der Poren ab. Die PL-Zunahme während der Druckoszillation kann deshalb nicht als Ratscheneffekt interpretiert werden.

Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass die Diffusion keinen Einfluss auf die Teilchenbewegung bzw. auf die Intensitätsänderung hat. Da im Experiment die dimensionslose Konzentration c der Teilchensorten gleich ist, kann man nach dem Fick'schen Gesetz (Gl. (3.32)) und der Einstein-Beziehung (Gl. (3.38)) eine invers proportionale Abhängigkeit des diffusiven Teilchenflusses vom Partikelradius erwarten. Da aber über einen Teilchengrößenbereich von 1 nm bis 600 nm keine Abhängigkeit zu beobachten ist, kann ein Einfluss von Diffusion auf den PL-Verlauf ausgeschlossen werden.

In den nächsten Abschnitten dieses Kapitels sind Experimente beschrieben, die eine neue Erklärung des PL-Verlaufs ermöglichen.

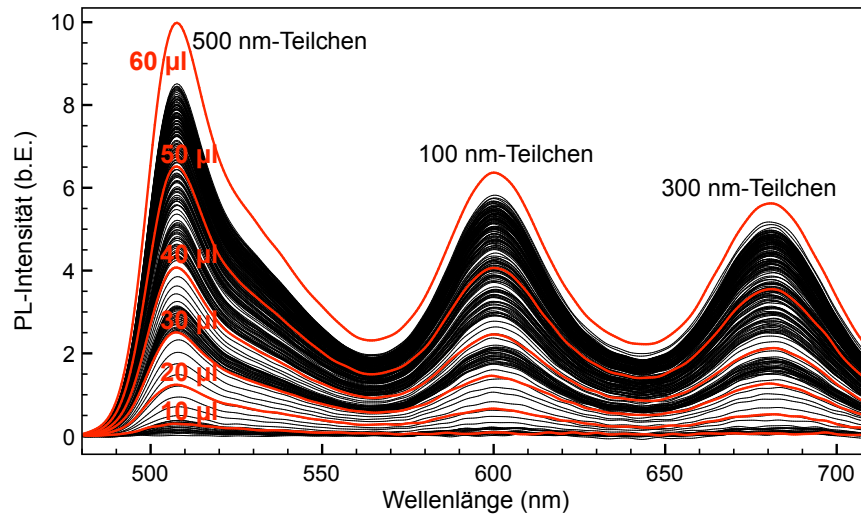


Abbildung 5.14: Vergleich der Intensitätszunahme durch eine injizierte Teilchenlösung (rote Spektren) mit der Zunahme durch Druckoszillationen (schwarze Spektren). Die Spektren entsprechen dem in Abbildung 5.11c gezeigten PL-Verlauf, die Intensitätszunahme wird also durch Druckmodulation von 2800 Pa in sechs An-Phasen von insgesamt 6 min Dauer verursacht.

5.4 Bestimmung der Teilchenanzahl

Ein erster Schritt zur Bestimmung der Ursache der PL-Intensitätsänderung ist ihre Zuordnung zu einer absoluten Teilchenmenge. Für den Driftratscheneffekt würde die Intensitätszunahme maximal der Anzahl der Teilchen in der Membran entsprechen. Eine stärkere Zunahme muss eine andere Ursache haben.

Die Messzelle wird dazu – wie vor jeder Messung – mit einer Teilchenlösung homogen befüllt, und das obere Bassin wird mit Wasser gespült. Mittels einer Kanüle werden durch die Silikondichtung genau bestimmte Volumina derselben Lösung in das untere Reservoir injiziert. Dies führt unmittelbar zu einer entsprechenden Teilchenzahlerhöhung im oberen Reservoir direkt oberhalb der Membran. Die Intensitätszunahme wird detektiert, in Abbildung 5.14 ist sie mit der Zunahme einer typischen PL-Messung verglichen. Das gesamte Volumen aller Poren der Membran beträgt 470 nl.* Die Intensitätszunahme der Photolumineszenz nach 6minütiger Oszillation mit 2800 Pa entspricht dagegen einem Volumen von 55 µl, also dem mehr als 100fachen der Teilchenanzahl in der Membran. Für den Ratscheneffekt stehen aber nur die Teilchen in der Membran zur Verfügung, und aus dem unteren Bassin sollten sie nur langsam durch Diffusion in die Membran gelangen können.

Die unerwartet starke PL-Zunahme kann nur durch einen Transport von Partikeln aus

*Eine zylindrische Pore der verwendeten Membran hat einen Durchmesser von 2,1 µm und eine Länge von 150 µm, also ein Volumen von 520 fl. Die Poren sind in einem dreieckigen Gitter mit 6 µm Porenabstand angeordnet. Die Membran ist rund mit einem Durchmesser von 6 mm, enthält also 900 000 Poren und ein Gesamtvolumen von 470 nl.

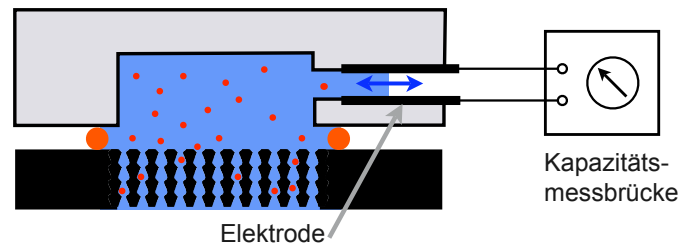


Abbildung 5.15: Schema der kapazitiven Bestimmung der Volumenänderung im oberen Reservoir.

dem unteren in das obere Bassin während der An-Phasen der Druckoszillation erklärt werden. Da sich zu Beginn jeder Messung Teilchen im unteren Reservoir befinden und das obere Reservoir zuvor mit Reinstwasser gespült wurde, kommt es zu einem *Mischen* der Partikel in das obere Bassin in Richtung einer Gleichgewichts-Teilchenverteilung.

5.5 Bestimmung des Hubvolumens

Die Messung des Hubvolumens einer Oszillation soll die Frage beantworten, ob es durch eine zu große Oszillationsamplitude zum Transport der Teilchen kommt.

Ursprünglich wurde angenommen, dass sich die Teilchenverteilung zu Beginn einer Messung trotz Spülung des oberen Bassins in einem *effektiven* Gleichgewicht befindet, da sich noch eine Flüssigkeitsschicht mit hoher Teilchenkonzentration oberhalb der Membran befinden sollte. Außerdem sei die Teilchenbewegung im Reservoir aufgrund der Laminarität des Flusses reversibel, und andere Effekte, die zu einer Vermischung führen oder die Reversibilität aufheben könnten – wie z. B. Sedimentation, Diffusion oder elektrokinetische Effekte – hätten einen deutlich kleineren Einfluss auf die Teilchenbewegung als der Ratscheneffekt. Die Bewegung eines Teilchens innerhalb eines Oszillationshubs aus der Pore heraus ins Bassin und wieder zurück wurde also als völlig symmetrisch angenommen.

In [Ket00] wird der Ratscheneffekt für ein im Vergleich zum gesamten Membranvolumen kleines Hubvolumen berechnet. Eine Teilchenseparation wird für eine Oszillationsstärke vorhergesagt, die das Wasser in der Porenmitte in einem Hub über eine Entfernung von zwei Ratschen-Einheitszellen bewegt.

Für deutlich größere Hubvolumina in der Größenordnung des Membranvolumens legen die Teilchen dagegen mit jeder Hubbewegung zwischen Aus- und Eintritt einen längeren Weg im Reservoir zurück. Die Symmetrie und damit die Reversibilität der Bewegung könnte so weit gestört sein, dass die Teilchen aus dem unteren in das obere Reservoir gemischt werden.

Um zu überprüfen, ob es zu einer Vermischung der Teilchen durch eine sehr starke Oszillationsbewegung kommen kann, wird das Hubvolumen kapazitiv als Funktion des Drucks bestimmt. Dazu wurden in die Druckausgleichbohrung im oberen Bassin zwei

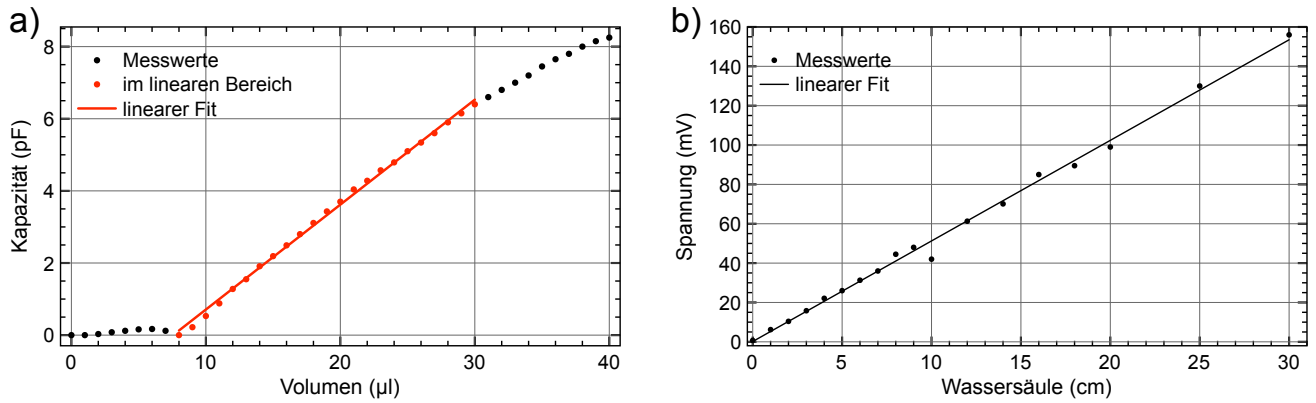


Abbildung 5.16: Statische Kalibrierungen zur Bestimmung des Hubvolumens in Abhängigkeit der Druckmodulation: a) Kapazität des Kondensators im oberen Bassin als Funktion des Wasservolumens, b) Spannung des Drucksensors als Funktion der Wassersäule.

Metallstreifen gegenüberliegend eingeklebt, sie bilden einen Kondensator mit Wasser als Dielektrikum (siehe Abb. 5.15). Die Messzelle wird so befüllt, dass sich der Meniskus der Luft-Wasser-Grenzfläche zwischen den Metallstreifen befindet; die Kapazität ändert sich dadurch während der Druckoszillationen linear mit dem Volumen des verdrängten Wassers. Die Druckausgleichbohrung hat einen Durchmesser von 2,5 mm; ein Hubvolumen von 1 µl in der Bohrung entspricht daher einer Füllstandsänderung von 200 µm. Die Kapazität wurde mit einer Boonton 7200 Kapazitätsmessbrücke bestimmt. Abbildung 5.16a zeigt die Kalibrierkurve des Kondensators, sie wurde durch Befüllen der Messzelle mittels einer Mikroliterspritze ermittelt. Die Kapazität hängt über einen Bereich von 20 µl linear vom Volumen ab. Dieser Messbereich ist um ein Vielfaches größer als das Membranvolumen und damit ausreichend groß.

Der Piezo-Drucksensor wurde auf ähnliche Weise kalibriert: Ein bestimmter statischer Druck wurde durch eine Wassersäule bestimmter Höhe über dem Sensor aufgebaut, und die entsprechende Ausgangsspannung wurde gemessen (siehe Abb. 5.16b).

Wie in [Mat02] wird das Hubvolumen hier in der Einheit des Modulationsvolumens V_{mod} angegeben, dies ist das Volumen einer Ratschen-Einheitszelle multipliziert mit der Anzahl der Poren der Membran. (Die Einheit V_{mod} entspricht hier *nicht* der Einheit der Modulationsamplitude L in [Ket00]. L ist die Strecke, die das Wasser in der Porenmitte zurücklegt, es gilt also $V_{\text{mod}} \hat{=} 2 L$.) Zur Bestimmung von V_{mod} wird die REM-Aufnahme einer gespaltenen Probe ausgewertet (siehe Abb. 5.17), das Porenvolumen wird durch Kegelstümpfe angenähert. Für die verwendete Membran gilt $V_{\text{mod}} = 55 \text{ nl}$. Ihr Gesamtvolumen beträgt $11,5 \cdot V_{\text{mod}} = 630 \text{ nl}$.*

*Die Einheitszelle einer Ratschenmodulation hat das Volumen $V = \frac{\pi}{3} h(R^2 + rR + r^2)$ mit der Zellenlänge h und dem minimalen und maximalen Porenradius r und R . Das Volumen einer Zelle beträgt 61 fl, und in der Membran befinden sich etwa 900 000 Poren.

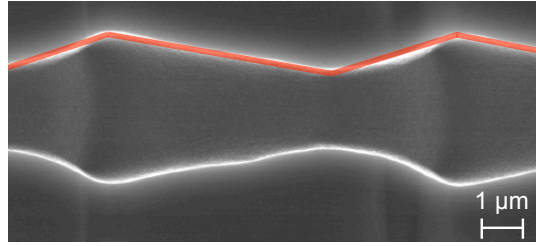


Abbildung 5.17: REM-Aufnahme einer Ratschenpore. Die Näherung der Porenwand für die Berechnung von Porenvolumen und Äquivalentradius ist rot markiert.

Dynamische Abhängigkeit von Druck und Volumen

Bei oszillierendem Fluss werden Druck und Kapazität nicht direkt aus den Ausgangsspannungen der Sensoren bestimmt, sondern über Lock-in-Verstärker. Bevor nun die Ergebnisse der Messungen gezeigt werden, wird hier beschrieben, welche Abhängigkeit des Hubvolumens von einer dynamischen Druckänderung zu erwarten ist, und auf welche Weise die Messwerte der Lock-in-Verstärker ausgewertet werden.

