

Chemische Fortbewegung

Walter F. Paxton, Shakuntala Sundararajan, Thomas E. Mallouk und Ayusman Sen*

Stichwörter:

Eigenständige Bewegung · Heterogene Katalyse ·
Mikromotoren · Mikropumpen · Nanomotoren

Forschungen zur eigenständigen Bewegung künstlicher Mikro- und Nanoobjekte bilden die Grundlage für mögliche Anwendungen wie die Selbstorganisation von Überstrukturen, bewegliche Sensoren oder den Wirkstofftransport. Zwar unterscheiden sich die Antriebsmechanismen der beschriebenen Systeme, in jedem Fall beruht die Bewegung aber auf der lokalen Umwandlung von chemischer Energie in mechanische Energie. Der Einsatz von Katalysatoren, die direkt in die Objekte integriert werden, erzeugt nichtdissipative Systeme, die sich zielgerichtet bewegen können. Entscheidend beim Aufbau von Nano- und Mikromotoren ist die asymmetrische Platzierung des Katalysators, da diese zu einem ungleichmäßigen Verbrauch des Substrats und einer ungleichmäßigen Verteilung der Reaktionsprodukte führt, die schließlich in eine Bewegung umgesetzt werden. Die Natur nutzt die gleichen Konzepte, um selbständige Bewegung zu ermöglichen.

1. Einführung

Makroskopische Objekte lassen sich leicht mithilfe von Maschinen fortbewegen, die chemischen Treibstoff verbrauchen. Viele Anwendungen, z.B. die Selbstorganisation von Überstrukturen, bewegliche Sensoren, Wirkstofftransportsysteme oder Nanomaschinen erfordern eine gezielte Bewegung von Objekten im Mikro- und Nanobereich. Dabei besteht das Problem zunächst darin, einem individuellen Objekt Energie zuzuführen und so eine eigenständige Bewegung zu bewirken. Wenn dieses Ziel erst einmal erreicht ist, können komplexere Aufgaben für die Entwicklung von anwendungsorientierten Nano- und Mikromotoren in Angriff genommen werden. Herkömmliche Strategien zur Bewegung und Manipulation von Materie im Nano- oder Mikrobereich nutzten optische Fallen, um einzelne Objekte oder kleine Gruppen von Objekten anzusteuern, und externe Felder, um auf ganze Ensembles kleiner Objekte einzuwirken. Dagegen können sich Biomotoren und bewegungsfähige Bakterien

unabhängig von äußeren Feldern und voneinander selbständig bewegen, indem sie die chemische Energie ihrer Umgebung nutzen, um zielgerichtete mechanische Kräfte zu erzeugen.^[1] In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Methoden beschrieben, kleine Objekte mithilfe lokalisierter physikalischer Wechselwirkungen und chemischer Reaktionen in Bewegung zu versetzen. Dieser Kurzaufsatz behandelt einige aktuelle Entwicklungen und diskutiert die Konzepte und Implikationen der Umwandlung von chemischer in mechanische Energie im Mikromaßstab.

2. Hintergrund

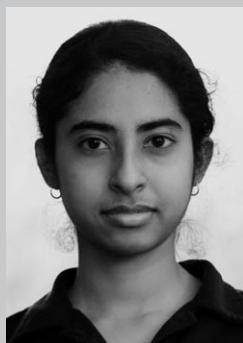
In der Praxis wurden äußere Felder für den Kolloidtransport in Flüssigkeiten eingesetzt. Beispiele sind Elektrophorese^[2] und Magnetophorese,^[3] mit denen die Bewegung von geladenen bzw. magnetischen Teilchen gesteuert wird. Auch weniger bekannte Methoden wie Thermophorese^[4] (Migration entlang eines Temperaturgradienten) und Diffusiophorese^[5] (Migration entlang eines Konzentrationsgradienten) wurden hierzu verwendet. Die Wechselwirkungen zwischen solchen äußeren Feldern und Festkörper-Fluid-Grenzflächen wurden von Anderson zusammengefasst.^[6] Äußere Felder trennen zwar Teilchen nach ihrem Ansprechverhalten, sie sind aber nicht dazu geeignet, Objekte unabhängig voneinander zu bewegen. Eine grundverschiedene Alternative bieten optische Pinzetten, die Kolloidpartikel mithilfe von Lichtgradienten mit Nanometerpräzision manipulieren.^[7] Allerdings können Teilchen mit optischen Fallen immer nur einzeln oder in kleinen Gruppen bewegt werden.^[8]

[*] W. F. Paxton, S. Sundararajan, Prof. Dr. T. E. Mallouk, Prof. Dr. A. Sen
Department of Chemistry
The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)
Fax: (+1) 814-865-1543
E-Mail: asen@chem.psu.edu

