

## ■ Makromolekulare Touristen auf Wanderung

In einer Lösung bewegen sich geladene Teilchen entlang eines Temperaturgradienten, während zwischen ruhenden Teilchen eine hydrodynamische Anziehung besteht.

Bereits 1856 hat der Physiologe Carl Ludwig in einem Beitrag zur „Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten“ erstmals beschrieben, dass sich die Ionen einer einseitig beheizten Elektrolytlösung auf der kalten Seite anreichern. Für Salzionen sind bislang weder die Stärke noch das Vorzeichen dieser Thermophorese (auch Ludwig-Soret-Effekt genannt) verstanden; große Fortschritte gab es in den letzten Jahren aber für nano- bis mikrometergroße Kolloidteilchen. Kürzlich haben Franz Weinert und Dieter Braun von der Ludwigs-Maximilians-Universität in München die thermisch getriebene Bewegung geladener Latex-Partikel in einem sehr dünnen Film untersucht und dabei hydrodynamische Kräfte zwischen stillstehenden Teilchen nachgewiesen [1].

Für die Biotechnologie und die Mikrofluidik spielt der Transport in komplexen Flüssigkeiten eine große Rolle. So ist die Separation von DNS ein Schlüsselproblem der medizinischen Laboranalyse. Dazu dient meist die Elektrophorese, also die von einem äußeren elektrischen Feld verursachte Bewegung geladener Moleküle. Die Thermophorese, deren treibende Kräfte auf Temperaturgradienten beruhen, ist eine Alternative, die sich auch auf ungeladene Systeme mit van-der-Waals-Wechselwirkungen anwenden lässt [2].

Befindet sich ein negativ geladenes Teilchen in Wasser, so bildet sich an seiner Oberfläche eine Wolke positiver Gegenionen, deren Dicke durch die Debye-Abschirmlänge  $\lambda$  gegeben ist (Abb. 1). Da diese von der Temperatur abhängt, verzerrt und polarisiert ein thermischer Gradient  $\nabla T$  die elektrische Doppelschicht. Dadurch erhält das elektrische Feld eine zur Oberfläche parallele Komponente, welche die angrenzende Flüssigkeit fortwährend entlang des thermischen Gradienten  $\nabla T$  verschiebt; das Teilchen bewegt sich wie ein künstlicher

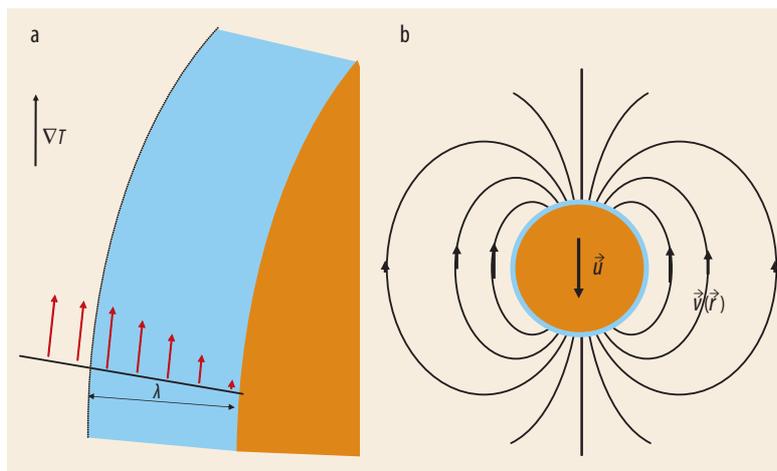


Abb. 1 In einem Temperaturgradienten übt die Oberflächenladung auf bewegliche Ionen eine tangential Kraft aus (a); die roten Pfeile beschreiben das dadurch erzeugte Strömungsfeld im Bezugssystem

des Partikels. Die Strömung  $\vec{v}(\vec{r})$  um ein Teilchen, das sich mit Geschwindigkeit  $\vec{u}$  bewegt, fällt als Funktion des Abstands wie  $v \propto 1/r^3$  ab (b). Die geladene Doppelschicht ist hellblau markiert.

Schwimmer mit der Geschwindigkeit  $u = -D_T \nabla T$  in Gegenrichtung fort, wobei  $D_T$  für die thermophoretische Beweglichkeit steht.

In ihrem Experiment haben Weinert und Braun mikrometergroße Latex-Teilchen an einer Glaswand zum Stillstand gebracht und das von der geladenen Doppelschicht erzeugte Strömungsfeld untersucht (Abb. 2a). Insbesondere führt die Überlagerung der Flusslinien zweier benachbarter Teilchen zu einer hydrodynamischen Anziehung. Aus der gemessenen Paarkorrelationsfunktion lässt sich ein effektives Wechselwirkungspotential  $\Delta V(d)$  als Funktion des Abstands  $d$  bestimmen; die Lösung der Stokes-Gleichung mit geeigneten Randbedingungen ergibt  $\Delta V \propto 1/d^3$  als führenden Term.