Für den statischen Fall eines konstanten Flusses verknüpft das Hagen-Poiseuille-Gesetz $Q = \frac{1}{R_{\text{hyd}}} \cdot \Delta p$ (Gln. (3.10) und (3.12)) die Volumenänderung bzw. die Flussrate Q über den hydraulischen Widerstand der Membran R_{hyd} mit dem Druckabfall über die Membran Δp . Durch einen Vergleich mit dem Gesetz kann daher die Konsistenz der druckabhängigen Volumenmessung überprüft werden. Eine Pore der für die Messung verwendeten Membran hat einen hydraulischen Äquivalentradius von $a_{\text{hyd}} = 1,34 \mu\text{m}$ und einen hydraulischen Widerstand von $8,0 \cdot 10^{13} \text{ Pa s l}^{-1}$. Für die gesamte Membran gilt $R_{\text{hyd}} = 8,9 \cdot 10^7 \text{ Pa s l}^{-1}$.*

Für den dynamischen Fall gilt für das Hubvolumen V_{Hub} bei einer Oszillation mit der Frequenz f

$$V_{\text{Hub}} = \frac{1}{R_{\text{hyd}}} \frac{1}{2f} \cdot f \int_{t=0}^{t=\frac{1}{f}} |p(t)| dt. \quad (5.1)$$

Aufgrund der Multiplikation mit der Zeit einer Druckmodulation $1/f$ gibt diese Gleichung ein Volumen statt einer Flussrate an. Da Fluss und Hubvolumen *linear* vom Druck abhängen, wird für die dynamische Druckänderung die Druckdifferenz Δp durch den arithmetischen Betragmittelwert oder *AMW-Druck* $f \int_0^{1/f} |p(t)| dt$ der Druckmodulation $p(t)$ ersetzt. Durch den zusätzlichen Faktor 2 im Nenner wird berücksichtigt, dass innerhalb der Periodendauer $1/f$ das Volumen V_{Hub} hin- und zurückbewegt wird; V_{Hub} wird also bereits in der Zeit $\frac{1}{2f}$ verdrängt.

*Die Näherung des Porenradius $a(x)$ durch zwei Strecken ist in Abb. 5.17 gezeigt. Der gesamte hydraulische Widerstand der Membran R_{hyd} wird aus dem Widerstand einer Einheitszelle der Länge h bestimmt durch Multiplikation mit der Zellenanzahl pro Pore und Division durch die Anzahl der Poren. Es gilt also $R_{\text{hyd}} = \frac{8\eta}{\pi} \frac{h}{a_{\text{hyd}}^4} \frac{11,5}{900\,000}$.

Das Hubvolumen wird über die Steigung des linearen Fits aus Abbildung 5.16a aus dem Spitze-Spitze-Wert der gemessenen Kapazität bestimmt, es gilt $V_{\text{Hub}} \propto C_{\text{SS}}$.

Die Kapazitätsmessbrücke arbeitet bei einer Frequenz von 1 MHz, der Drucksensor hat eine Ansprechzeit von 1 ms. Bei der typischen Druckmodulationsfrequenz von 40 Hz sind die statischen Kalibrierungen daher gültig.

Dynamisch werden Frequenz und Kapazität ermittelt, indem die Ausgangssignale von Drucksensor und Kondensator mit Lock-in-Verstärkern gemessen werden, die mit der Frequenz der Druckoszillation f getriggert sind. Die Verstärker können das Eingangssignal durch Kreuzkorrelation mit einer Sinusschwingung der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ und höherer Harmonischer als Fourierreihe darstellen, also als eine Funktion $F(t)$ der Form

$$F(t) = \sum_{k=1}^{\infty} (a_k \cos(k \omega t) + b_k \sin(k \omega t)) \quad (5.2)$$

mit den Fourierkoeffizienten a_k und b_k .

Für den angelegten Druck und das Kapazitätssignal ermittelt ein Lock-in-Verstärker die Werte X_k , Y_k , R_k (und eine Phase φ), für die gilt:

$$\begin{aligned} X_k &= \sqrt{f \int_0^{1/f} (a_k \cos(k \omega t))^2 dt} = \frac{1}{\sqrt{2}} a_k \\ Y_k &= \sqrt{f \int_0^{1/f} (b_k \sin(k \omega t))^2 dt} = \frac{1}{\sqrt{2}} b_k \\ R_k &= \sqrt{f \int_0^{1/f} (a_k \cos(k \omega t) + b_k \sin(k \omega t))^2 dt} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{a_k^2 + b_k^2}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Der in [Mat03] als „r.m.s. pressure“ bezeichnete Druck entspricht nicht dem quadratischen Mittelwert der Druckmodulation, sondern dem Druck $R_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{a_1^2 + b_1^2}$, dem quadratischen Mittelwert der Druck-Grundschiwingung. In Anlehnung an die ursprünglichen Veröffentlichungen sind auch die Drücke in dieser Arbeit als R-Druck angegeben, also als Mittelwert R_1 .

In Abbildung 5.18 ist ein typischer Druckverlauf im unteren Bassin gezeigt. Der Kurvenverlauf wurde mit dem Lock-in-Verstärker bestimmt, indem die Messwerte X_k und Y_k mit $k = 1..10$ in die Fourierreihe (Gl. (5.2)) eingesetzt wurden. Das Druckprofil ist so gewählt, dass in einem Drittel der Oszillationsperiode kein Strom durch die Spule der Membranpumpe fließt und damit kein Druck anliegt. Dadurch wird ausgeschlossen, dass es durch eine eventuelle kleine Asymmetrie des Profils zu einem Netto-Wassertransport kommt; ein Druckunterschied würde in dieser Zeitspanne ausgeglichen werden. Für alle Messungen wurde ein Druckprofil derselben Form (aber unterschiedlicher Amplitude und Frequenz) angelegt.

Die Darstellung 5.18 vergleicht die verschiedenen Mittelwerte R_1 bzw. R , den quadratischen Mittelwert QMW und den arithmetischen Betragsmittelwert AMW. R_1 wurde dabei direkt am Lock-in-Verstärker abgelesen und durch die Steigung der Kalibrierkurve aus Ab-

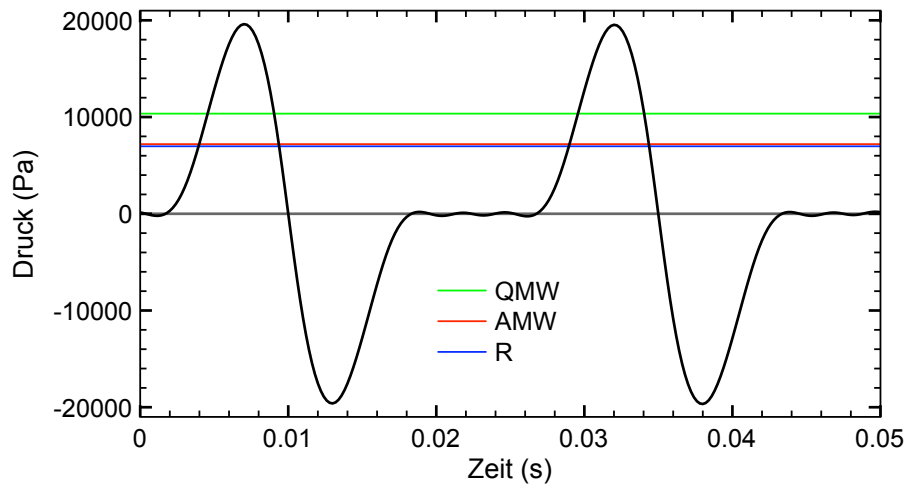


Abbildung 5.18: Druckverlauf im unteren Bassin und der quadratische Mittelwert QMW, der arithmetische Betragsmittelwert AMW und der quadratische Mittelwert der Grundschwingung R.

bildung 5.16b dividiert. Die anderen Mittelwerte wurden durch Integration der Gleichungen (5.3) bestimmt.

Die quadratischen Mittelwerte R und QMW eignen sich nicht gut als Maßstäbe zur Angabe des Drucks. Sowohl der Fluss durch die Membran als auch der Ratscheneffekt (nach der theoretischen Betrachtung [Ket00]) hängen nicht quadratisch vom Druck ab – sondern linear. Die Abbildung zeigt aber, dass sich der gemessene R-Druck nur um 3% von dem geeigneten AMW-Druck unterscheidet. Diese Abweichung ist klein im Vergleich zum Fehler der Bestimmung des Flusses durch die Poren, praktisch ist der R-Mittelwert also doch als Maß für den Druck im unteren Reservoir geeignet.

In Abbildung 5.19 ist eine durch Integration aus dem gemessenen Druckverlauf gewonnene Kapazitätskurve gezeigt und mit der Spitze-Spitze-Kapazität, R-Kapazität, QMW-Kapazität und AMW-Kapazität verglichen. Die Volumenänderung im oberen Bassin hängt über die Steigung der Kalibrierkurve (Abb. 5.16b) linear von der Kapazität ab. Daher ist für die Bestimmung des Hubvolumens nicht einer der Mittelwerte entscheidend, sondern der Spitze-Spitze-Wert der Kapazität. Die Abbildung zeigt außerdem, dass das ganze Hubvolumen bereits in einer halben Periode komplett durch die Membran bewegt wird.

Ergebnis der druckabhängigen Volumenmessung

Die Abhängigkeit des Hubvolumens vom AMW-Druck wird in Abbildung 5.20 für zwei Messungen unterschiedlicher Druckbereiche gezeigt. Bereits bei einem Druck von 3000 Pa erreicht das Hubvolumen die Größe des gesamten Membranvolumens. Die Modulationsamplitude ist damit etwa fünfmal größer als die einer entsprechenden Messung mit einer vergleichbaren Membran in [Mat02].

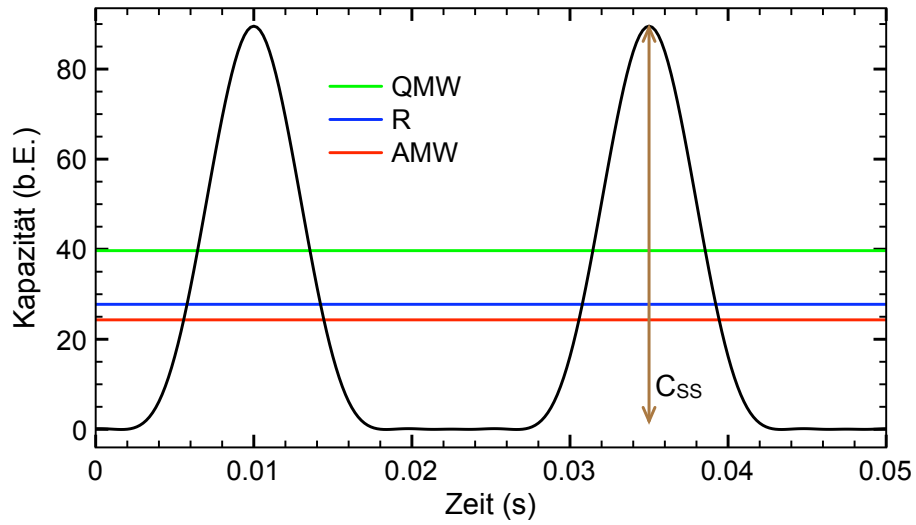


Abbildung 5.19: Kapazitätsmodulation als Maß für die Volumenänderung im oberen Bassin und Mittelwerte. Die dargestellte Kapazität wurde nicht gemessen, sondern durch Integration der Druck-Kurve aus Abbildung 5.18 gewonnen.

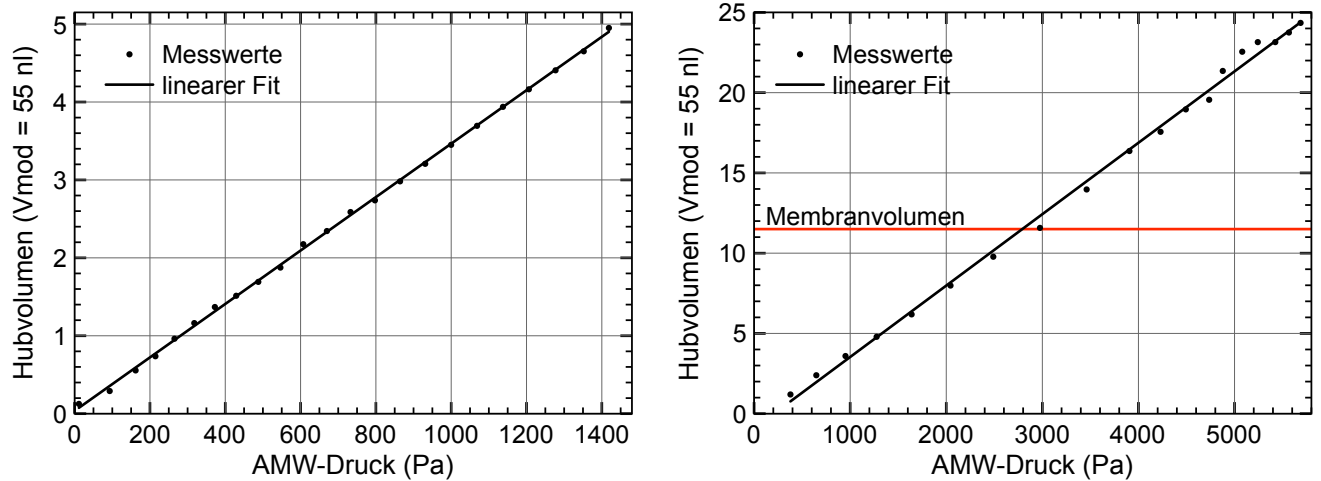


Abbildung 5.20: Hubvolumen als Funktion des AMW-Drucks im unteren Bassin für zwei verschiedene Druckbereiche.