Um eine unabhängige, selbständige Bewegung der Objekte eines Ensembles zu erzielen, muss jede Einheit ihr eigenes Feld oder ihre eigene Bewegungskraft erzeugen können. Dazu muss jedes Objekt chemische in mechanische Energie umwandeln können. Derartige Objekte sind im Wesentlichen chemische Fortbewegungssysteme: Sie nutzen die chemische freie Energie lokal in ihrer Umgebung vorhandener Reagentien, um eine Bewegung anzutreiben. Allerdings gelten für diesen Vorgang andere Gesetze als für makroskopische Prozesse.^[9] Die Bewegung mikrometer- und submikrometergrößer Objekte wird eher von Viskositäts- als von Trägheitskräften bestimmt (d.h. die Bewegungen werden durch kleine Reynolds-Zahlen begünstigt).^[10,11] Strömungsprofile im Mikrobereich sind daher eher laminar als turbulent, und viskose Reibung verhindert jedes impulsbedingte „Treiben“ eines Mikro- oder Nanoobjektes in Bewegung. Darüber hinaus führt der drastische Anstieg des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses bei kleinen Objekten dazu, dass Oberflächenkräfte (etwa durch Oberflächenspannung) wichtiger werden als Volumenkräfte.^[9,12] Ein weiterer Effekt, der die Bewegung von kleinen Objekten in Fluidphasen kompliziert, ist die Kollision von Molekülen und Partikeln aufgrund thermischer Diffusion.^[13] Da die Geschwindigkeit der thermischen Diffusion eines kleinen Objektes umgekehrt proportional zu seinen Abmessungen ist, wird es mit abnehmender Objektgröße immer schwieriger, die Effekte der Brownschen Bewegung zu beherrschen.



Walter F. Paxton erhielt 1998 seinen AAS vom Ricks College in Rexburg in Idaho (jetzt BYU-Idaho) und 2001 seinen BSc in Chemie von der Brigham Young University. Er untersuchte zunächst die kupfervermittelte Polymerisation von Acrylaten, später kamen katalytische Motoren und elektrokinetische Phänomene dazu. Für seine Arbeiten über katalytische Nanomotoren wurde er von der American Chemical Society vor kurzem mit dem Inorganic Chemistry Young Investigator Award in Nanoscience ausgezeichnet.



Shakuntala Sundararajan wurde in Madras, Indien, geboren. Sie erhielt ihren MSc in Chemie vom Indian Institute of Technology in Madras. Zurzeit arbeitet sie an ihrer Promotion unter der Anleitung von Dr. Ayusman Sen an der Pennsylvania State University. Der Schwerpunkt liegt dabei auf dem Bewegungsmechanismus von Metallnästöbchen und der Entwicklung entsprechender Anwendungen.

Forschungen zur chemischen Fortbewegung und die Untersuchung der angesprochenen Skalierungseffekte sind nicht nur für die Entwicklung von anwendungsorientierten Nano- und Mikromotoren wichtig, sondern auch für das Verständnis der Grenzflächenphänomene beim Kolloidtransport. Synthetische Motoren könnten auch als einfache Modelle für die Fortbewegung natürlicher Systeme dienen. Ein Beispiel dafür bilden die *Synechococcus*-Cyanobakterien.^[14] Da sie, anders als die meisten bewegungsfähigen Mikroorganismen, keine Anhänger wie Geißeln oder Härchen tragen, ist das Fortbewegungsprinzip dieser marinen Bakterien noch nicht aufgeklärt. Weitere offene Fragen betreffen die Mechanismen der Chemotaxis bei empfindlichen Mikroorganismen, die schwierig zu untersuchen sind. Auch bei diesen Studien könnten sich robustere künstliche Systeme als vorteilhaft erweisen.

3. Biomotoren

Für den Aufbau chemischer Fortbewegungssysteme können natürliche Motoren als Vorbild dienen. Bemerkenswerte Beispiele sind die Motorproteine: Kinesin, Myosin und Dynein.^[15] Diese linearen Nanomotoren bewegen sich komplementär und erfüllen so verschiedene Aufgaben wie Cytokinese, Signalübertragung, intrazellulären Transport und die Bewegung von Zellbestandteilen. Die Biomotoren verfügen über Mechanismen zur Umwandlung von chemischer Energie



Thomas E. Mallouk promovierte an der University of California in Berkeley. Nach einem Postdoktorandenfenthal am MIT wechselte er 1985 an die University of Texas in Austin. Seit 1993 ist er an der Pennsylvania State University, gegenwärtig als DuPont Professor of Materials Chemistry and Physics. Seine Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit anorganischen Materialien in molekularer Elektronik, Katalyse, photochemischer Energieumwandlung, chemischer Sensorik, Trennungen, Supraleitung und Umweltchemie. Er ist Herausgeber von drei Büchern über chemische Sensorik und Festkörperchemie, Associate Editor des Journal of the American Chemical Society und Direktor des Penn State MRSEC Center for Nanoscale Science.



Ayusman Sen erhielt seinen BSc von der University of Calcutta und seinen MSc vom Indian Institute of Technology in Kanpur. Er promovierte an der University of Chicago und wechselte nach einem Postdoktorandenjahr am California Institute of Technology an die Pennsylvania State University, wo er zurzeit Professor und Direktor ist. Zu seinen Auszeichnungen zählen ein Alfred P. Sloan Fellowship und der Paul J. Flory Award von IBM; er ist Mitglied der American Association for the Advancement of Science. Seine Forschungsinteressen umfassen Katalyse, Organometall- und Polymerchemie sowie Nanotechnologie.

in die gewünschte mechanische Wirkung. Zwar hat jeder von ihnen eine andere Funktion, sie teilen aber einige gemeinsame Merkmale: Zur Energiegewinnung hydrolysern sie ATP aus ihrer Umgebung, ihre Bewegung ist zyklisch und reversibel, und sie arbeiten mit einer hohen Effizienz, hinter der künstliche Systeme meist zurückbleiben.