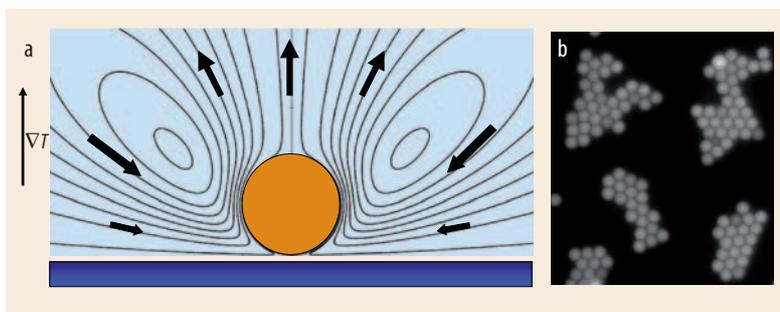
In den Bereichen, in denen  $\Delta V$  größer ist als die thermische Energie  $k_B T$ , ziehen Nachbarpartikel einander an. Dies lässt sich durch das Verhältnis von Diffusion und Advektion ausdrücken; die dimensionslose Péclet-Zahl  $Pe = ua/D$  vergleicht die Transportgeschwindigkeit  $u$  mit jener der Diffusion über die Länge eines Teilchenradius  $a$ . Ein Teilchen wird eingefangen, falls  $Pe > 1$ , d. h. für Temperaturgradienten

$\nabla T > D/(aD_T)$ . Da  $D_T$  nicht von der Teilchengröße abhängt [3] und der Einstein-Koeffizient  $D$  dazu umgekehrt proportional ist, lässt sich diese Bedingung für größere Partikel leicht erfüllen. Im Experiment ändert sich die Temperatur um etwa ein Kelvin pro Mikrometer. Bei hinreichend großer Dichte kristallisieren die Latex-Partikel in zweidimensionalen Clustern hexagonaler Symmetrie (Abb. 2b).

### Ins Kalte oder ins Warme?

Je nach Vorzeichen von  $D_T$  drängt ein Temperaturgradient die Teilchen ins Kalte (z. B. Latex-Teilchen,  $D_T > 0$ ) oder ins Warme (z. B. Kieselsäure-Kügelchen,  $D_T < 0$ ). Eine Reihe von Messungen zur Temperaturabhängigkeit von  $D_T$  ergab ein überraschend ähnliches Verhalten für DNS, Proteine, Mizellen und Nanopartikel [4]: Oberhalb der Raumtemperatur ist  $D_T$  positiv, unterhalb von etwa 10 °C ändert sich das Vorzeichen. Wie ein „makromolekularer Tourist [4]“ wandern die Kolloide bei hoher Temperatur in kühle Regionen; sobald es kalt wird, ziehen sie in heiße Gegenden.

Die Ursache für diesen Vorzeichenwechsel war bis vor einigen Jahren ein Rätsel. Durch eine systematische Variation des pH-Wertes



**Abb. 2** In der Umgebung eines Teilchens erzeugt die elektrische Doppelschicht das Strömungsfeld  $\vec{v}(\vec{r})$ . Ein radialer Fluss entlang der Wand nährt den vertikalen Strom ins Warme (a). Ein Nachbarpartikel spürt diese Strömung als hydrodynamische Anziehung. Da die thermische

Kraft es gleichzeitig an die Glasplatte drückt, kann es nicht nach oben entweichen. Falls ihre Dichte hinreichend groß ist, bilden die Teilchen an der Glaswand hexagonale Cluster (b), die durch hydrodynamische Wechselwirkungen stabilisiert werden.

und des Salzgehalts einer Lösung mit Latex-Partikeln ließ sich der Einfluss des Elektrolyten auf das Vorzeichen von  $D_T$  bestimmen [5]. Wie bereits Carl Ludwig beobachtet hatte, wandern die Ionen entlang dem Temperaturgradienten ins Kalte. Da dieser Drang für verschiedene Ionen unterschiedlich stark ist, bildet sich ein makroskopisches thermoelektrisches Feld – analog zum Seebeck-Effekt beweglicher Ladungsträger in Festkörpern. Die geladenen Kolloide spüren dieses Feld und wandern je nach Ladung ins Kalte oder Warme. Der Koeffizient  $D_T$  hängt darüber hinaus von den Permittivitäts- und Salzgradienten ab; die Balance positiver und negativer Beiträge führt zum Vorzeichenwechsel [6]. Wegen des sehr starken Ludwig-Soret-Effekts von Protonen und Hydroxid-Ionen ist der pH-Wert der Elektrolytlösung von großer Bedeutung.