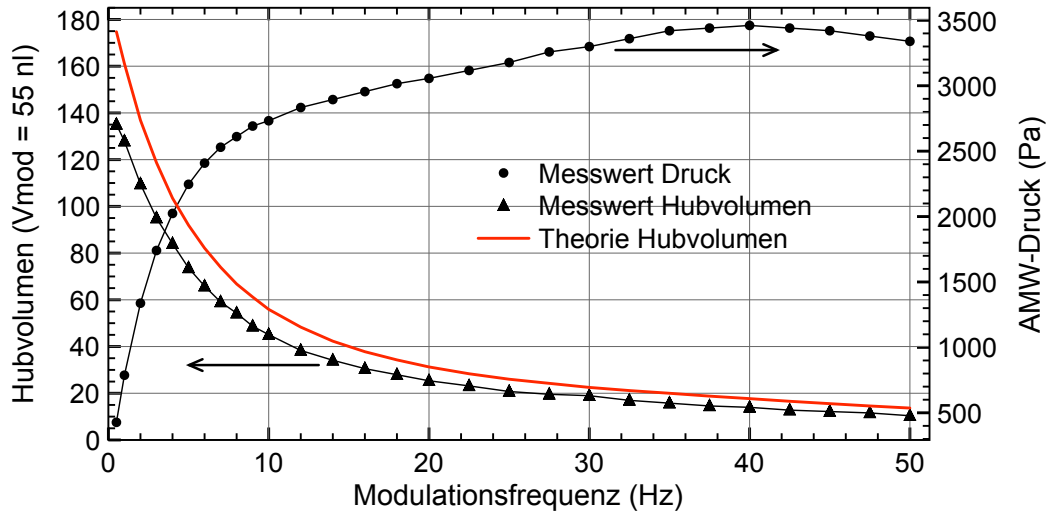


Abbildung 5.21: Hubvolumen und AMW-Druck als Funktion der Oszillationsfrequenz gemessen bei konstantem Strom durch die Membranpumpe.

Die aus der Porengeometrie bestimmte Steigung $\frac{1}{R_{\text{hyd}} 2f}$ ist 26% bzw. 42% kleiner als die Steigung der gemessenen Volumenabhängigkeiten in Abbildung 5.20. Diese Fehler erscheinen zwar groß, Theorie- und Messkurven stimmen aber im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein, da sehr viele fehlerbehaftete Werte in beide Geraden eingehen: Für die gemessenen Kurven sind dies die Druck- und Kapazitätsmessung und deren Kalibrierungen. In die Theoriekurve gehen die Fehler der Bestimmungen von Porenanzahl, Porenradien und Porenlängen und der Fehler des vereinfachenden Modells der Porenform ein. Allein ein Fehler von 5% bzw. 50 nm bei der Bestimmung des Porenradius bzw. von a_{hyd} , welcher z. B. durch eine nicht genau mittig gespaltene Membran hervorgerufen werden kann, führt durch die Abhängigkeit in der vierten Potenz bereits zu einem Fehler der Steigung von 22%.

Beide Steigungen sind zusätzlich mit dem gleichen Fehler behaftet, der durch die Bestimmung des Modulationsvolumens V_{mod} in die Geraden eingeht. Dieser Fehler ist korreliert mit dem von a_{hyd} , da der Bestimmung von V_{mod} und a_{hyd} dieselbe Auswertung der REM-Aufnahme zugrunde liegt. D. h. der Fehler von $\frac{1}{R_{\text{hyd}} 2f}$ wird dadurch reduziert.

In Abbildung 5.21 ist eine frequenzabhängige Messung des Hubvolumens dargestellt. Für die Messung wurde bei variiert Frequenz nicht der Druck am Oszillator konstant gehalten, sondern der Mittelwert des durch die Membranpumpe fließenden Spulenstroms.* Der Theoriewert des Hubvolumens ist hier durch Multiplikation des gemessenen AMW-Drucks mit $\frac{1}{R_{\text{hyd}} 2f}$ bestimmt. Die Theoriekurve ist für den gesamten Frequenzbereich 26%

*Der AMW-Druck als Funktion der Frequenz zeigt eine intrinsische Antwort der Membranpumpe auf die Strommodulation. Der starke Druckabfall bei niedrigen Frequenzen wird dadurch verursacht, dass das Hubvolumen der Membranpumpe von etwa 7,5 μl oder 140 V_{mod} voll ausgenutzt wird und die Druckerzeugung limitiert. Das Maximum der Funktion bei 40 Hz entspricht wahrscheinlich der Resonanzfrequenz der Schraubenfedern in der Pumpe.

größer als das gemessene Hubvolumen. Die Konstanz dieser Abweichung bestätigt die Annahme, dass Druck- und Kapazitätskalibrierung frequenzunabhängig gültig sind.

Für niedrige Frequenzen bis etwa 5 Hz konnte die kapazitive Messung auch durch eine direkte Messung des Hubvolumens überprüft werden, bei der die Bewegung des Meniskus in der Druckausgleichbohrung durch ein Lichtmikroskop mit Okularskala beobachtet wurde. Die Auflösung beträgt dabei $0,5\ \mu\text{l}$, und die beobachteten Volumina stimmen mit den kapazitiv bestimmten überein.

Der hohe Druck führt nun also zu einem Mischen der Teilchen vom unteren ins obere Bassin und dadurch dort zu einem Anstieg der Intensität der Photolumineszenz, der ursprünglich als Ratscheneffekt interpretiert wurde. Die Messungen zeigen ein etwa fünfmal größeres Hubvolumen pro Druck als die entsprechenden Experimente in [Mat02].

In der ursprünglichen Arbeit führte möglicherweise eine ungeeignete Mittelwertbestimmung zu überhöhten Drücken. So führt eine Volumenbestimmung mittels R-Kapazität statt der Spitze-Spitze-Kapazität zu einem vermeintlich um den Faktor 3,2 kleineren Hubvolumen. In der Konsistenzprüfung durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz wurde in zu starker Näherung statt eines hydraulischen Äquivalentradius der minimale Radius verwendet. Die in [Mat02] in einer REM-Aufnahme abgebildete Pore hat einen minimalen Porendurchmesser von $2,2\ \mu\text{m}$ und einen hydraulischen Äquivalentdurchmesser von $3,1\ \mu\text{m}$ (für die Näherung des Porenradius durch zwei Strecken). Der hydraulische Widerstand wird daher wahrscheinlich auch um einen Faktor $\frac{3,1^4}{2,2^4} = 3,9$ zu groß und das theoretische Hubvolumen um denselben Faktor 3,9 zu klein angenommen.

Es ist also vorstellbar, dass in der ursprünglichen Arbeit das theoretische und gemessene Hubvolumen scheinbar in Einklang miteinander stehen, weil beide Volumina irrtümlicherweise um einen ähnlichen Faktor zu klein bestimmt wurden.

5.6 Abnahme der Photolumineszenz in Aus-Phasen

Die Abnahme der PL-Intensität in den Aus-Phasen der Druckoszillation kann nicht durch eine Rückdiffusion der Teilchen in die Membran verursacht werden, da die Abnahme größer ist als das ihr entsprechende Membranzvolumen und da keine Abhängigkeit von der Teilchengröße zu beobachten ist.

Die PL-Detektion erfasst nicht das ganze obere Bassin, sie ist auf das Schnittvolumen von Anregungs- und Detektionsfokus begrenzt. Die beiden Volumina überlappen nur in einem kleinen Bereich von wenigen mm^2 über der Membranoberfläche. (Ein kleiner Bereich wurde ursprünglich gewählt, um ein hohes Signal-Hintergrund-Verhältnis zu erreichen.) Die PL-Abnahme könnte also durch einen konvektiven Transport von Teilchen aus den Fokussen hinaus und in andere Bereiche der oberen Bassins herein verursacht werden.

Eine Konvektionsbewegung kann beobachtet werden, indem über eine Kanüle Partikel in hoher Konzentration in einen Teil des oberen Bassins injiziert werden und dann durch einen Farbfilter beobachtet werden (bei ausgeschalteter Druckmodulation). Der an-

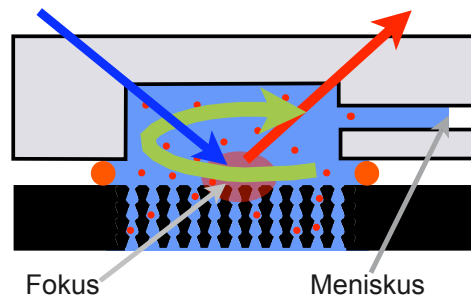


Abbildung 5.22: Der grüne Pfeil zeigt eine Konvektionsbewegung im oberen Bassin der Messzelle an. Diese Konvektion kann Teilchen aus dem PL-Detektionsfokus transportieren. Sie wird vermutlich durch eine Verdunstungskälte verursacht, die an der Luft-Wasser-Grenzfläche des Reservoirs entsteht.

regende Laserstrahl wird dazu mittels einer Linse auf das ganze Reservoir aufgeweitet. In Abbildung 5.22 ist die beobachtete Konvektionsbewegung schematisch dargestellt. Sie wird wahrscheinlich durch die Verdunstung von Wasser an der Luft-Wasser-Grenzfläche in der Druckausgleichbohrung des Reservoirs hervorgerufen. (Eine zusätzliche mögliche Quelle einer Konvektion ist die Erwärmung der Membran durch die Reibung des Wassers, vgl. S. 23.) Die Erwärmung durch den Laser ist als Ursache ausgeschlossen, da die Teilchenbewegung auch ohne Laseranregung stattfindet. In Abbildung 5.23 sind zeitlich hintereinander aufgenommenen Fotografien der Teilchen im oberen Bassin gezeigt. Die Bilder wurden mit einem digitalen Fotoapparat durch einen Tiefpass-Farbfiler aufgenommen. Die Teilchenbewegung ist besser auf einem Video zu erkennen. Zwei Filme sind unter <http://www.mpi-halle.mpg.de/ratchets> hinterlegt. Das Video „konvektion1“ zeigt eine über 15 min aufgenommene Bewegung, die um den Faktor 85 schneller dargestellt ist. Der Film „konvektion2“ zeigt eine Bewegung über 29 min in 75facher Abspielgeschwindigkeit.

Wenn diese Konvektion die PL-Abnahme durch Transport der Teilchen aus dem Detektionsfokus heraus verursacht, dann sollte die Abnahme nicht mehr zu beobachten sein, wenn der Fokus auf das Volumen des gesamten Reservoirs aufgeweitet wird. Abbildung 5.24 zeigt den Strahlengang des Versuchsaufbaus und die beiden Positionen der Messzelle für eine Messung mit minimalem (Position A) und aufgeweitetem (Position B) Anregungs- und Detektionsfokus. In Position A wird der Bereich der Anregung durch Strahldurchmesser und -divergenz bestimmt. Der Bereich der Detektion entspricht in dieser Position der Abbildung des Eintrittsspalt des Gitterspektrometers auf der Membranoberfläche.

In Position B wird der Laser durch eine Linse aufgeweitet. Das Bassin wird mit homogener Intensität ausgeleuchtet, eine leichte Verlagerung der Strahlposition bewirkt keine Veränderung der PL-Intensität. Zur Vergrößerung des detektierten Volumens wird die Messzelle aus der Schärfenebene hinausbewegt. Durch diese Aufweitung wird die gemessene PL-Intensität und damit die Empfindlichkeit der Detektion deutlich verringert. Dieser Effekt kann durch eine Vergrößerung des Eintrittsspalt nur begrenzt ausgeglichen

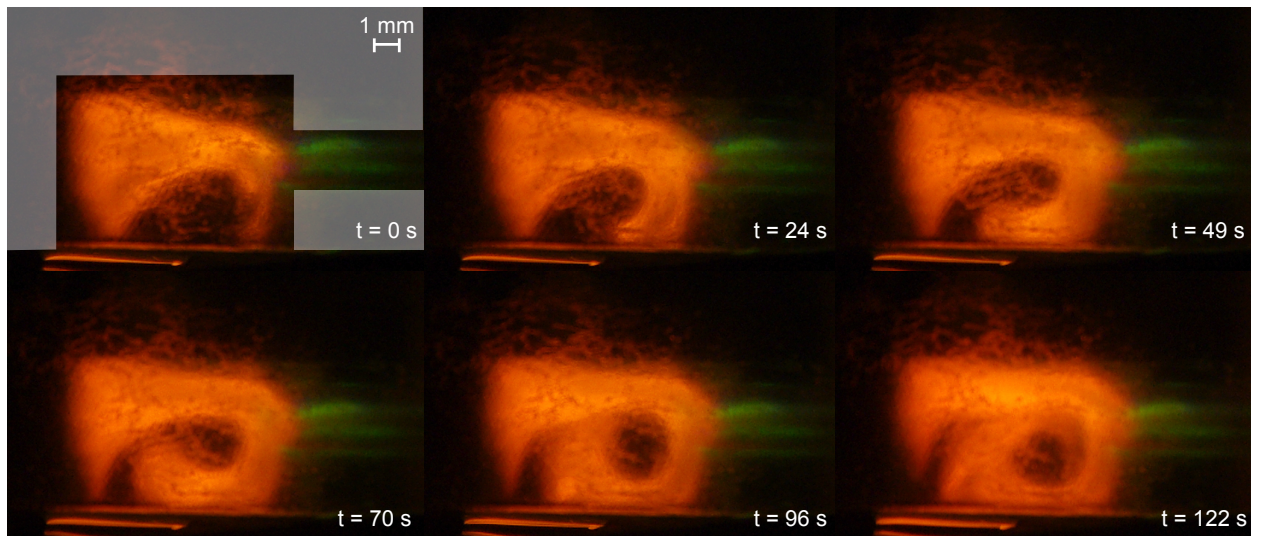


Abbildung 5.23: Im Abstand von jeweils 21 s bis 26 s aufgenommene Fotografien des oberen Bassins. Die rot photolumineszierenden Partikel bewegen sich durch Konvektion trotz ausgeschalteter Druckoszillation.