Natürliche Systeme sind asymmetrisch aufgebaut, sodass sie die lokal vorhandene Energie einseitig in zielgerichtete mechanische Kräfte umsetzen können. Diese Asymmetrie begründet auch die Bewegungsfähigkeit des pathogenen Bakteriums *Listeria monocytogenes*, das sich durch die Polymerisation von Actin in eukaryotischen Wirtszellen vorwärtsbewegt.^[16] Das bakterielle Protein ActA, das die Polymerisation von Actin zu polaren Filamenten katalysiert, ist an einem Ende – dem Schwanz – der Zelle konzentriert. Die Bewegung kommt durch eine Art Laufbandprozess zustande: Die Polymerisation beginnt am Schwanz, während am anderen Ende des Polymerfilaments eine ATP-vermittelte Depolymerisation abläuft. Die Polymerisation von Actin scheint in vielen eukaryotischen Systemen eine Rolle bei der Zelldeformation und -bewegung zu spielen. Da ein einzelnes bakterielles Protein, ActA, die Bewegung von *Listeria* ermöglicht, steht nun ein einfaches System zur Untersuchung dieses Mechanismus zur Verfügung.^[17] Theriot et al. wiesen nach, dass das Polymerisationsenzym ActA bis zu 2 µm große nichtbiologische Objekte (Polystyrolkugelchen) in einer actinreichen Umgebung bewegen kann, wenn man sie asymmetrisch mit ActA funktionalisiert.^[18]

Biomotoren sind durch ihre Effizienz und ihre vielseitigen Funktionen ideale Vorbilder für künstliche Nanomotoren. Allerdings liegen dieser Vielfältigkeit sehr komplexe Strukturen zugrunde. Daher zog man es vor, biologische In-vivo-Motoren in geeignete In-vitro-Umgebungen zu verpflanzen, anstatt komplexe künstliche Biomotoren zu entwickeln. So wurden Hybride aus Biomotoren und nano- oder mikroskaligen anorganischen Komponenten hergestellt, um nachzuweisen, dass Biomotoren auch außerhalb ihrer natürlichen Umgebung funktionieren können. Beispielsweise wurde das Kinesin-Mikrotubulus-System dazu eingesetzt, anorganische Komponenten wie Goldnanorähte außerhalb biologischer Systeme auf immobilisierten Mikrotubuli zu transportieren, die hierbei die Rolle von Gleisen übernahmen.^[19,20] Dieser Mechanismus ließ sich auch umkehren, sodass Mikrotubulus-Filamente, die mit magnetischen Nanopartikeln funktionalisiert waren, über eine Kinesin-Anordnung auf einer Oberfläche transportiert werden konnten.^[21]

Montemagno et al. haben ein anderes Hybridsystem vorgestellt: Mithilfe des Enzyms ATPase wurde die Rotation von submikrometergroßen Nickelstäbchen in einer ATP-Treibstofflösung einige Stunden lang angetrieben (Abbildung 1).^[22] Allerdings waren nur wenige ATPase-Nickel-Propellereinheiten funktionstüchtig, da ein Großteil der Strukturen am Substrat anhaftete. Ähnliche Ansätze zielten auf Hybridstrukturen ab, in denen bewegungsfähige Bakterien die Mikrosysteme antreiben oder transportieren sollten. Mirkin, Holz et al. wiesen nach, dass oberflächengebundene *E. coli*-Zellen bewegungsfähig waren und bis zu vier Stunden weiterlebten.^[23] Ob sich mit dieser Methode funktionstüchtige Mikromotoren aufbauen lassen, ist noch unklar, da die prä-

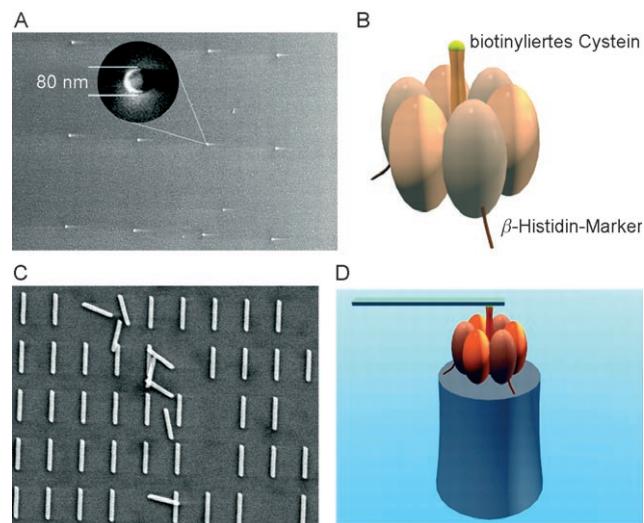


Abbildung 1. Eine Nanomaschine (D), die von einem biomolekularen F1-ATPase-Motor angetrieben wird. Die einzelnen Komponenten sind ein Ni-Stab (A; Höhe 200 nm, Durchmesser 80 nm), der biomolekulare F1-ATPase-Motor (B) und ein Nanopropeller (C; Länge 750–1400 nm, Durchmesser 150 nm). Aus Lit. [22].

zise Platzierung der Bakterien und der längere Betrieb eines derartigen Systems problematisch sein dürften. Whitesides et al. erhielten eine andere Hybridstruktur, indem sie Polystyrolkugeln an einzellige Grünalgen (*Chlamydomonas reinhardtii*) koppelten. Auf diese Weise zeigten sie, dass sich bewegungsfähige Mikroorganismen zum Transport kleiner Lasten eignen.^[24]

Die Probleme der Arbeitsgruppen von Montemagno und anderen bei der Entwicklung von Hybridsystemen zeigen mögliche Komplikationen bei der Verpflanzung biologischer Motoren aus ihrer natürlichen Umgebung, denn die In-vivo-Bedingungen sind nicht einfach nachzustellen; aufgrund ihrer komplexen Strukturen ist ein Nachbau der Biomotoren selbst allerdings noch schwieriger. Jenseits aller strukturellen und funktionellen Unterschiede sind den Biomotoren zwei grundlegende Prinzipien gemeinsam: der asymmetrische Aufbau und die Fähigkeit, vorhandene Brennstoffe mit hohem Energiegehalt zur Umwandlung von chemischer in mechanische Energie zu nutzen. In diesen beiden Konzepten liegt der Schlüssel zur erfolgreichen Entwicklung synthetischer Motoren.

