Prof. Dr. Holger Müller, Michael Hohensee, Department of Physics, 366 Le Conte Hall, University of California, Berkeley, CA 94720, USA. Prof. Dr. Claus Lämmerzahl, ZARM, Universität Bremen, Am Fallturm, 28359 Bre-

klassischen Testobjekten werden weiter verbessert, z. B. mit der 2016 startenden MICROSCOPE-Mission. Sicher ist, dass iede Abweichung vom Äquivalenzprinzip unser physikalisches Weltbild revolutionieren würde.

> Holger Müller, Michael Hohensee und Claus Lämmerzahl

- [1] T. Damour, F. Piazza und G. Veneziano, Phys. Rev. D 66, 046007(2002); E. Göklü und C. Lämmerzahl, Class. Quant. Grav. 25, 105012 (2008)
- [2] D. Schlippert et al., Phys. Rev. Lett. 112, 203002 (2014)
- [3] R. Colella, A.W. Overhauser und S.A. Werner, Phys. Rev. Lett. 34, 1472 (1975)
- [4] T. Jenke et al., Phys. Rev. Lett. 112, 151105 (2014)
- [5] A. Peters, K. Y. Chung und S. Chu,

- Nature 400, 849 (1999)
- [6] S. Fray, C. A. Diez, T. W. Hänsch und M. Weitz, Phys. Rev. Lett. 93, 240404
- [7] H. Müller, A. Peters und S. Chu, Nature 463, 926 (2010)
- [8] M. A. Hohensee, H. Müller und R. B. Wiringa, Phys. Rev. Lett. 111, 151102
- [9] M. G. Tarallo et al., arXiv:1403.1161

Das Salz in der DNA-Suppe

Welchen Einfluss haben Salzionen auf die Bewegung von DNA-Molekülen in einem Temperaturgradienten?

oleküle lassen sich durch verschiedene Mechanismen in Flüssigkeiten bewegen, etwa durch ein elektrisches Potential (Elektrophorese) oder durch einen Temperaturgradienten (Thermophorese). Bereits seit dem 19. Jahrhundert ist bekannt, dass sich in einer Salzlösung mit Temperaturgradienten die Ionen auf der kalten Seite anreichern (Soret-Effekt). In den vergangenen Jahren wurde dies in kolloidalen Dispersionen ausführlich untersucht [1]. Die Thermophorese lässt sich nutzen, um Makromoleküle nach Molekulargewicht zu trennen [2], und findet bei der Untersuchung von Protein-

θ Θ 0 **⊕** 0 Ф Ф 000 0 9 9 **⊕** 0 Θ Ф ĕ **⊕** Θ ĕ Ф **⊕** Θ Θ Ф Θ

Bei der Thermoelektrophorese in einer Elektrolytlösung mit negativem Seebeck-Koeffizienten, etwa Kaliumfluorid, zeigt das elektrische Feld $E = S \nabla T$ vom Warmen ins Kalte. Entsprechend wandert negativ geladene DNA, z. B. ein Pentamer (rot, Mitte) zu höherer Temperatur. Zu sehen sind auch die makroskopischen Oberflächenladungen sowie die Gegenionen zur DNA; der gestrichelte Kreis zeigt die Ausdehnung der Abschirmwolke. Ist der Seebeck-Koeffizient positiv wie bei NaCl, sind die Oberflächenladungen vertauscht und die Richtungspfeile umgekehrt.

wechselwirkungen Anwendung [3]. Zudem stellt Thermophorese möglicherweise einen wichtigen Baustein zur frühen Evolution dar [4].

Die zu Grunde liegenden Mechanismen sind allerdings nicht vollständig verstanden. Wie die Gruppe von Dieter Braun von der LMU München nun berichtet, hängt die Thermophorese von DNA in wässeriger Lösung stark vom Elektrolyten ab und ändert für manche Salze sogar das Vorzeichen [5]. Braun und Mitarbeiter fanden dabei einen erheblichen nichtionischen Beitrag zur Beweglichkeit von DNA.