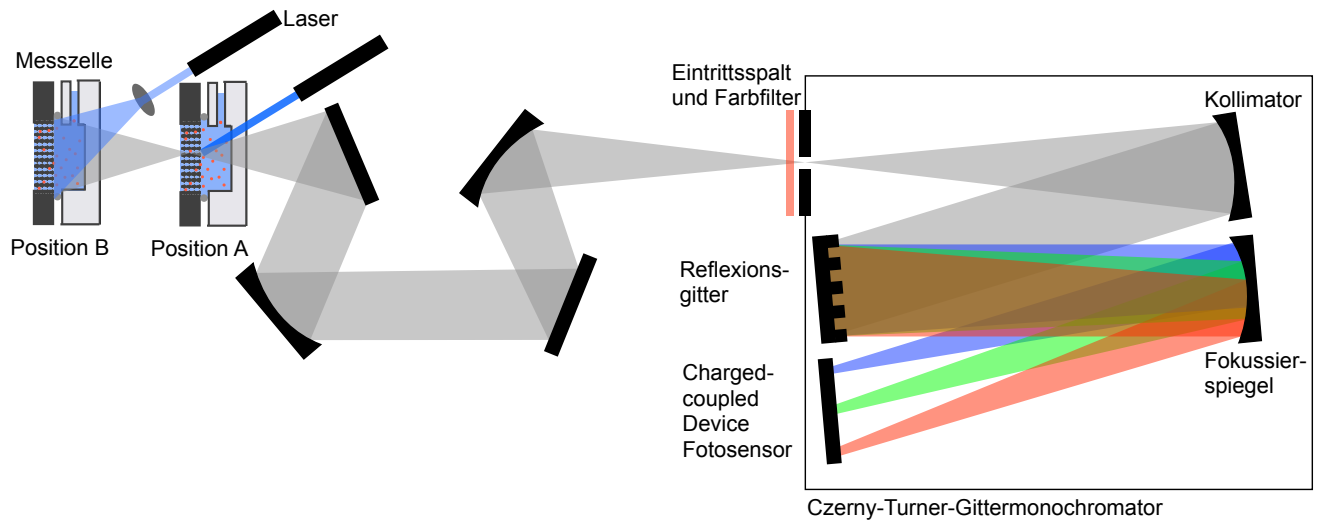


Abbildung 5.24: Versuchsaufbau der Photolumineszenzmessung. In Position B wird durch Aufweitung des anregenden Lasers und durch Defokussierung der Messzelle die PL im ganzen oberen Bassin detektiert. In Position A wird die PL nur in einem kleinen Bereich des Reservoirs detektiert.

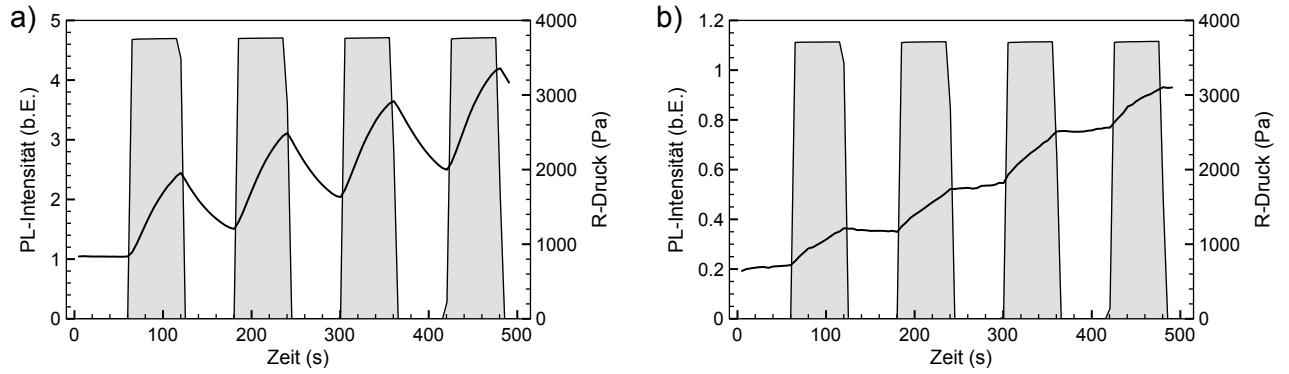


Abbildung 5.25: Abhängigkeit der PL-Intensitätsabnahme in Aus-Phasen vom PL-Detektionsvolumen. a) Messung in einem kleinen Bereich des oberen Bassins: b) Messung mit gleicher Membran und aufgeweiteten Anregungs- und Detektionsvolumina.

werden, da dadurch wiederum die Wellenlängenauflösung reduziert wird. Aufgrund von Abbildungsfehlern ist außerdem keine homogene Detektion über das gesamte Reservoir möglich, d. h. dieselbe Teilchenanzahl führt in unterschiedlichen Regionen zu anderen gemessenen Intensitäten.

Abbildung 5.25 vergleicht zwei direkt nacheinander durchgeführte Messungen unterschiedlicher Messzellenpositionen. In der üblichen Messung (Abb. 5.25a) mit kleinem Messbereich nimmt die PL-Intensität in den Aus-Phasen stark ab. In der Messung mit aufgeweitetem Bereich (Abb. 5.25b) ist die Abnahme stark reduziert. Die absolute Intensität der beiden Messungen ist durch den veränderten Strahlengang nicht vergleichbar. Der Vergleich ist auch nicht gut reproduzierbar, da zwischen den Messungen die Messzellenposition und der Laserstrahlengang verändert werden müssen und da das Detektionsvolumen nicht vollständig homogen ist.

Dieser Vergleich der PL-Messungen unterstützt zusammen mit der beobachteten Konvektionsbewegung die Hypothese, dass die Intensitätsabnahme durch konvektiven Transport der Teilchen aus dem Detektionsvolumen verursacht wird. Für eine endgültige Klärung ist aber eine Messung der Teilchenbewegung mit hoher Ortsauflösung notwendig.

Aus Abbildung 5.23 lässt sich die Größenordnung der Konvektionsgeschwindigkeit an der Membranoberfläche mit etwa $100 \mu\text{m s}^{-1}$ abschätzen. In den 25 ms einer Druckoszillationsperiode entspricht dies einer Bewegung von $2,5 \mu\text{m}$. Während einer Oszillation werden die Teilchen also über eine Strecke in der Größenordnung einer Porenöffnung lateral über die Membran bewegt. Die Konvektionsbewegung könnte daher Symmetrie und Reversibilität der Teilchenbewegung innerhalb einer Hubbewegung brechen und dadurch das Mischen der Teilchen vom unteren in das obere Bassin während der An-Phasen bewirken.

Die Konvektionsbewegung liefert außerdem eine Erklärungsmöglichkeit für die schlechte Reproduzierbarkeit der PL-Messungen: Je nach Position des Detektionsvolumens wird eine andere Konvektion beobachtet, die die Vermischungsbewegung überlagert.

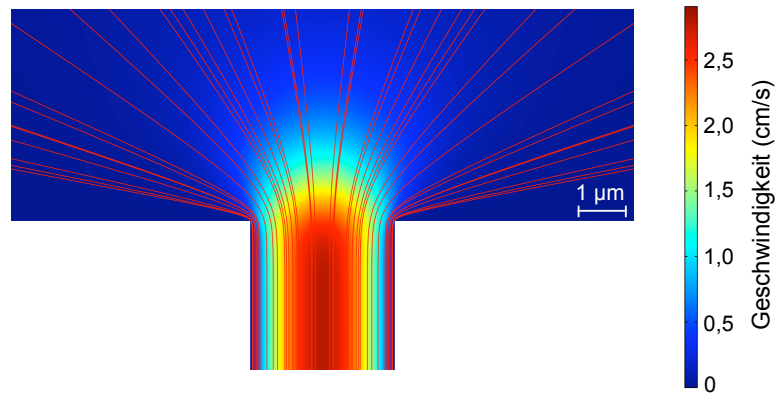


Abbildung 5.26: Simulation von Geschwindigkeitsfeld und Strömungslinien an einer Porenöffnung. An dem 100 μm langen Kanal mit einem Durchmesser von 3 μm liegt ein Druck von 5000 Pa an. Das Feld wurde durch eine Finite-Elemente-Berechnung der Navier-Stokes-Gleichungen in Zylindersymmetrie bestimmt.

Die Konvektion ermöglicht auch die Spekulation über die Ursachen der nicht reproduzierbaren Messergebnisse aus [Mat03] (siehe Abb. 5.2a). So könnte es sein, dass bei einer nicht ausreichend gespülten Messzelle mit hoher Teilchenanzahl zu Beginn einer Messung keine PL-Ab- und Zunahme während der An- und Aus-Phasen zu beobachten ist (entsprechend der Messung mit geraden Poren in [Mat03]). Es könnte aber durch die zusätzliche Konvektion trotzdem zu einer PL-Abnahme kommen, entsprechend der Messung mit umgedrehter Membranorientierung in [Mat03].

5.7 Mischen

Die Zunahme der gemessenen Photolumineszenz wird durch ein *Mischen* der Teilchen in das obere Bassin erklärt. Ein Mischvorgang ist allgemein definiert als die Homogenisierung einer Verteilung durch eine Makromischung, d. h. durch eine effektive Dehnung und Faltung der Verteilung, und durch eine Mikromischung durch Diffusion [Ott89].

In Abbildung 5.26 ist eine Finite-Elemente-Simulation der Strömung an einer Porenöffnung dargestellt. Sie zeigt, dass die Flüssigkeit sich nicht etwa senkrecht aus der Pore hinaus bewegt, sondern sich aufgrund der vernachlässigbaren Trägheit gleichmäßig in das Reservoir verteilt.

Hier bedeutet das Mischen der Teilchen in das Bassin, dass es zu einer Homogenisierung ihrer Verteilung kommt, indem die Teilchen den Strömungslinien des Fluids *nicht* folgen. Die Symmetrie ihrer Oszillationsbewegung wird an der Porenöffnung gebrochen. Die wesentliche Ursache des Mischens ist die Querkonvektion an der Membranoberfläche, welche die Teilchen innerhalb einer Oszillationsperiode im Reservoir um einige μm bewegen kann.

Die Diffusion spielt höchstens eine untergeordnete Rolle. Das Fick'sche Gesetz zeigt,

dass sie sehr langsam verläuft, außerdem würde sie eine Größenabhängigkeit der Teilchenbewegung hervorrufen.

Auch ohne die Querkonvektion könnte es zum Mischen kommen, wenn die Laminarität des Flusses im Bassin gestört ist. In fluidischen Mikromixern [Eng04] bewegen sich Flüssigkeiten in Kanälen mit einer den Reservoirs vergleichbaren Geometrie. Dort kommt es ab einer Reynoldszahl von 200 zu einem mesoskopischen Mischen (‘engulfment flow’) und bereits ab $Re = 60$ treten Wirbel auf (‘vortex flow’). In der Simulation in Abbildung 5.26 sind solche eventuellen Turbulenzen nicht berücksichtigt, tatsächlich könnten sie aber auftreten, da die Reynoldszahl des Reservoirs durch den im Vergleich zu den Poren deutlich größeren Durchmesser viel größer ist. Wirbel an den Porenöffnungen könnten also zum Mischen beitragen.

6 Elektrische Effekte

Sowohl die Teilchen als auch die Poren tragen eine negative Oberflächenladung. Dadurch wird verhindert, dass die Teilchen untereinander oder an den Porenwänden anhaften.

Es ist aber auch vorstellbar, dass die elektrischen Ladungen den Teilchentransport beeinflussen. Zum einen könnte die Abstoßung zu einem größeren *effektiven* Partikelradius und einem kleineren Porenradius führen. Zum anderen entsteht in der Membran durch die Wasseroszillationen ein elektrokinetisches Strömungspotential, also ein elektrisches Feld, das zu einer Teilchenbewegung durch Elektrophorese führen könnte.

Die in diesem Kapitel dargestellten Abschätzungen und Experimente zeigen, dass diese Effekte zwar den Teilchentransport beeinflussen aber nicht die Ursache der gemessenen Photolumineszenzentwicklung sein können.

6.1 Abschirmung von Oberflächenladungen

Auf der Porenoberfläche befindet sich durch die RCA-Reinigung eine 1 nm dünne Schicht aus Siliciumdioxid, die durch Hydroxydgruppen terminiert ist. Wenn die Membran mit Wasser befüllt wird, kommt es zur Dissoziation von Protonen und der Bildung von Oxoniumionen in der Lösung. An der Oberfläche bildet sich ein negatives ζ -Potential von einigen zehn Millivolt aus [Kir04]. Abbildung 6.1 zeigt die *Stern-Doppelschicht*, die sich an der Oberfläche bildet. Diese besteht aus einer starren $-\text{Si-O}^-$ -Schicht und einer diffusen, flüssigen Schicht, die durch die H_3O^+ -Ionen eine positive Nettoladung besitzt und die das elektrisch neutrale Wasser in der Porenmitte abschirmt.

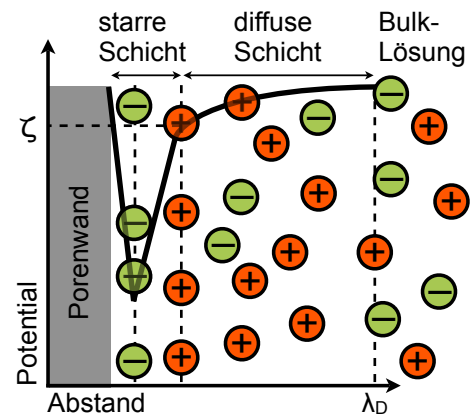


Abbildung 6.1: Stern-Doppelschicht

Die frei beweglichen Elektronen im Silicium haben keinen Einfluss auf die Abschirmung, da ihre Anzahl aufgrund der niedrigen n-Dotierung von etwa 10^{15} cm^{-3} deutlich kleiner ist als die der Oberflächenladungen.

Die Ladungen werden über die Debyelänge λ_D abgeschirmt. Für sie gilt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad \text{mit} \quad I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (6.1)$$

(ϵ : Dielektrizitätskonstante des Wassers, N_A : Avogadro-Konstante, e : Elementarladung, I : Ionenstärke, c : Ionenkonzentration in mol m^{-3} , z : Valenz). Üblicherweise beträgt die Abschirmlänge höchstens einige 10 nm. In Reinstwasser, in dem die Ionenkonzentration ausschließlich durch Autoprotolyse verursacht wird, kann sie auf 1 μm anwachsen.