4. Dissipative Systeme

Es gibt einige Beispiele für selbständige Bewegung in chemischen Systemen. Die in diesem Abschnitt diskutierten Systeme beruhen auf der Verringerung der freien Oberflächenenergie durch die Wechselwirkung eines beweglichen Objektes mit dem Medium, in dem es sich befindet. Ein bemerkenswertes Beispiel ist die selektive Wanderung von Zinninseln auf einer Kupferoberfläche.^[25] Bei der Untersuchung des Legierungsprozesses im Hochvakuum bildete das Zinn kurz nach dem Aufdampfen auf die Kupfer(111)-Oberfläche Inseln. Mithilfe von Niederenergie-Elektronen-

mikroskopie (low energy electron microscopy, LEEM) wurde die Bewegung dieser Zinninseln (Durchmesser 0.6 μm) in Echtzeit verfolgt; dabei zeigte sich, dass die Inseln selektiv über noch nicht legierte Kupferoberflächen wanderten und statische Bronzestrukturen zurückließen (Abbildung 2). Die Selektivität wurde einer Abstoßung zwischen den beweglichen Zinninseln und den ortsfesten Bronzebereichen auf der Kupferoberfläche zugeschrieben.

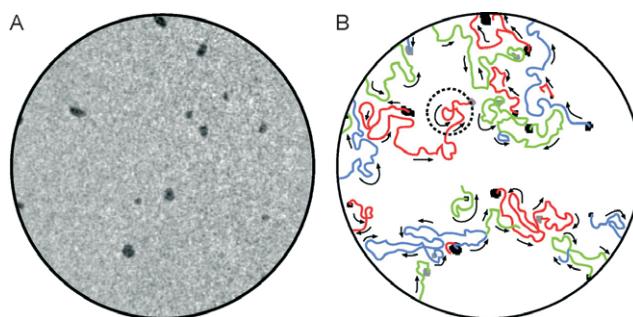


Abbildung 2. LEEM-Bilder (Querschnitt 1.5 mm) beweglicher Inseln auf Cu(111). A) Sn-Inseln (dunkel), die durch Ablagerung von Sn auf einer Cu(111)-Oberfläche (heller Hintergrund) bei 290 K gebildet wurden. B) Trajektorien der wandernden Sn-Inseln: Die Tendenz, Über-schneidungen der Pfade zu vermeiden, ist deutlich erkennbar. Aus Lit. [25].

Ein weiteres Beispiel ist die Bewegung asymmetrischer Quecksilbertropfen in einer Lösung aus Kaliumdichromat und Salpetersäure.^[26] Zunächst bildet sich Quecksilberchromat, wodurch sich die Oberflächenspannung des Quecksilbertropfens verringert. Der Kontakt mit Salpetersäure reinigt anschließend die Oberfläche, sodass weiteres Quecksilber mit Dichromat reagieren kann. Einmal durch eine Störung des Systems in Bewegung versetzt, ist die Vorderseite des sichelförmigen Tropfens ständig frischer Reaktionslösung ausgesetzt, während die Rückseite von einem produktreichen Medium umgeben ist. Dadurch wird die Oberflächenspannungsdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite des sich bewegenden Quecksilbertropfens aufrechterhalten.

Physikalische Prozesse wie das Auflösen eines Feststoffs können ebenfalls eine eigenständige Bewegung erzeugen. Ein bekanntes Beispiel ist die Bewegung von Campher auf einer Wasseroberfläche. Beim Auflösen eines Campherstückchens verringert sich die Oberflächenspannung der Luft-Wasser-Grenzfläche, wodurch das „Campher-Boot“ auf der Oberfläche angetrieben wird. Die Richtung dieser Bewegung wird durch die Form des Campherstückchens vorgegeben (im Uhrzeigersinn, entgegen dem Uhrzeigersinn oder geradlinig).^[27] Amphiphile Polymergele wie Poly-(*n*-stearylacrylat) verhielten sich ähnlich, wenn man sie erst in Tetrahydrofuran quellen ließ und dann auf eine Wasseroberfläche platzierte.^[28] Wie im Fall des sich lösenden Campers führt die Ausbreitung des Quellsolvans, das eine geringere Oberflächenspannung als Wasser aufweist, zu einer Bewegung des Gels. Die hydrophoben Alkylketten des Gels verleihen der Oberfläche permselektive Eigenschaften, da organisches Solvens das Innere des Gels verlassen, aber kein Wasser von außen ein-

dringen kann. Die Oberfläche des Gels gab das Quellsolvans unmittelbar nach dem Kontakt mit Wasser ab und wurde kristallin, wohingegen sich die Struktur im Innern des Gels langsamer änderte. Dadurch baute sich an der kristallinen, permselektiven Grenzfläche sowohl ein osmotischer als auch ein hydrostatischer Druck auf, der zu einer graduellen Abgabe des organischen Solvens führte und dadurch eine längere Bewegung des Gels bewirkte (Abbildung 3). Durch Abdecken aller Seiten des Gels bis auf eine erreichte man eine asymmetrische Solvensabgabe mit gezielter und längerer Bewegung.