Im Rahmen der Stokesschen Hydrodynamik ist die Thermophorese großer Partikel nunmehr recht gut verstanden. Dabei bestimmen die an der Teilchen-Oberfläche wirkenden elektrischen oder von der Waals-Kräfte den Scherstress. Anders sieht es für Moleküle aus, die nicht wesentlich größer sind als die des Lösungsmittels. Während langkettige Polymere von  $10^2$  bis  $10^7$  Einheiten einen konstanten positiven Wert von  $D_T$  aufweisen, tritt für kürzere Moleküle ein zusätzlicher Term entgegengesetzten Vorzeichens auf. Experimente an Polystyren zeigen, dass  $D_T$  mit abnehmendem Molekulargewicht kleiner

wird und für Monomere sogar das Vorzeichen ändert [7].

Anders als für große und schwere Teilchen spielen bei der Thermophorese leichter Moleküle Diffusion und der damit einhergehende Enthalpietransport eine wichtige Rolle [8]. Im thermischen Gleichgewicht ist die mittlere Geschwindigkeit jedes Moleküls Null. In einem Temperaturgradienten aber hängt das chemische Potential des Lösungsmittels vom Ort ab. Die Moleküle halten sich daher bevorzugt in kühleren Gebieten auf. Das gelöste Partikel wird ins Warme gedrängt, selbst wenn es keinen Kräften unterliegt und der hydrostatische Druck konstant ist. Im Rahmen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik und Onsagers phänomenologischer Gleichungen

wirkt der Gradient des chemischen Potentials des Lösungsmittels als „verallgemeinerte Kraft“ auf das Partikel. Eine quantitative Theorie für dessen gerichtete Brownsche Bewegung steht noch aus.

Wie eingangs erwähnt, lässt sich Thermophorese als Separationsmethode und Teilchenfalle verwenden. In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, dass lokales Heizen in einem von DNS-Lösung durchströmten Mikrokanal wie ein Sieb auf die geladenen Makromoleküle wirkt [9]. An der Universität Leipzig versuchen derzeit Romy Radünz und Frank Cichos, funktionalisierte Halbleiter-Quantenpunkte von einigen zehn Nanometern in einer Flüssigkeit mittels eines Temperaturgradienten einzufangen; eine solche thermische Falle wäre von großem Nutzen, um Fluoreszenzverhalten zu untersuchen.

Alois Würger

- [1] F. Weinert und D. Braun, Phys. Rev. Lett. **101**, 168301 (2008)
- [2] J. C. Giddings, Science **260**, 1456 (1993)
- [3] F. Brochard und P.-G. de Gennes, C. R. Acad. Sci. II **293**, 1025 (1981)
- [4] S. Iacopini, R. Rusconi und R. Piazza, Eur. Phys. J. E **19**, 59 (2006)
- [5] S. A. Putnam und D. G. Cahill, Langmuir **21**, 5317 (2005)
- [6] A. Würger, Phys. Rev. Lett. **101**, 138302 (2008)
- [7] D. Stadelmaier und W. Köhler, Macromolecules **41**, 6205 (2008)
- [8] R. D. Astumian, PNAS **104**, 3 (2007)
- [9] S. Duhr und D. Braun, Phys. Rev. Lett. **97**, 038103 (2006)

Prof. Dr. Alois Würger, Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH), Université Bordeaux 1, 351, Cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex, Frankreich

## KURZGEFASST

### ■ Fremde Welten im Visier

Astronomen am Gemini Observatory auf Hawaii ist es erstmals gelungen, ein Bild von mehreren Planeten um einen Stern aufzunehmen. Im nahen Infrarot zeigten sich um den 139 Lichtjahre entfernten Stern HR 8799 drei Begleiter mit Massen zwischen dem Sieben- und Zehnfachen der Jupitermasse. Gleichzeitig konnte eine andere Forschergruppe mit dem Hubble-Weltraumteleskop die erste optische Aufnahme eines Planeten präsentieren. Der entdeckte Planet kreist um den 25 Lichtjahre entfernten Stern Fomalhaut und befindet sich innerhalb eines großen Staubgürtels.

C. Marois et al., DOI: 10.1126/science.1166585; P. Kalas et al., DOI: 10.1126/science.1166609 (Science Express)

### ■ Lorentz unverletzt durch Neutrinos

Das Standardmodell der Teilchenphysik und Einsteins Gravitationstheorie lassen sich so erweitern, dass Lorentz-Invarianz und CPT-Symmetrie verletzt sein können. Die „Standard-Model Extension“ sagt unter anderem voraus, dass die Wahrscheinlichkeit für Neutrino-Oszillationen von der Ausbreitungsrichtung der Neutrinos abhängt. Diese Vorhersage testete die MINOS-Kollaboration, indem sie am Fermilab erzeugte Neutrinos in dem rund 700 km entfernten MINOS-Detektor nachwies. Die durch die Erdrotation verursachte Richtungsänderung gegenüber einem Inertialsystem mit der Sonne als Zentrum wirkte sich jedoch nicht auf die Neutrino-Daten aus.

P. Adamson et al. (MINOS Collaboration), Phys. Rev. Lett. **101**, 151601 (2008)