Die Polystyrolteilchen werden in stark verdünnter Natriumazid (NaN_3)-Lösung geliefert. Nach der zusätzlichen Verdünnung mit Reinstwasser ist die Konzentration auf $10 \mu\text{mol l}^{-1}$ reduziert, und die Debyelänge beträgt $\lambda_D = 100 \text{ nm}$. Dies gilt aber nur für den Fall, dass die Lösung sonst gar nicht verunreinigt ist, dass sich kein Kohlenstoffdioxid aus der Luft löst und teilweise zu Kohlensäure reagiert usw. Die tatsächliche Abschirmlänge ist kleiner als 100 nm.

Unter der Annahme, dass die Teilchen im oszillierenden Wasser über eine ähnliche Strecke abgeschirmt werden, bedeutet dies, dass besonders kleine Partikel einen vergrößerten effektiven Durchmesser haben.

Die elektrische Abschirmung spielt bei dem Transport von Molekülen in Nanoporen eine größere Rolle und ist daher auch im Rahmen der hindered transport-Theorie [Dee87] behandelt. Sie führt im Wesentlichen zu einem vergrößerten Partitionierungskoeffizienten (vgl. S. 39).

6.2 Strömungspotential

Das Modell der Stern-Doppelschicht zeigt, dass es feste negative Ladungsträger an den Porenwänden und bewegliche positiv geladenen Ionen in der beweglichen Schicht gibt. Das bedeutet, dass das Wasser selbst positiv geladen sein muss, damit die Ladungsneutralität gewahrt bleibt. Wenn nun Wasser durch die Poren strömt, werden die Ladungen bewegt und über die Membran baut sich ein *Strömungspotential* auf [Qui59]. Dieses Potential könnte zu einer elektrophoretischen Teilchenbewegung führen.

Das Potential wurde experimentell bestimmt, indem die Spannung an zwei 0,25 mm dicken Platindrähten abgenommen wurde, die sich im Abstand von je 1 mm ober- und unterhalb der Membran befinden. Die Spannungen sind sehr klein und lassen sich daher nicht direkt am Oszilloskopen ablesen, sondern nur per Lock-in-Verstärkung bestimmen. Abbildung 6.2a zeigt die gemessene mittlere Spannung in Abhängigkeit des R-Drucks bei einer Modulationsfrequenz von 40 Hz.

Die durch das Strömungspotential hervorgerufene Ladungsverschiebung in den Platindrähten wurde mittels Stromverstärker (Stanford Research Systems SR570 Low-noise current preamplifier) und Lock-in-Verstärker gemessen und ist in Abbildung 6.2b gezeigt. Der Stromverlauf folgt dem Druckprofil.

Das durch die Ladungsverschiebung aufgebaute elektrische Feld E könnte zu einer Teilchenbewegung durch Elektrophorese führen. Die Bewegung lässt sich abschätzen durch Vergleich von Stokes'scher und elektrophoretischer Kraft:

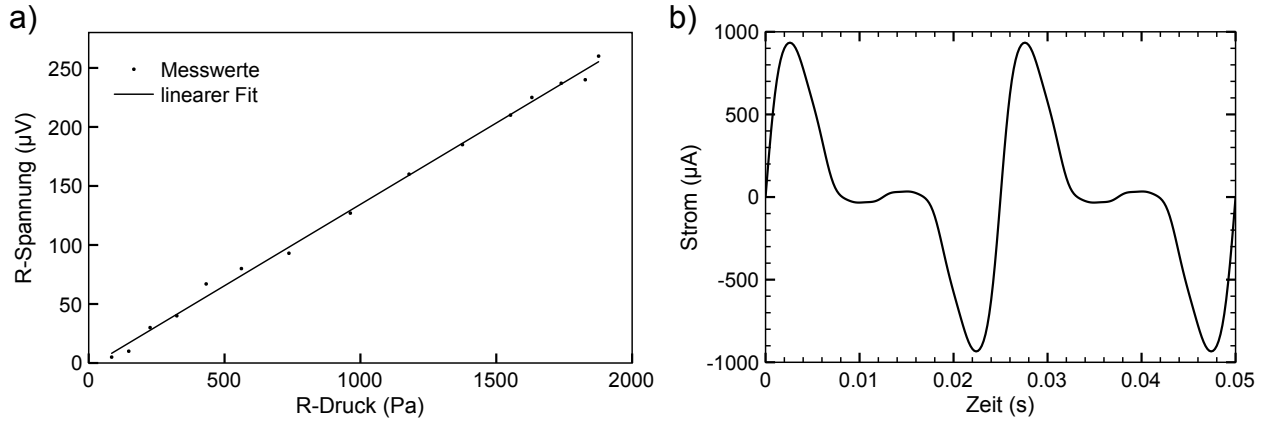


Abbildung 6.2: a) Durch das Strömungspotential verursachte Spannung über der Membran in Abhängigkeit vom R-Druck bei einer Modulationsfrequenz von 40 Hz. b) Stromverlauf durch zwei Platindrähte ober- und unterhalb der Membran bei einem R-Druck von 3000 Pa.

$$F = q \cdot E = 6\pi\eta Rv. \quad (6.2)$$

Und für die Teilchengeschwindigkeit v gilt

$$v = \mu \cdot E = \frac{q}{6\pi R\eta} \cdot E \quad (6.3)$$

mit der elektroforetischen Mobilität μ . Die Mobilität ist dabei durch Ladung q und Radius R nur grob genähert, da der hydrodynamische Einfluss auf die elektrische Doppelschicht des Teilchens nicht berücksichtigt ist [Lob04]. Nichtsdestoweniger zeigt die Näherung, dass Elektrophorese nicht die Ursache des Teilchentransports sein kann, da keine Abhängigkeit der Photolumineszenz-Entwicklung vom Partikelradius beobachtet werden konnte.

Die Oberflächenladung der Teilchen ist nur ohne Zuordnung zu ihrer Größe angegeben mit 1 mEq/g bis 2,0 mEq/g. Eine Äquivalentladung E_q entspricht der Ladung, die mit einem Mol bzw. 1 g Wasserstoff reagieren kann, für die maximale Ladung pro Masse gilt daher die Umrechnung $2,0 \text{ mol kg}^{-1} \cdot N_A \cdot e = 1,9 \cdot 10^5 \text{ A s kg}^{-1}$, ein Partikel mit einem Durchmesser von 300 nm hat damit eine maximale Mobilität von $\mu = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Verlauf des elektrischen Feldes in einer Pore ist nicht bekannt. Bei einem linearen Spannungsabfall über eine 100 µm dicke poröse Membran würde die Feldstärke bei einem R-Druck von 2000 Pa etwa 2 V m^{-1} betragen und eine zusätzliche elektrophoretische Teilchengeschwindigkeit von 2 mm s^{-1} verursachen. Diese liegt in der Größenordnung der durchschnittlichen Flussgeschwindigkeit von $U = 5 \text{ mm s}^{-1}$ für $\Delta p = 2000 \text{ Pa}$ und $a_{\text{hyd}} = 1,35 \text{ µm}$.

Um den Einfluss der elektrischen Ladungen zu untersuchen, wurde der Transport von Teilchen in einer Citrat-Natronlauge-Pufferlösung gemessen. Zum einen reduzieren die

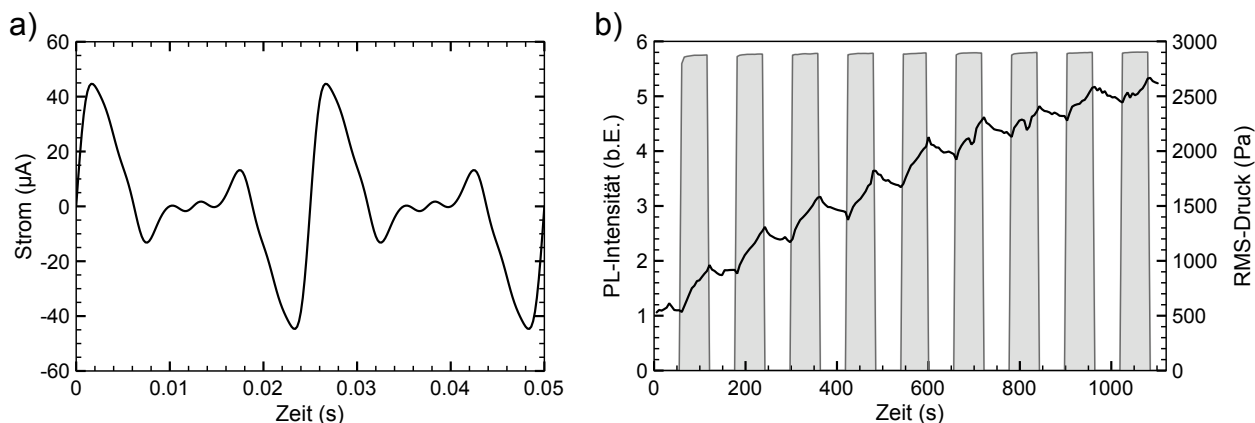


Abbildung 6.3: a) Durch das Strömungspotential verursachter Stromfluss für eine Citrat-NaOH-Pufferlösung mit $\text{pH} = 5$, b) PL-Entwicklung von 100 nm großen Teilchen in derselben Lösung.

hohen Ionenkonzentrationen von $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,096 \text{ mol l}^{-1}$ und $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$ die Debye-Abschirmlänge auf 1 nm. Zum anderen wird durch den niedrigen pH-Wert von 5 die Deprotonierung sowohl der Hydroxydgruppen der Porenwände als auch der Carboxylgruppen der Teilchen stark vermindert. Dadurch werden Strömungspotential und Elektrophorese unterdrückt.

Die an den Platinelektroden abfallende Spannung liegt unter der Auflösungsgrenze des Messaufbaus von 20 μV , und auch die Ladungsverschiebung ist stark reduziert (siehe Abb. 6.3a). Eine Photolumineszenzmessung für 100 nm große Teilchen in Pufferlösung ist in Abbildung 6.3b gezeigt. Die wesentlichen Merkmale des PL-Verlaufs sind auch hier unverändert, und ein Einfluss von elektrischen Ladungen auf die Entstehung dieser Eigenschaften kann ausgeschlossen werden. Subjektiv entsteht der Eindruck, dass die PL-Ab- und Zunahme mit der Zeit hier weniger stark ausgeprägt ist, vermutlich kommt es zur Anhaftung der Teilchen in den Poren.

Ein eventueller Einfluss der elektrischen Kräfte auf die Teilchenbewegung ließe sich durch den Wechsel zu einem anderen Lösungsmittel ganz unterbinden. Dieses Lösungsmittel muss unpolar sein, Carboxylgruppen müssen sich darin lösen können, und es darf das Polystyrol der Partikel nicht angreifen. Hexan (C_6H_{14}) erfüllt diese Eigenschaften, und es ist auch gelungen, getrocknete Teilchen darin zu lösen. Eine erfolgreiche PL-Messung war aber nicht möglich, da Hexan sehr flüchtig und deshalb nur schwer handhabbar ist und da es das PMMA der Messzelle angreift. Außerdem werden die Farbstoffmoleküle teilweise angegriffen, alle Teilchensorten emittieren in Hexan bei etwa $\lambda = 515 \text{ nm}$.

6.3 Wasseroszillation durch elektroosmotischen Fluss

Die Erzeugung eines *elektroosmotischen Flusses* in der Membran kann eine Alternative zu den Wasseroszillationen der Membranpumpe darstellen. Elektroosmose ist der zum Strömungspotential inverse Effekt: Das positiv geladene Wasser in den Poren wird durch ein externes elektrisches Feld bewegt [Yao03]. Mit Siliciumdioxid beschichtete makroporöse Membranen sind sehr effektive elektroosmotische Pumpen, d. h. es können hohe Flussraten erreicht werden. Die Größenordnung der in [Yao06] für Pumpen aus makroporösem Silicium mit vergleichbaren Porendimensionen berichteten Flussraten von $3 \text{ ml min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ konnte reproduziert werden (mit Natriumboratlösung und Elektroden aus Edelstahldrahtgeflecht bei einer Spannung von mehreren hundert Volt). Sie entsprechen einer ausreichend großen durchschnittlichen Flussgeschwindigkeit von einigen mm/s.

Der elektroosmotische Fluss hätte Vorteile gegenüber der Druckerzeugung durch eine Membranpumpe. So ist das Flussprofil nicht parabelförmig, sondern bis auf die diffuse Schicht konstant. Dadurch vereinfacht sich die theoretische Betrachtung der konvektiven Teilchenbewegung, da die Radialkomponente und der Gradient der Strömung stark reduziert werden. Die Faxén- und die Saffman-Kraft spielen eine viel kleinere Rolle. Es würde wahrscheinlich einen stärkeren Driftratscheneffekt geben, da er durch Interaktion der Teilchen mit der Porenwand zustande kommt, der Auftrieb der Saffman-Kraft aber für einen Teilchentransport weg von der Wand in die Porenmitte sorgt.

Ein typisches Problem bei elektroosmotischen Pumpen, die starke Gasentwicklung an den Elektroden durch Elektrolyse, ließe sich für die Driftratsche durch geschicktes Elektrodendesign wahrscheinlich verhindern, da das Wasser bzw. die Ladungen nur oszillieren müssen, und es nicht zu einem Netto-Ladungstransport und damit zu Elektrodenreaktionen kommen muss.

7 Weiterführende Experimente

In Kapitel 5 wurde gezeigt, dass mit dem verwendeten experimentellen Aufbau eine Bestimmung des Ratscheneffekts nicht möglich ist, da ein starker Vermischungseffekt einen eventuellen Teilchentransport überlagert. Die Vermischung findet statt, weil die Teilchenverteilung zu Beginn jeder Messung im Nichtgleichgewicht vorliegt. Eine anfängliche Teilchen-Gleichverteilung ist wiederum nicht möglich, da der Transport nicht in der Membran selbst, sondern *indirekt* über die Photolumineszenzintensität im oberen Reservoir der Messzelle bestimmt wird und ein befülltes Reservoir zu einem viel zu großen PL-Hintergrund führen würde.