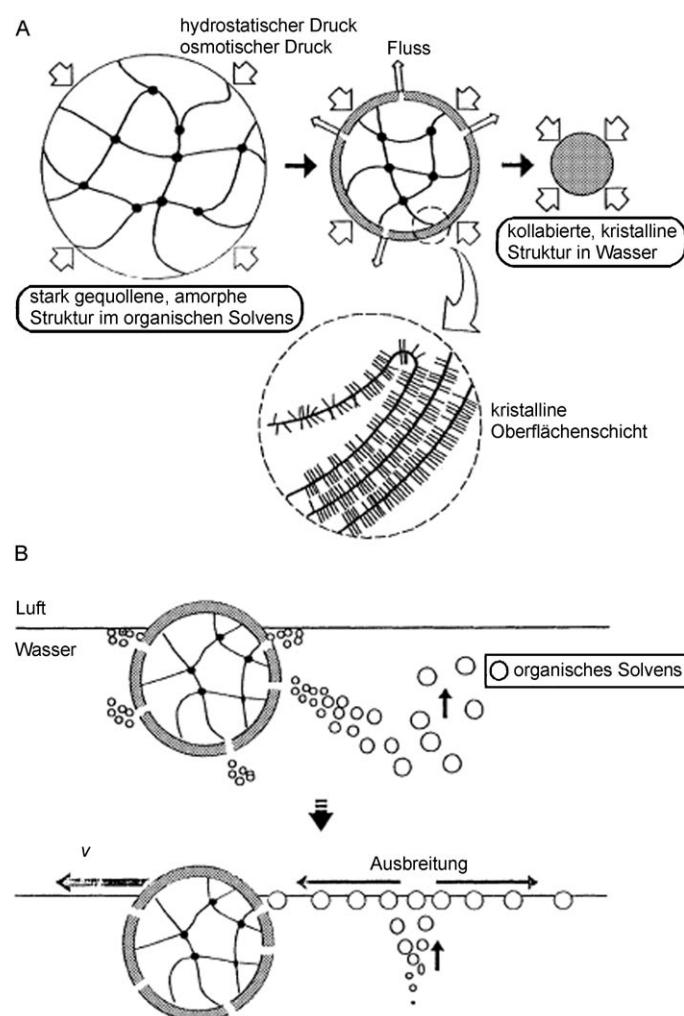


Abbildung 3. A) Ein gequollenes amphiphiles Polymergel in einem organischen Solvens (schematisch). B) Mechanismus der Bewegung dieses Gels durch die Ausbreitung des Solvens an der Luft-Wasser-Grenzfläche. Aus Lit. [28].

Bei den oben beschriebenen Beispielen beruht die Fortbewegung auf chemischen oder physikalischen Prozessen, die die Oberflächenspannung einer Grenzfläche beeinflussen. Die Geschwindigkeit v der sich bewegenden Objekte ist im einfachsten Fall eine angenähert lineare Funktion des Grenzflächenspannungsgradienten $\nabla\gamma$, $v = k \nabla\gamma$, in der k geometrische Parameter und physikalische Eigenschaften wie die Viskosität enthält. Einmal in Bewegung versetzt, sind die

Objekte asymmetrisch bezüglich einer Seite des Grenzflächenspannungsgradienten positioniert, der ihre Bewegung antriebt. Da die Objekte die Gradienten selbst erzeugen, werden diese wiederum ständig erneuert, solange sich die Objekte bewegen.

5. Katalytische Systeme

Die in Abschnitt 4 beschriebenen synthetischen Systeme sind zwar bereits einfach aufgebaut, sie sind aber ausnahmslos dissipativ und daher nur begrenzt anwendbar. Zur Entwicklung anwendungsorientierter chemischer Fortbewegungssysteme müssen die Vorteile von natürlichen und künstlichen Systemen kombiniert werden; überdies sind Beschränkungen hinsichtlich der synthetischen Komponenten zu beachten. Viele natürliche Systeme, etwa die in Abschnitt 3 angesprochenen *Listeria*-Bakterien, binden Enzyme, die in der Umgebung vorhandene Substrate verarbeiten. Man könnte dieses Konzept übertragen, indem man eine Katalysatoreinheit an einer Stelle des Objekts platziert; dabei ist zu beachten, dass weder der Katalysator noch der Körper des Objekts angegriffen werden darf, wenn es in eine Umgebung gebracht wird, die das Katalysatorsubstrat enthält. Der asymmetrische Aufbau des Partikels führt zu einer asymmetrischen Verteilung der Reaktionsprodukte, wenn das Objekt in eine geeignete „Treibstofflösung“ gesetzt wird. Diese Kombination von Katalyse und Asymmetrie wäre die einfachste Methode, einen Nanomotor anzutreiben. Reaktionen an den katalytischen Zentren setzen verschiedene Mechanismen in Gang, aus denen Bewegung resultieren kann: Blasenantrieb, Diffusiophorese, Grenzflächenspannungsgradienten, Selbstelektrophorese, bioelektrochemischer Antrieb und Adsorptions-Desorptions-Zyklen.