Anders als bei Sedimentation wirkt beim kolloidalen Transport (Phorese) aufgrund eines Gradienten von Konzentration, Temperatur oder elektrischem Feld keine äußere Kraft auf das Teilchen. Thermophorese resultiert aus thermodynamischen Kräften, die ein Temperaturgradient erzeugt. Am besten sind dabei die elektrischen Ladungseffekte verstanden: Ein geladenes Kolloidteilchen in wässeriger Lösung ist von einer Wolke von Gegenionen abgeschirmt; die Dicke dieser elektrischen Doppelschicht ist durch die Debye-Länge gegeben. Auf der kälteren Seite ist diese allerdings geringfügig kleiner und der osmotische Druck der Salzionen entsprechend größer. Letztere diffundieren daher entlang der Oberfläche zu höherer Temperatur. Die entstehende Scherspannung übt auf die Teilchen eine entgegengesetzte Kraft aus; sie wandern ins Kalte mit einer Geschwindigkeit $u = -D_{\rm T} \nabla T$, wobei die Mobilität $D_{\rm T}$ im Allgemeinen positiv ist.

Neben dieser Thermophorese im engeren Sinne verursacht die Temperaturabhängigkeit der Elektrolyteigenschaften eine Reihe von Sekundärfeldern [6]. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Seebeck-Effekt (Abb.): Wie eingangs erwähnt, haben Salzionen die Tendenz, sich auf der kalten Seite anzureichern. Allerdings unterscheiden sich Kationen und Anionen in ihrem thermotropen Verhalten; dies führt zu einem Überschuss einer Ionensorte auf der einen Seite und zu einem entsprechenden Defizit auf der anderen. Diese Oberflächenladungen erzeugen ein makroskopisches Thermopotential zwischen kalt und warm sowie ein thermoelektrisches Feld $E = S \nabla T$, mit dem Seebeck-Koeffizienten S der Salzlösung. Letzterer ist durch die Lösungsenthalpie h_{\pm} (oder Transportwärme) der Ionen bestimmt,

$$S = (k_B/e) (h_- - h_+)/(2k_BT)$$
, (1)

wobei der Aktivitätsfaktor gleich eins gesetzt ist. Typische Werte für S liegen um 100 µV/K und sind damit erheblich größer als der thermoelektrische Koeffizient in Metallen und Halbleitern.

Mit dem thermoelektrischen Term und der üblichen elektrophoretischen Mobilität μ ergibt sich die Driftgeschwindigkeit eines Kolloidteilchens oder eines Biomoleküls

$$u = -D_{\mathrm{T}}\nabla T + \mu \, S \, \nabla T \qquad (2)$$

Der Seebeck-Koeffizient kann beide Vorzeichen annehmen. Mehrere in den letzten Jahren durchgeführte Experimente zeigten, dass diese "Thermo-Elektrophorese"

häufig den dominanten Beitrag stellt. Wegen des entgegengesetzten Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten wandern Kolloidteilchen in NaCl-Lösung ins Kalte und in NaOH ins Warme.

Die erwähnten Mechanismen beruhen auf der Teilchenladung. Bei höherem Salzgehalt schrumpft die elektrische Doppelschicht, und die thermophoretische Beweglichkeit D_T nimmt entsprechend ab. Dieter Brauns Gruppe hat nun Thermophorese von DNA in wässeriger Lösung verschiedener Alkalihalogenid-Salze untersucht und dabei Salzgehalt, Temperatur und Molekulargewicht variiert. Als ein Hauptergebnis weisen die Experimente die Existenz eines ladungsunabhängigen Beitrags zu D_T nach. Dieser nichtionische Anteil hängt zudem stark von der Temperatur ab, wie es unter anderem bereits für Proteine beobachtet worden war [7].