Es gibt zwei verschiedene Ansätze, die Bestimmung des Teilchentransports doch zu ermöglichen: Zum einen ist dies die direkte und orts aufgelöste Messung der Teilchenkonzentration *in* der Membran. Der andere Ansatz ist die drastische Verkleinerung des Volumens des oberen Reservoirs. Wenn seine Größenordnung auf die des Membranvolumens reduziert wird, ist eine PL-Messung mit einer anfänglichen Gleichgewichts-Teilchenverteilung bei gutem Signal-Hintergrund-Verhältnis möglich, ohne dass ein Vermischungseffekt eine Rolle spielt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, die Photolumineszenz mittels *Konfokalmikroskopie* in der Membran und auf herkömmliche Weise bei reduziertem Membranvolumen zu bestimmen. In Kooperation mit der Universität Leipzig soll außerdem die Diffusion von Teilchen in Ratschenporen mittels *Kernspinresonanzspektroskopie mit gepulstem Feldgradienten* (PFG NMR) untersucht werden [Pri97, Pri98].

7.1 Konfokalmikroskopie

Voraussetzung für eine direkte Messung der Teilchen in den Poren ist eine für die anregenden und emittierten Wellenlängen transparente Membran. Da Silicium erst im infraroten Wellenlängenbereich durchsichtig wird, wurde eine Membran durch thermische Oxidation in Siliciumdioxid überführt. Dazu wurde eine Probe mit zylindrischen Poren maximaler Porosität geätzt und in einem Muffelofen bei 1100°C in Wasserdampf-Atmosphäre oxidiert.

Das Prinzip der konfokalen Fluoreszenzmikroskopie [Min61] ist in Abbildung 7.1a gezeigt, der genaue Aufbau ist beschrieben in [Hoh07, Hoh08]. Im Gegensatz zu einem normalen optischen Mikroskop wird nicht die gesamte Probe beleuchtet, sondern nur ein Beleuchtungspunkt, mit dem die Probe durch piezoelektrisches Verschieben abgerastert

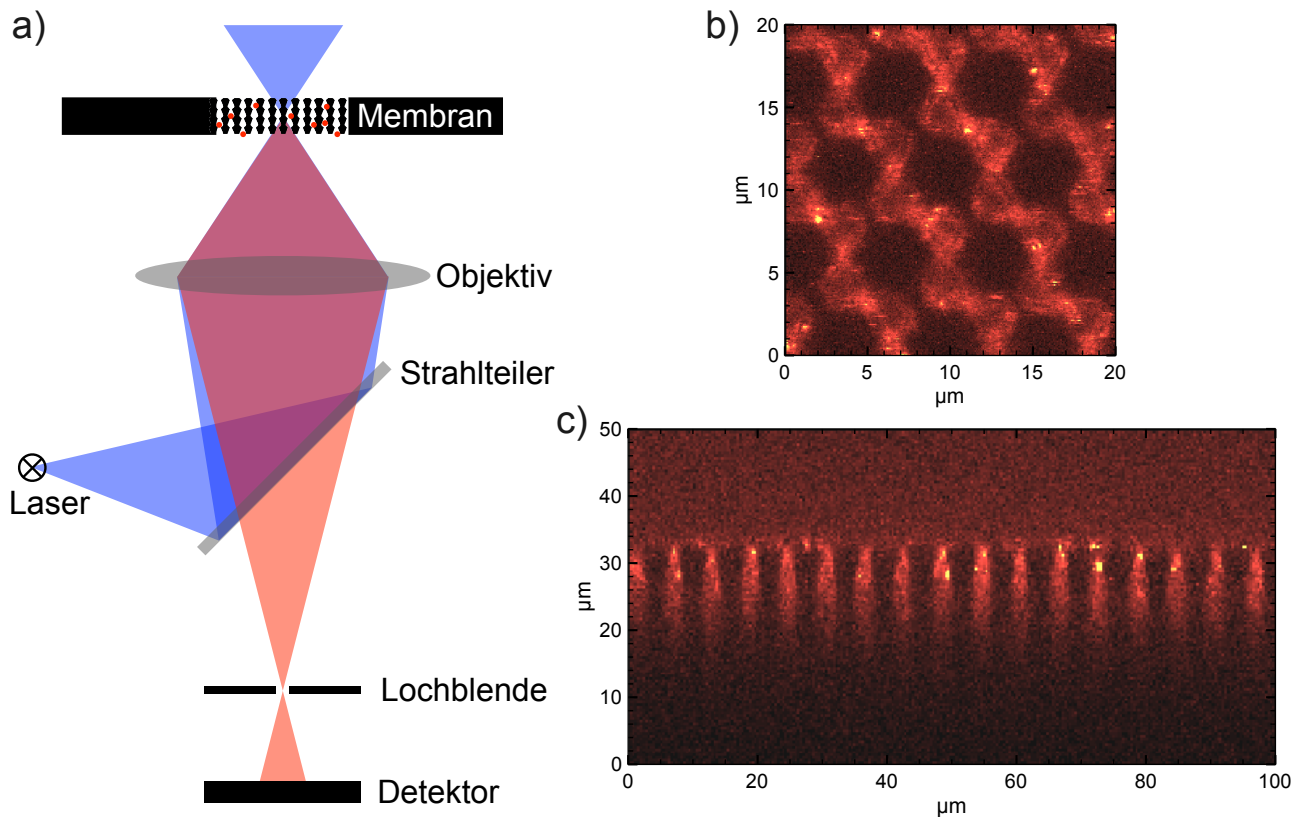


Abbildung 7.1: a) Schema der Konfokalmikroskopie, b) Aufnahme einer porösen SiO₂-Membran bei einer Anregungswellenlänge von 470 nm. Die Abbildung wurde senkrecht zur Porenwachstumsrichtung in Nähe der Membranoberfläche aufgenommen. c) Aufnahme senkrecht zur Oberfläche. Das Objektiv befindet sich oberhalb der Membran und Licht kann nur etwa 15 µm weit in die Membran eindringen.

wird. Der Punkt entspricht dem Fokus des Objektivs, er hat die Form eines dreidimensionalen Gaußprofils, und sein Volumen von einigen Femtolitern bestimmt die Auflösung des Mikroskops. Durch die Verwendung eines dichroitischen Spiegels als Strahlteiler kann ein und dasselbe Immersionsobjektiv zur Anregung und Detektion der Photolumineszenz benutzt werden. Die Intensität der PL wird mit einer Lawinenfotodiode gemessen. Die kleine Detektionsfläche der Diode funktioniert dabei als Lochblende, die außerhalb der Fokusebene eingefangenes Licht ausblendet.

Zwei Aufnahmen einer oxidierten Membran ohne Teilchen bei einer Anregung mit einer Wellenlänge von 470 nm sind in Abbildung 7.1b und c gezeigt. Das Siliciumdioxid selbst zeigt eine Fluoreszenz, und ein Blick ist nur in die obersten 15 µm der Membran möglich. Bei einer Anregung mit $\lambda = 633$ nm ist keine Fluoreszenz der Membran zu beobachten. Bei einer homogenen Befüllung mit (488/685) nm-Teilchen zeigen diese noch eine Restfluoreszenz, deren Intensität aber mit zunehmenden Abstand von der Membranoberfläche abnimmt.

Grundsätzlich ist die Konfokalmikroskopie eine geeignete Methode, um die Teilchenverteilung in der Membran zu bestimmen, für die tatsächliche Messung eines Ratscheneffekts müssten aber viele technische Hürden überwunden werden: Die Oxidation der porösen Membran müsste optimiert werden, um die Fluoreszenz zu unterdrücken, oder es müssten eine längere Anregungswellenlänge und entsprechende Teilchensorten mit anderen Farbstoffen verwendet werden. Eine Integration von Mikroskop und Messzelle inklusive Druckoszillator wäre aufwändig, da der Abstand von Objektiv und Membran auf wenige zehn Mikrometer begrenzt ist.

Durch das im Vergleich zu Silicium doppelt so große Volumen des Oxids verändert sich während der thermischen Oxidation außerdem die Form der Ratschenmodulationen, und die Membran steht unter großer mechanischer Spannung und wird bruchanfällig.

Die Methode erlaubt nur die Bestimmung einer Langzeit-Teilchenverteilung. Durch das Rasterverfahren dauert eine Aufnahme einige zehn Sekunden und ist auf einen Scanbereich von $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ begrenzt.

Eine zeitaufgelöste Messung wäre mit der verwandten Methode der ‚Micro-Particle Image Velocimetry‘ (μPIV) möglich [San98, Lin09]. In einem ebenfalls konfokalen Aufbau wird dabei ein größerer Ausschnitt der Fokusebene orts aufgelöst auf einen CCD-Chip abgebildet, und durch Kreuzkorrelation zweier in kurzem Abstand aufgenommener Bilder können die Trajektorien von einzelnen Teilchen bestimmt werden.

7.2 Reduktion des Reservoirvolumens

Um das Signal-Hintergrund-Verhältnis einer Photolumineszenzmessung zu maximieren, ist es sinnvoll, das Volumen des oberen Bassins so stark wie möglich zu verkleinern. Ein zu kleines Reservoir hat aber einen hydraulischen Widerstand, der gegenüber dem Widerstand der Membran nicht mehr vernachlässigbar ist. Dies führt zur Inhomogenität von Druckabfall und Fluidgeschwindigkeit in den verschiedenen Poren.

Im Experiment wurde das Volumen auf einen 6 mm breiten und $50\text{ }\mu\text{m}$ hohen, zu beiden Seiten offenen Kanal verkleinert. Dazu wurde statt dem PMMA-Reservoir ein Deckglas auf die Membran geklemmt mit $50\text{ }\mu\text{m}$ dicker PMMA-Folie als Abstandhalter. Das Reservoir pro Fläche ist damit etwa zweieinhalbmals größer als das Membranvolumen.

Für den hydraulischen Widerstand eines rechteckigen Kanals mit Länge L , Breite w , und Höhe h gilt in guter Näherung [Bru08]:

$$R_{\text{hyd}} = \frac{12\eta L}{1 - 0,63 \frac{h}{w}} \frac{1}{h^3 w}. \quad (7.1)$$

Der Widerstand oberhalb einer halben Membran beträgt damit $5 \cdot 10^7\text{ Pa s l}^{-1}$. Eine Membran mit 450 000 Poren mit der Länge $L = 100\text{ }\mu\text{m}$ und dem Radius $a_{\text{hyd}} = 1,35\text{ }\mu\text{m}$ hat einen deutlich größeren Widerstand von $3 \cdot 10^8\text{ Pa s l}^{-1}$. Eine zweidimensionale Finite-Elemente-Simulation eines Ausschnitts aus Membran und Reservoir (166 Poren mit $a_{\text{hyd}} = 1,35\text{ }\mu\text{m}$

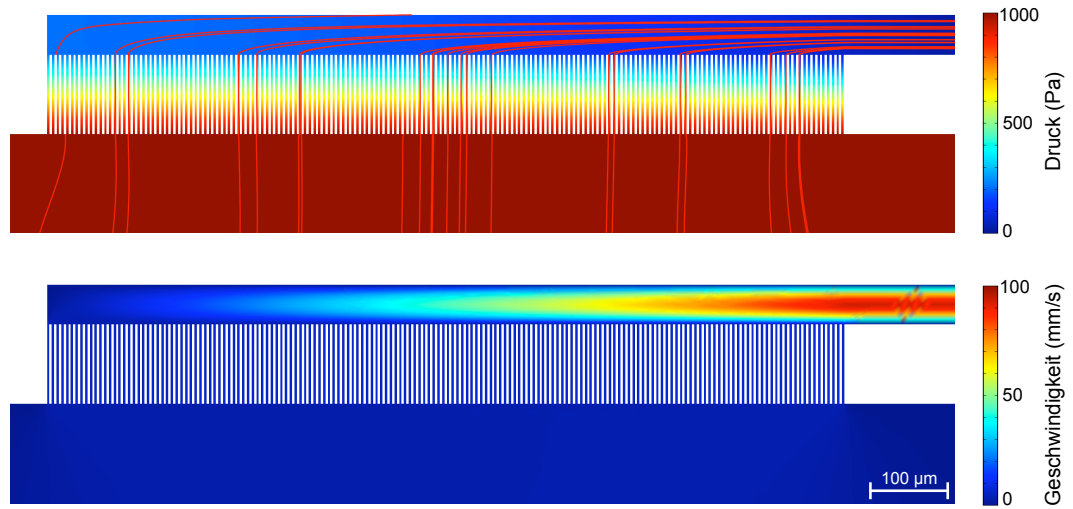


Abbildung 7.2: 2D-Finite-Elemente Simulation des Flusses und Druckverlaufs in einem Ausschnitt von Membran und Reservoir. Im unteren Bassin liegt ein konstanter Druck von 1000 Pa an. Das Wasser kann aus dem 50 μm hohen oberen Bassin nur seitlich entweichen. Im oberen Bild sind Strömungslinien markiert.

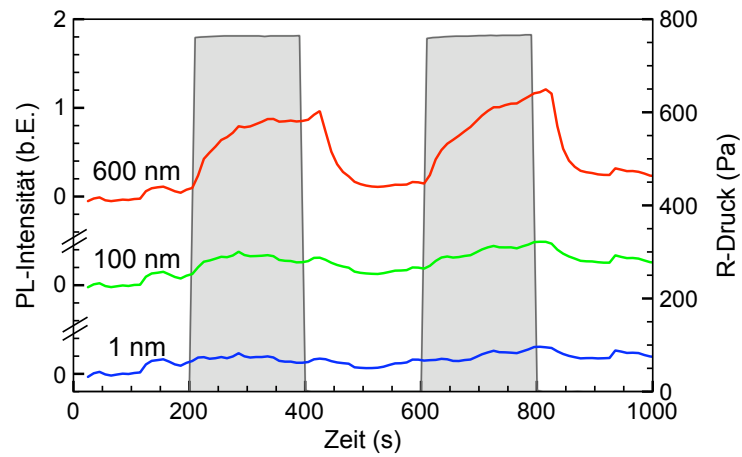


Abbildung 7.3: Photolumineszenzmessung dreier Teilchensorten bei minimalem Volumen des oberen Bassins.

und $L = 100 \mu\text{m}$, siehe Abbildung 7.2) zeigt, dass die Geschwindigkeit im Reservoir zwar deutlich größer wird als in den Poren, Druckabfall und Geschwindigkeit in diesem Ausschnitt aber weitestgehend homogen sind.