5.1. Blasenantrieb

Unseres Wissens waren Whitesides und Mitarbeiter die ersten, die ein ansonsten unbewegliches Objekt mit einem künstlichen katalytischen Motor antrieben.^[29] Entscheidend für ihr Konzept war die asymmetrische Platzierung von Platin auf millimetergroßen Polydimethylsiloxan(PDMS)-Strukturen (Abbildung 4). Wenn diese Objekte in eine Wasserstoffperoxid-Lösung eingebracht wurden, führte der Strom der Gasblasen, die durch die platinkatalysierte Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoffgas gebildet

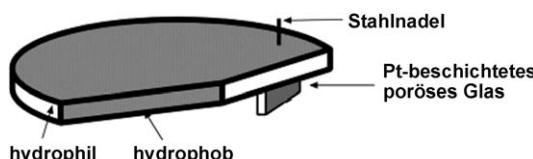


Abbildung 4. Ein sich selbst antreibendes Objekt aus einer PDMS-Scheibe (Dicke ca. 1–2 mm, Durchmesser 9 mm) und einem 2 × 2 mm² großen Stück eines porösen Glasfilters (platinbeschichtet durch Elektronenstrahlverdampfung), das mithilfe einer Stahlnadel an der PDMS-Scheibe befestigt ist (schematisch). Aus Lit. [29].

wurden, zu einer Bewegung der Objekte an der Flüssigkeit-Luft-Grenzfläche. Diese spontane Bewegung erleichterte die Untersuchung der Selbstorganisation, da die Objekte mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen nun häufiger kollidierten. Die starke Annäherung der Strukturen führte zu einer Anziehung durch die Verringerung der Wasser-Luft-Grenzfläche, aber die Triebkraft für die Bewegung der Objekte war die katalytische Reaktion.

Feringa et al. beschrieben ein ähnliches System, in dem Wasserstoffperoxid nicht an Platin sondern durch ein manganhaltiges Katalase-Modell zersetzt wurde. Mithilfe dieses Katalysators wurden asymmetrische Siliciumoxidpartikel mit 80 µm Durchmesser angetrieben.^[30] Der Katalysator wurde über Iminbindungen auf der gesamten Oberfläche der mit Aminopropylgruppen funktionalisierten Partikel immobilisiert. Die Translationsbewegung dieser Partikel in einer Wasserstoffperoxid-Lösung beruhte auf der Ausdehnung von Sauerstoffblasen, die sich durch Nukleation auf der Oberfläche bildeten. Bei diesem Ansatz wurden die Katalysatoren nicht gezielt platziert, vielmehr resultierte die Bewegung aus der inhomogenen Verteilung der Nukleationsplätze auf den asymmetrischen Partikeln.

5.2. Diffusiophorese

Außer durch Blasenbildung von gasförmigen Reaktionsprodukten wie Sauerstoff können Kolloidpartikel in Lösung auch durch Gradienten von löslichen oder nicht gasförmigen Produkten bewegt werden. Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung in diesem Prozess, der Diffusiophorese, hängen von der Wechselwirkung zwischen Partikeloberfläche und gelöstem Stoff sowie vom Konzentrationsgradienten des gelösten Stoffes ab. Ein eng verwandtes Phänomen ist die Osmophorese, bei der sich ein semipermeables Vesikel entlang eines osmotischen Druckgradienten im Solvens zu Regionen mit geringerer Konzentration des gelösten Stoffes bewegt.^[31] Sowohl Diffusiophorese als auch Osmophorese führen zu einem Flüssigkeitstransport und bewirken so die Bewegung von Partikeln, die den Konzentrationsgradienten ausgesetzt sind. Die theoretische Beschreibung^[6] und der experimentelle Nachweis^[5] beschränkten sich bisher auf „äußere“ Konzentrationsfelder, allerdings schlugen Ajdari et al. vor, dass das gleiche Verhalten auch auftreten sollte, wenn die Objekte selbst die chemischen Gradienten erzeugen (Abbildung 5).^[32] Beispielsweise könnte ein Partikel, das auf einer Seite mit einem Katalysator versehen ist, eine asymmetrische Verteilung der Reaktionsprodukte in seiner Umgebung bewirken.

5.3. Grenzflächenspannungsgradienten

Auch mit elektrochemischen Methoden lassen sich Kolloidpartikel mit asymmetrischer Katalysatorplatzierung herstellen, die sich bewegen, wenn sie in eine Treibstofflösung gegeben werden. Paxton et al. berichteten schon vor Ajdaris Vorschlag, dass Platin-Gold-Nanostäbchen in wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösungen eine eigenständige Bewegung zeigen.^[33] Die Stäbchen hatten einen Durchmesser von

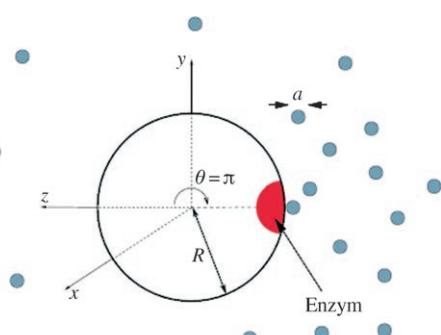


Abbildung 5. Ein sphärisches Teilchen mit einer örtlich festgelegten Reaktionsstelle. Die Erzeugung der Reaktionsprodukte an dieser Stelle und die anschließende Diffusion führen zu einer asymmetrischen Verteilung der Produkte um das Teilchen. Aus Lit. [32].

370 nm und bestanden aus einem Platin- und einem Goldsegment von je 1 μm Länge; sie bewegten sich mit einer Lineargeschwindigkeit bis zu $20 \mu\text{m s}^{-1}$ (Abbildung 6). Die

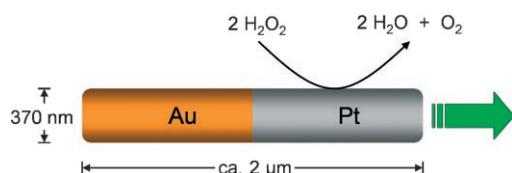


Abbildung 6. Ein asymmetrisches Pt-Au-Nanostäbchen, das durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid angetrieben wird (schematisch). Aus Lit. [33].