Im Gegensatz hierzu zeigte sich bei der Beweglichkeit geladener Polystyrenteilchen kein nichtionischer Anteil [8]. Dies lässt darauf schließen, dass die Kräfte, die jeweils auf geladene Kolloidteilchen und DNA wirken, recht unterschiedlicher Natur sind. Möglicherweise liegt dies an den Dispersionskräften der in Biomolekülen vorhandenen Aminosäuren. Eine andere Erklärung führt als Grund den hydrophoben Effekt und die Käfigbildung der ersten Wasserschicht an. Diese wurden im Zusammenhang mit der außerordentlich starken Thermophorese von PNIPAM-Mikrogelen in wässeriger Lösung diskutiert [9]. Die thermosensiblen Eigenschaften dieses Polymers sind für biomedizinische Anwendung von Interesse. Schließlich könnte auch das Verhältnis von Kolloidradius zu Abschirmlänge eine Rolle spielen [9].

Die Braun-Gruppe hat insgesamt elf verschiedene Alkali-Halogenid-Salze systematisch untersucht und dabei eine gute Übereinstimmung des Seebeck-Effekts mit bekannten Ionenenthalpien h_{\pm} gefunden. Erstaunlicherweise folgt die Beweglichkeit der DNA-Moleküle dabei weitgehend den 1888 von Franz Hofmeister entdeckten Ionensequenzen, welche die Wirkung ver-

schiedener Salze auf die in Wasser gelösten Biomoleküle charakterisiert: Ionen wie F⁻ und K⁺ verstärken hydrophobe Wechselwirkungen und verringern die Löslichkeit von Proteinen, während Ionen wie I⁻ und Li⁺ die Löslichkeit erhöhen.

Die vorliegenden Experimente zeigen ähnliche Reihen für den Seebeck-Koeffizienten S. Dabei sind die Folgen von Kationen und Anionen allerdings umgekehrt geordnet, entsprechend den Vorzeichen in Gl. (1). Große Kationen und kleine Anionen begünstigen DNA-Transport zu höherer Temperatur. Diese Korrelation zwischen ionenspezifischen Proteinwechselwirkungen und dem Seebeck-Koeffizienten ist derzeit nicht verstanden. Vielleicht kann salzspezifische Thermophorese zu

einem besseren Verständnis des Hofmeister-Effekts beitragen, der etwa bei der Proteinlöslichkeit eine wichtige Rolle spielt.

Alois Würger

- [1] A. Würger, Physik Journal, Dezember 2008, S. 14
- [2] Y. T. Maeda, A. Buguin und A. Libchaber, Phys. Rev. Lett. 107, 038301 (2011)
- [3] C. J. Wienken et al., Nature Communications 1, 100 (2010)
- [4] *C. Mast, F. M. Möller* und *D. Braun*, Physik Journal, Oktober 2013, S. 29
- [5] M. Reichl et al., Phys. Rev. Lett. 112, 198101 (2014)
- [6] A. Würger, Rep. Prog. Phys. **73**, 126601 (2010)
- [7] *S. Iacopini* und *R. Piazza*, Europhys. Lett. **63**, 247 (2003)
- [8] K. A. Eslahian, A. Majee, M. Maskos und A. Würger, Soft Matter 10, 1931 (2014)
- [9] S. Wongsuwarn et al., Soft Matter 8, 5857 (2012)

LICHTE KUNST IM RECHNER



Fotogramme sind fotografische Bilder in schwarz-weiß, die ohne Kamera in der Dunkelkammer entstehen und bei denen Gegenstände auf lichtempfindlichem Papier arrangiert und belichtet werden. Der Künstler Thomas Ruff hat diese Technik ins digitale Zeitalter überführt und seine Bilder per Compu-

terprogramm gestaltet. Bei Ruffs Fotogrammen fallen so hohe Datenmengen an, dass er sie auf dem Rechner Juropa am Jülicher Supercomputing Centre hat berechnen lassen. Für ein Bild rechneten 1000 Knoten von Juropa bis zu 15 Stunden – Ruffs Rechner hätte mehr als ein Jahr gebraucht! (FZ Jülich) Prof. Dr. Alois Würger, Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA), Université de Bordeaux, 351, Cours de la Libération, 33405, TALENCE Cedex, Frankreich