Eine erste Messung (siehe Abb. 7.3) zeigt eine sonst nie beobachtete Abhängigkeit der PL-Entwicklung von der Teilchengröße. Diese Abhängigkeit tritt auch bei geraden Poren auf. Eine Interpretation der Messung ist noch nicht möglich, da erst weitere Experimente mit reduziertem Bassinvolumen durchgeführt werden müssen. Man kann höchstens spekulieren, dass die Zunahme der PL der großen Teilchen durch die sterische Hinderung an den Porenöffnungen verursacht wird. Für die Abnahme der PL in den Aus-Phasen gibt es keine Erklärung.

8 Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich experimentell mit dem mikrofluidischen Transport von Kolloidpartikeln in den asymmetrisch modulierten Kanälen einer Membran aus makroporösem Silicium.

Die Membran wird von einer kolloidalen Suspension periodisch durchströmt. Es wird theoretisch vorausgesagt, dass es durch das Zusammenspiel von Konvektion, Diffusion und Interaktion der Teilchen mit den ratschenförmigen Porenwänden zur Auftrennung der Partikel nach ihrer Größe kommt. Dieser Ratscheneffekt hat potentiell viele Anwendungen in der chemischen Synthese oder in der Analyse von mesoskopischen Teilchen wie z. B. Viren oder Kolloiden.

Die Experimente stehen in enger Beziehung zu vorangegangenen, ebenfalls am Max-Planck-Institut Halle durchgeführten Messungen. Sie beruhen auf einer Konzentrationsmessung im oberen von zwei Reservoirien, die durch die poröse Membran getrennt werden. Die Anzahl der fluoreszierenden Teilchen wird dort über die Photolumineszenz-Intensität bestimmt. Wenn eine Oszillation der Flüssigkeit in der Membran erzeugt wird, kommt es zur Intensitätszunahme – diese wurde ursprünglich als Transport durch den Ratscheneffekt interpretiert. Nach Ausschalten der Oszillation nimmt die PL-Intensität ab, was als Rückdiffusion von Partikeln in die Membran hin zu einer Gleichgewichtsverteilung gedeutet wurde.

Die Experimente wurden umfassend erweitert; insbesondere erlauben neue Teilchensorten die simultane Detektion und Unterscheidung unterschiedlich großer Partikel. Dadurch sind reproduzierbare Messungen möglich, die neue robuste Ergebnisse liefern:

- Wasseroszillationen führen sowohl für Messungen mit Ratschenmembranen bei der möglicher Orientierungen als auch für zylindrische Poren zu einem Anstieg der Photolumineszenz. Nach Ausschalten der Oszillation nimmt die PL ab.
- Es gibt keine Abhängigkeit des Teilchentransports von der Partikelgröße. Dies konnte für einen sich über drei Größenordnungen erstreckenden Größenbereich gezeigt werden.
- Durch eine orts aufgelöste Messung der Flüssigkeitsbewegung kann eine Konvektionsströmung im oberen Reservoir nachgewiesen werden.
- Eine genaue Bestimmung des pro Wasseroszillation verdrängten Volumens zeigt eine unerwartet starke Oszillationsamplitude.

Diese Ergebnisse zeigen, dass der Teilchentransport *nicht* als Ratscheneffekt interpretiert werden kann. Sie ermöglichen eine neue Erklärung für die PL-Entwicklung:

- Eine Zunahme der Photolumineszenz wird durch eine starke Oszillationsbewegung des Wassers verursacht: Die Teilchen werden vom unteren ins obere Reservoir gemischt. Dem Mischen liegt dabei eine Nichtgleichgewichts-Teilchenverteilung zugrunde; um das PL-Signal-Hintergrund-Verhältnis zu verbessern, muss das obere Reservoir vor jeder Messung mit Wasser gespült werden.
- Die Abnahme der Intensität wird wahrscheinlich durch den konvektiven Transport der Partikel aus dem kleinen, auf einen Teilbereich des Reservoirs beschränkten Detektionsvolumen hervorgerufen.
- Die starke Überlagerung des Membrantransports mit der Konvektionsströmung bietet eine Erklärungsmöglichkeit für die ursprünglich beobachtete schlechte Reproduzierbarkeit. Aufgrund der Ortsabhängigkeit der Strömung kann bereits ein kleiner Versatz des Detektionsfokus zu einer anderen Beobachtung führen.

Diese Ergebnisse zeigen *nicht*, dass die Teilchen in den Poren keinen Driftratscheneffekt erfahren, sondern dass ein eventueller Effekt von stärkeren parasitären Transportmechanismen überlagert wird. Um doch einen Ratscheneffekt nachzuweisen und um herauszufinden, ob er sich für Separationsanwendungen nutzen lässt, ist ein deutlich veränderter Versuchsaufbau notwendig. Dieser Aufbau müsste entweder eine direkte und ortsaufgelöste Messung der Partikelkonzentration in der Membran bieten oder eine Messung mit einer anfänglichen Teilchenverteilung im Gleichgewicht ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [Ang00] H. ANGERMANN, W. Henrion, A. Röseler und M. Rebien: „Wet-chemical passivation of Si(111)- and Si(100)-substrates“, *Mat. Sci. Eng. B* **73**, Nr. 1–3, S. 178–183, Apr. 2000.
- [Ast97] R. D. ASTUMIAN: „Thermodynamics and Kinetics of a Brownian Motor“, *Science* **276**, Nr. 5314, S. 917–922, Mai 1997.
- [Aut88] T. R. AUTON, J. C. R. Hunt und M. Prud’homme: „The force exerted on a body in inviscid unsteady non-uniform rotational flow“, *J. Fluid Mech.* **197**, S. 241–257, Dez. 1988.
- [Bas88] A. B. BASSET: „On the Motion of a Sphere in a Viscous Liquid“, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **179**, Nr. 1, S. 43–63, Mai 1888.
- [Bre62] F. P. BRETHERTON: „The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds numbers“, *J. Fluid Mech.* **14**, Nr. 1, S. 284–304, Oct. 1962.
- [Bre07] M. BRENK: „Algorithmische Aspekte der Fluid-Struktur-Wechselwirkungen auf kartesischen Gittern“, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Dez. 2007.
- [Bre08] M. BRENK, H.-J. Bungartz, M. Mehl, I. L. Muntean, T. Neckel und T. Weinzierl: „Numerical Simulation of Particle Transport in a Drift Ratchet“, *SIAM J. Sci. Comput.* **30**, Nr. 6, S. 2777–2798, Oct. 2008.
- [Bru08] H. BRUUS: „Theoretical Microfluidics“, *Oxford University Press*, Oxford, 2008.
- [Cur94] P. CURIE: „Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d’un champ électronique et d’un champ magnétique“, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **3**, Nr. 1, S. 393–415, 1894.
In: „Oeuvres de Pierre Curie“, *Gauthier-Villars*, Paris, 1908.
- [Dec06] P. DECHADILOK, W. M. Deen: „Hindrance Factors for Diffusion and Convection in Pores“, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, Nr. 21, S. 6953–6959, Sept. 2006.
- [Dee87] W. M. DEEN: „Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores“, *AIChE J.* **33**, Nr. 9, S. 1409–1425, Sept. 1987.

- [DiC07] D. DiCARLO, D. Irimia, R. G. Tompkins und M. Toner: „Continuous inertial focussing, ordering, and separation of particles in microchannels“, *PNAS* **104**, Nr. 48, S. 18892–18897, Nov. 2007.
- [Dre92] K. E. DREXLER: „Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation“, *John Wiley & Sons*, New York, 1992.
- [Ein05] A. EINSTEIN: „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“, *Ann. Phys.* **322**, Nr. 8, S. 549–560, 1905.
- [Elm02] F. J. ELMER, R. Ketzmerick und M. Weiß: Java-Applet „Brownian Motor“, <http://monet.physik.unibas.ch/~elmer/bm/>, Feb. 2002.
- [Eng04] M. ENGLER, N. Kockmann, T. Kiefer und P. Woias: „Numerical and experimental investigations on liquid mixing in static micromixers“, *Chem. Eng. J.* **101**, Nr. 1–3, S. 315–322, Aug. 2004.
- [Etl02] D. ETLING: „Theoretische Meteorologie: Eine Einführung“, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 2002.
- [Fax22] H. FAXÉN: „Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen Wänden eingeschlossen ist“, *Ann. Phys.* **373**, Nr. 10, S. 89–119, 1922.
- [Fey63] R. P. FEYNMAN, R. B. Leighton und M. Sands: „The Feynman Lectures on Physics“, Band 1, Teil 2, *Addison Wesley*, Reading, 1963.
- [Fok14] A. D. FOKKER: „Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld“, *Ann. Phys.* **348**, Nr. 5, S. 810–820, 1914.
- [Fu08] J. FU, P. Mao und J. Han: „Artificial molecular sieves and filters: a new paradigm for biomolecule separation“, *Trends Biotechnol.* **26**, Nr. 6, S. 311–320, Juni 2008.
- [Gid66] J. C. GIDDINGS: „A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities“, *Sep. Sci.* **1**, Nr. 1, S. 123–125, Sept. 1966.
- [Gid76] J. C. GIDDINGS, F. J. F. Yang und M. N. Myers: „Flow Field-Flow Fractionation: A versatile new fractionation method“, *Science* **193**, Nr. 4259, S. 1244–1245, Sept. 1976.
- [Gid93] J. C. GIDDINGS: „Field-Flow Fractionation: Analysis of Macromolecular, Colloidal, and Particulate Materials“, *Science* **260**, Nr. 5113, S. 1456–1465, Juni 1993.
- [Hän05] P. HÄNGGL, F. Marchesoni und F. Nori: „Brownian Motors“, *Ann. Phys.* **14**, Nr. 1–3, S. 51–70, Feb. 2005.

- [Han08] J. HAN, J. Fu und R. B. Schoch: „Molecular sieving using nanofilters: Past, present and future“, *Lab Chip* **8**, Nr. 1, S. 23–33, Jan. 2008.
- [Hig95] J. J. L. HIGDON und G. P. Muldowney: „Resistance functions for spherical particles, droplets and bubbles in cylindrical tubes“, *J. Fluid Mech.* **298**, S. 193–210, Sep. 1995.
- [Hoh07] J. HOHLBEIN, M. Steinhart, C. Schiene-Fischer, A. Benda, M. Hof und C. G. Hübner: „Confined Diffusion in Ordered Nanoporous Alumina Membranes“, *Small* **3**, Nr. 3, S. 380–385, März 2007.
- [Hoh08] J. HOHLBEIN: „Single Molecule Fluorescence Detection in Nanoscale Confinement“, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, März 2008.
- [Hua04] L. R. HUANG, E. C. Cox, R. H. Austin und J. C. Sturm: „Continuous Particle Separation Through Deterministic Lateral Displacement“, *Science* **304**, Nr. 5673, S. 987–990, Mai 2004.
- [Hul08] S. E. HULME, W. R. DiLuzio, S. S. Shevkoplyas, L. Turner, M. Mayer, H. C. Berg und G. M. Whitesides: „Using ratchets and sorters to fractionate motile cells of *Escherichia coli* by length“, *Lab Chip* **8**, Nr. 11, S. 1888–1895, Nov. 2008.
- [Jen96] K. D. JENSEN, S. K. R. Williams und J. C. Giddings: „High-speed particle separation and steric inversion in thin flow field-flow fractionation channels“, *J. Chromatogr. A* **746**, Nr. 1, S. 137–145, Okt. 1996.
- [Joh98] R. W. JOHNSON, Hrsg.: „The handbook of fluid dynamics“, *CRC Press*, Boca Raton, Mai 1998.
- [Kam03] A. E. KAMHOLZ: „A microscale Brownian ratchet“, *Nat. Mater.* **2**, S. 507–508, Aug. 2003.
- [Ker70] W. KERN und D. A. Puotinen: „Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology“, *RCA Rev.* **31**, Nr. 2, S. 187–206, Juni 1970.
- [Ket00] C. KETTNER, P. Reimann, P. Hänggi und F. Müller: „Drift ratchet“, *Phys. Rev. E* **61**, Nr. 1, S. 312–323, Jan. 2000.
- [Kir04] B. J. KIRBY und E. F. Hasselbrink Jr.: „Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations“, *Electrophoresis* **25**, Nr. 2, S. 187–292, Jan. 2004.
- [Kit99] K. KITAMURA, M. Tokunaga, A. H. Iwane und T. Yanagida: „A single myosin head moves along an actin filament with regular steps of 5.3 nanometers“, *Nature* **397**, S. 53–57, Juli 1999.