Achsgeschwindigkeit der Stäbchen hing von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids ab und nahm in Lösungen mit geringerer Wasserstoffperoxid-Konzentration ab. Später untersuchten Fisher et al. die Bewegung dieser Stäbchen an Wasser-Öl-Grenzflächen, um den Einfluss der Viskosität auf die Stäbchengeschwindigkeit zu bestimmen.^[34] Ozin und Manners beobachteten ein ähnliches Verhalten für Ni-Au-Nanostäbchen: Dabei betrachteten sie die Rotationsbewegung dieser „Nanorotoren“, die durch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid hervorgerufen wurde.^[35]

Ein anderer Rotor wurde von Catchmark et al. lithographisch hergestellt.^[36] In Goldzahnräder mit einem Durchmesser um 150 μm wurde jeder Zahn an einer Seite mit Platin beschichtet (Abbildung 7); diese asymmetrische Katalysatorplatzierung führte zu einer Rotationsbewegung. Die Lineargeschwindigkeit am Rand der Rotoren betrug $390 \mu\text{m s}^{-1}$. Interessanterweise bewegten sich die Objekte in die Richtung der höheren Produktkonzentration (Sauerstoff), und nicht in die entgegengesetzte Richtung wie die größeren Strukturen der Gruppen von Whitesides^[29] und Feringa.^[30]

Die Bewegung der mit Wasserstoffperoxid angetriebenen Systeme lässt sich nicht nur durch das geometrische Design der beweglichen Objekte vorgeben, sondern sie kann auch durch Magnetfelder gesteuert werden. Kline et al. richteten mit Wasserstoffperoxid angetriebene Nanostäbchen, die magnetische Segmente enthalten, durch ein äußeres Magnetfeld aus.^[37] Dazu wurden Nickelsegmente eingesetzt, de-

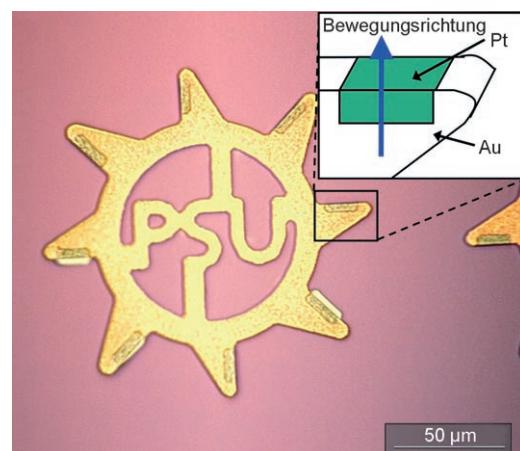


Abbildung 7. Fotographie einer Gold-Zahnräderstruktur mit platinbeschichteten Zähnen. Der Pfeil in der schematischen Detailabbildung deutet den Grenzflächenspannungsgradienten an. Aus Lit. [39].

ren Länge kleiner als ihr Radius war, sodass ihre Magnetisierungssachse senkrecht zur Bewegungsrichtung stand (Abbildung 8). Auf diese Weise konnten sie nachweisen, dass die Stäbchen durch die Wasserstoffperoxidzersetzung (und nicht durch die Anziehung des Magneten) angetrieben wurden, und dass ihre Bewegungsrichtung durch ein relativ schwaches Magnetfeld ferngesteuert werden kann. Ein ähnliches Verhalten zeigen magnetotaxische Bakterien, die sich am Erdmagnetfeld ausrichten können. Ihre magnetischen Momente sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen der nickelhaltigen Nanostäbchen (10^{-15} A m^2).^[38]

Bei keinem dieser Beispiele wurden in der Nähe der Objekte Blasen beobachtet – es liegt also kein Blasenantrieb

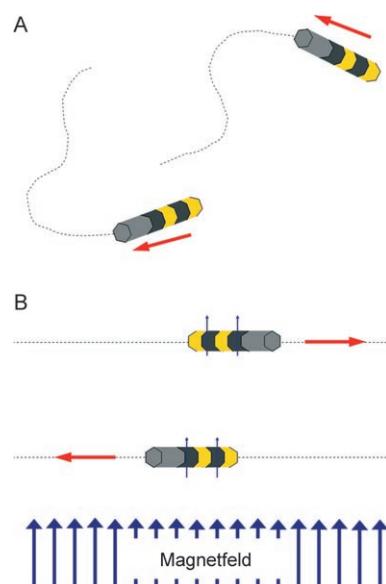


Abbildung 8. Die Bewegung von Pt-Ni-Au-Ni-Au-Stäbchen in wässriger H_2O_2 -Lösung: A) ohne äußeres Magnetfeld; B) mit äußerem Magnetfeld. Die Stäbchen richten sich senkrecht zum Magnetfeld aus, sodass sie sich in einem Winkel von ca. 90° zur Feldrichtung bewegen. Aus Lit. [37].