- [Kle99] T. KLEIN und C. Hürzeler: „Charakterisierung von Biopolymeren, Proteinen, Partikeln und Kolloiden mit Feldflußfraktionierung“, *GIT Labor-Fachz.* **11**, S. 1224–1228, Mai 1999.
- [Leh90] V. LEHMANN und H. Föll: „Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon“, *J. Electrochem. Soc.* **137**, Nr. 2, S. 653–659, Feb. 1990.
- [Leh93] V. LEHMANN: „The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon“, *J. Electrochem. Soc.* **140**, Nr. 10, S. 2836–2843, Okt. 1993.
- [Leh02] V. LEHMANN: „Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications“, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2002.
- [Lin99] H. LINKE, T. E. Humphrey, A. Löfgren, A. O. Sushkov, R. Newbury, R. P. Taylor und P. Omling: „Experimental Tunneling Ratchets“, *Science* **286**, Nr. 5448 S. 2314–2317, Dez. 1999.
- [Lin05] H. LINKE, M. T. Downton und M. J. Zuckerman: „Performance characteristics of Brownian motors“, *Chaos* **15**, Nr. 2, 026111, Juni 2005.
- [Lin09] R. LINDKEN, M. Rossi, S. Große und J. Westerweel: „Micro-Particle Image Velocimetry (μ PIV): Recent developments, applications, and guidelines“, *Lab Chip*, 2009, DOI: 10.1039/b906558j.
- [Lob04] V. LOBASKIN, B. Dünweg und C. Holm: „Electrophoretic mobility of a charged colloidal particle: a computer simulation study“, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, Nr. 38, S4063–S4073, Sep. 2004.
- [Los09] D. LOSIC, M. Lillo und D. Losic Jr.: „Porous Alumina with Shaped Pore Geometries and Complex Pore Architectures Fabricated by Cyclic Anodization“, *Small* **5**, Nr. 12, S. 1392–1397, Juni 2009.
- [Mag53] G. MAGNUS: „Ueber die Abweichung der Geschosse, und: Ueber eine auffallende Erscheinung bei rotierenden Körpern“, *Ann. Phys.* **164**, Nr. 1, S. 1–29, 1853.
- [Mar02] C. MARQUET, A. Buguin, L. Talini und P. Silberzan: „Rectified Motion of Colloids in Asymmetrically Structured Channels“, *Phys. Rev. Lett.* **88**, Nr. 16, S. 168301, Apr. 2002.
- [Mat02] S. MATTHIAS: „Experimenteller Nachweis einer Drift-Ratsche“, *Diplomarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Okt. 2002.
- [Mat03] S. MATTHIAS und F. Müller: „Asymmetric pores in a silicon membrane acting as massively parallel brownian ratchets“, *Nature* **424**, S. 53–57, Juli 2003.

- [Mat05] S. MATTHIAS, F. Müller, J. Schilling und U. Gösele: „Pushing the limits of macroporous silicon etching“, *Appl. Phys. A* **80**, Nr. 7, S. 1391–1396, Apr. 2005.
- [Max83] M. R. MAXEY und J. J. Riley: „Equation of motion for a small rigid sphere in nonuniform flow“, *Phys. Fluids* **26**, Nr. 4, S. 883–889, Apr. 1983.
- [Meh08] M. MEHL, M. Brenk, H.-J. Bungartz, K. Daubner, I. L. Muntean und T. Neckel: „An Eulerian approach for partitioned fluid-structure simulations on Cartesian grids“, *Comput. Mech.* **43**, Nr. 1, S. 115–124, Dez. 2008.
- [Min61] M. MINSKY: „Microscopy Apparatus“, *United States Patent Office*, Patentnr. 3013467, angemeldet Nov. 1957, erteilt Dez. 1961.
- [Mor08] K. J. MORTON, K. Loutherbach, D. W. Inglis, O. K. Tsui J. C. Sturm, S. Y. Chou und R. H. Austin: „Hydrodynamic metamaterials: Microfabricated arrays to steer, refract, and focus streams of biomaterials“, *PNAS* **105**, Nr. 21, S. 7434–7438, Mai 2008.
- [Mül00] F. MÜLLER, A. Birner, J. Schilling, U. Gösele, C. Kettner und P. Hänggi: „Membranes for Micropumps from Macroporous Silicon“, *phys. stat. sol. (a)* **182**, Nr. 1, S. 585–590, Nov. 2000.
- [Nag07] S. NAGRATH, L. V. Sequist, S. Maheswaran, D. W. Bell, D. Irimia, L. Ulkus, M. R. Smith, E. L. Kwak, S. Digumathy, A. Muzikansky, P. Ryan, U. J. Balis, R. G. Tompkins, D. A. Haber und M. Toner: „Isolation of rare circulating tumour cells in cancer by microchip technology“, *Nature* **450**, S. 1235–1239, Dez. 2007.
- [Nol98] J. P. NOLAN und L. A. Sklar: „The emergence of flow cytometry for sensitive, real-time measurements of molecular interaction“, *Nat. Biotechnol.* **16**, Nr. 7, S. 633–638, Juli 1998.
- [Ott89] J. M. OTTINO: „The kinematics of mixing: stretching, chaos, and transport“, *Cambridge University Press*, Cambridge, 1989.
- [Pha07] H. T. M. PHAM, J. Wei, C. R. de Boer und P. M. Sarro: „In-situ isotropic and anisotropic DRIE sequence for massive parallel multistage brownian ratchets“, *Proc. of Transducers and Eurosensors 2007*, S. 497–500, Juni 2007.
- [Pla17] M. K. E. L. PLANCK : „Über einen Satz der statistischen Dynamik und seine Erweiterung in der Quantentheorie“, *Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss.*, S. 324–341, 1917.
- [Poi46] J. L. M. POISEUILLE: „Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres.“, *Mémoires présentés par divers savants à l'Académie Royale des Sciences de l'Institut de France* **9**, S. 433–544, 1846.

- [Pri97] W. S. PRICE: „Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part I. Basic theory“, *Concepts Magn. Reson.* **9**, Nr. 5, S. 299–336, 1997.
- [Pri98] W. S. PRICE: „Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance as a tool for studying translational diffusion: Part II. Experimental aspects“, *Concepts Magn. Reson.* **10**, Nr. 7, S. 197–237, 1998.
- [Qui59] G. H. QUINCKE: „Ueber eine neue Art elektrischer Ströme“, *Ann. Phys.* **183**, Nr. 5, S. 1–47, 1859.
- [Ray77] J. W. STRUTT, 3. BARON RAYLEIGH: „On the irregular flight of a tennis-ball“, *Messenger of Mathematics* **7**, S. 14–16, 1877.
- [Ree84] M. W. REEKS und S. McKee: „The dispersive effects of Basset history forces on particle motion in a turbulent flow“, *Phys. Fluids* **27**, Nr. 7, S. 1573–1582, Juli 1984.
- [Reg07a] J. REGTMEIER, R. Eichhorn, T. T. Duong, P. Reimann, D. Anselmetti und A. Ros: „Pulsed-field separation of particles in a microfluidic device“, *Eur. Phys. J. E* **22**, Nr. 4, S. 335–340, Apr. 2007.
- [Reg07b] J. REGTMEIER, S. Grauwin, R. Eichhorn, P. Reimann, D. Anselmetti und A. Ros: „Acceleration of absolute negative mobility“, *J. Sep. Sci.* **30**, Nr. 10, S. 1461–1467, Mai 2007.
- [Rei02] P. REIMANN und P. Hänggi: „Introduction to the physics of Brownian motors“, *Appl. Phys. A* **75**, Nr. 2, S. 169–178, Aug. 2002.
- [Ros05] A. ROS, R. Eichhorn, J. Regtmeier, T. T. Duong, P. Reimann und D. Anselmetti: „Absolute negative particle mobility“, *Nature* **436**, S. 928, Aug. 2005.
- [Rot90] N. ROTT: „Note on the history of the Reynolds number“, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **22**, S. 1–11, Jan. 1990.
- [Rub61] S. I. RUBINOW und J. B. Keller: „The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid“, *J. Fluid Mech.* **11**, Nr. 3, S. 447–459, Nov. 1961.
- [Saf65] P. G. SAFFMAN: „The lift on a small sphere in a slow shear flow“, *J. Fluid Mech.* **22**, Nr. 2, S. 385–400, Juni 1965.
- [San98] J. G. SANTIAGO, S. T. Wereley, C. D. Meinhart, D. J. Beebe und R. J. Adrian: „A particle image velocimetry system for microfluidics“, *Exp. Fluids* **25**, Nr. 4, S. 316–319, Sep. 1998.

- [Sch06] M. SCHINDLER: „Free-Surface Microflows and Particle Transport“, *Dissertation*, Universität Augsburg, Apr. 2006.
- [Sch07] M. SCHINDLER, P. Talkner, M. Kostur und P. Hänggi: „Accumulating particles at the boundaries of a laminar flow“, *Physica A* **385**, Nr. 1, S. 46–58, Nov. 2007.
- [Smo06] M. v. SMOLUCHOWSKI: „Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen“, *Ann. Phys.* **326**, Nr. 14, S. 756–780, 1906.
- [Smo12] M. v. SMOLUCHOWSKI: „Experimentell nachweisbare, der üblichen Thermodynamik widersprechende Molekularphänomene“, *Physik. Zeitschr.* **13**, S. 1069–1080, 1912.
- [Sto45] G. G. STOKES: „On the Theories of the Internal Friction of Fluids in Motion, and of the Equilibrium and Motion of Elastic Solids“, *Trans. Camb. Phil. Soc.* **8**, S. 287 ff., Apr. 1845.
In: G. G. STOKES: „Mathematical and Physical Papers“, Vol. 1, *Cambridge University Press*, Cambridge, S. 75–129, 1880.
- [Sto51] G. G. STOKES: „On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums“, *Trans. Camb. Phil. Soc.* **9**, Nr. 8, S. 8–106, 1851.
In: G. G. STOKES: „Mathematical and Physical Papers“, Vol. 3, *Cambridge University Press*, Cambridge, S. 1–149, 1901.
- [Sto04] H. A. STONE, A. D. Stroock und A. Ajdari: „Engineering Flows in Small Devices: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip“, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **36**, S. 381–411, Jan. 2004.
- [Sut05] W. SUTHERLAND: „A Dynamical Theory of Diffusion for Non-Electrolytes and the Molecular Mass of Albumin“, *Philos. Mag. Ser. 6* **9**, Nr. 54, S. 781–785, Juni 1905.
- [Sut93] S. P. SUTERA und R. Skalak: „The History of Poiseuille’s Law“, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **25**, S. 1–19, Jan. 1993.
- [Tay53] G. TAYLOR: „Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube“, *Proc. R. Soc. Lond. A* **219**, S. 186–203, Aug. 1953.
- [Ton05] M. TONER und D. Irimia: „Blood-on-a-Chip“, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **7**, S. 77–103, Aug. 2005.
- [Vas05] P. VASTAMÄKI, M. Jussila und M.-L. Riekkola: „Continuous two-dimensional field-flow fractionation: a novel technique for continuous separation and collection of macromolecules and particles“, *Analyst* **130**, S. 427–432, Aug. 2005.

- [Vil03] J. E. VILLEGAS, S. Savel'ev, F. Nori, E. M. Gonzalez, J. V. Anguita, E. Garcia und J. L. Vincent: „A Superconducting Reversible Rectifier That Controls the Motion of Magnetic Flux Quanta“, *Science* **302**, Nr. 5648, S. 1188–1191, Nov. 2003.
- [Vol92] W. D. VOLKMUTH und R. H. Austin: „DNA electrophoresis in microlithographic arrays“, *Nature* **358**, S. 600–602, Aug. 1992.
- [Yao03] S. YAO und J. G. Santiago: „Porous glass electroosmotic pumps: theory“, *J. Colloid Interface Sci.* **268**, Nr. 1, S. 133–142, Dez. 2003.
- [Yao06] S. YAO, A. M. Myers, J. D. Posner, K. A. Rose und J. G. Santiago: „Electroosmotic Pumps Fabricated From Porous Silicon Membranes“, *J. MEMS* **15**, Nr. 3, S. 717–728, Juni 2006.
- [Yoo09] D. H. YOON, J. B. Ha, Y. K. Bahk, T. Arakawa, S. Shoji und J. S. Go: „Size-selective separation of micro beads by utilizing secondary flow in a curved rectangular microchannel“, *Lab Chip* **9**, Nr. 1, S. 87–90, Jan. 2009.
- [Zha05] Y. ZHANG, R. B. Barber und D. R. Emerson: „Particle Separation in Microfluidic Devices – SPLITT Fractionation and Microfluidics“, *Current Analytical Chemistry* **1**, Nr. 1, S. 345–354, Jan. 2005.

Danksagung

Ich danke allen herzlich, die zu dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Ulrich Gösele für die Aufnahme an das Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik.
- Dr. Frank Müller für die fachliche Betreuung der Arbeit, für seine stetige Bereitschaft zu Diskussionen, für viele Ideen und Vorschläge zur Messung des Teilchentransports und für das Redigieren dieser schriftlichen Arbeit.
- Dr. Andreas Langner für die sehr gute Zusammenarbeit, die Einweisung in das Ätzen von makroporösem Silicium und für Diskussionen über die Driftratsche.
- Markus Geuß, Dr. Oussama Moutanabbir und Prof. Dr. Ralf Wehrspohn für Diskussionen und Vorschläge zur Messung der Teilchenverteilung.
- Kornelia Sklarek und Matthias Geilhufe für Unterstützung bei der Herstellung von makroporösen Membranen.
- Dana Kahra, Richard Börner und Prof. Dr. Christian Hübner von der Universität zu Lübeck für die Einführung in die Konfokalmikroskopie und Messzeit am Mikroskop.
- Dr. Jan-Martin Wagner für Ratschläge zur Typographie und Hans Goldenbaum für das Korrekturlesen des Manuskripts.
- Allen Kollegen des Max-Planck-Instituts und der Max Planck Research School für die freundschaftliche Atmosphäre und die gute Zusammenarbeit, neben allen oben genannten besonders Jan Bauer, Johannes de Boor, Silko Grimm, Dr. Reinald Hillebrand, Dr. Johannes Hohlbein, Rosamunde Möhner, Dr. Volker Schmidt, Prof. Dr. Martin Steinhart, Dr. Kathrin Schwirn, Hilmar Straube, Dr. Vadim Talalaev, Alexander Vogel und Jörg Wittemann.
- Besonders danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während der Zeit der Doktorarbeit.

Erklärung

Ich erkläre, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Klaus Mathwig

Halle (Saale), am 10. Juli 2009