vor (wie in den Systemen von Whitesides und Feringa), sondern ein gänzlich anderer Bewegungsmechanismus. Als Ursache für die Bewegung dieser Stäbchen wurde anfänglich ein Sauerstoffkonzentrationsgradient in Betracht gezogen, der durch die katalytisch aktiven Platinoberflächen verursacht wird. Dies wäre ein plausibler Diffusiophorese-Mechanismus, aktuelle Rechnungen belegen allerdings, dass die Beiträge der Diffusiophorese zu gering sein würden, um die Partikelbewegung als primäre Kraft anzutreiben; außerdem ergäbe sich die falsche Bewegungsrichtung.^[39] Stattdessen schlugen die Autoren vor, dass der Sauerstoffkonzentrationsgradient einen asymmetrischen Gradienten der Grenzflächenspannung um das Pt-Au-Nanostäbchen zur Folge hat, der zu einer Gleitbewegung an der Partikel-Fluid-Grenzfläche führt. Aus dem Betrag des Sauerstoffkonzentrationsgradienten, den man durch Lösen der Konvektionsdiffusionsgleichung erhält, aus den geometrischen Parametern der Nanostäbchen und aus der Oberflächenspannung der Volumenlösung ergibt sich Gleichung (1) für die Geschwindigkeit der Pt-Au-Nanostäbchen in Wasserstoffperoxid-Lösungen.

$$v \propto \frac{SR^2\gamma}{\eta DL} \quad (1)$$

Hier ist S die Geschwindigkeit der Sauerstoffbildung bezogen auf die Oberfläche, γ ist die Oberflächenspannung der Volumenlösung, D ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in der Richtung weg vom Stäbchen, und R und L bezeichnen Radius bzw. Länge der Nanostäbchen. Die beobachtete lineare Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Pt-Au-Stäbchen in Wasserstoffperoxid-Lösungen und dem Produkt aus Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit und Oberflächenspannung der Volumenlösung scheint die Gleichung zu bestätigen.^[33] Allerdings schließt dies selbstelektrophoretische oder andere, unbekannte Mechanismen nicht notwendigerweise aus.

5.4. Selbstelektrophorese

Selbstelektrophorese ist die Bewegung eines Teilchens in einem elektrischen Feld, das durch das Teilchen selbst erzeugt wird; dieses Konzept wurde zuerst von Mitchell als Transportmechanismus für Mikroorganismen vorgeschlagen.^[40] Lammert et al. untersuchten, ob eine Zelle mit ungleichmäßig auf ihrer Oberfläche verteilten Ionenkanälen selbst ein elektrisches Feld erzeugen könnte, um sich durch eine Lösung zu bewegen.^[41] Dabei zeigte sich, dass die Fähigkeit eines Objektes zur Selbstelektrophorese direkt von seiner elektrophoretischen Mobilität abhängt [Gl. (2)].

$$v = -\mu E_o \quad (2)$$

Hier ist v die Geschwindigkeit des Objekts, das sich unter Selbstelektrophorese bewegt, μ ist die elektrophoretische Mobilität und E_o ist der Betrag des vom Objekt erzeugten elektrischen Feldes parallel zur Zellmembran. Mithilfe dieser Beziehung ließ sich die Selbstelektrophorese für *Synechococcus*-Cyanobakterien ausschließen, denn diese marin

Bakterien bewegten sich in ihrer natürlichen Umgebung nicht, wenn ein äußeres Feld angelegt wurde.^[42] Der Bewegungsmechanismus dieser Bakterien wird immer noch untersucht.^[43]

Paxton et al. berechneten, wie sich ein mikrometergroßes leitendes Teilchen verhalten sollte, das durch Redoxreaktionen an seinen beiden Enden ein elektrisches Feld erzeugt.^[39] An einem Ende des Teilchens wird die Spezies A oxidiert. Die hierbei freiwerdenden Elektronen fließen zum anderen Ende und reduzieren dort die Spezies B. Gleichzeitig werden an einem Ende Protonen in die Flüssigkeit abgegeben und am anderen Ende wieder aufgenommen. Der Protonenfluss erzeugt durch Reibungskräfte eine gleichgerichtete Bewegung der Flüssigkeit, die zu einer beobachtbaren Gleitbewegung des Teilchens in die entgegengesetzte Richtung führt (Abbildung 9).

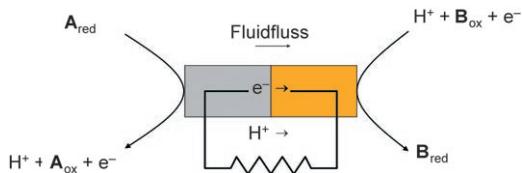


Abbildung 9. Ein Partikel, das durch bipolare Katalyse ein elektrisches Feld erzeugen kann. Die Oxidation von **A** erzeugt an einem Ende Protonen, die an der Teilchen-Lösung-Grenzfläche entlangwandern und am entgegengesetzten Ende bei der Reduktion von **B** verbraucht werden. Der so entstehende Ionenstrom führt an der Teilchen-Lösung-Grenzfläche zu einer Gleitbewegung des Teilchens relativ zur umgebenden Flüssigkeit. Aus Lit. [39].

Es ist offensichtlich, dass die Geschwindigkeit des Teilchens nicht nur vom Betrag des elektrischen Stroms abhängen würde, der im Teilchen durch die Reaktion erzeugt wird, sondern auch von der Leitfähigkeit der umgebenden Flüssigkeit. Mithilfe der Hückel-Gleichung wurde gezeigt, dass eine Ionenstromdichte $J \approx 5 \times 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ ausreichen würde, um ein Metallteilchen mit einem Zeta-Potential von -40 mV (Leitfähigkeit 10^5 Sm^{-1}) in einer wässrigen Lösung (Leitfähigkeit 10^{-5} Sm^{-1}) mit einer Geschwindigkeit von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ zu bewegen. Den Zusammenhang zwischen der Stromdichte J und der Geschwindigkeit RG einer Redoxreaktion, an der n Elektronen beteiligt sind, liefert Gleichung (3). A ist die Querschnittsfläche des Stromflusses und F die Faraday-Konstante.

$$RG = \frac{JA}{nF} \quad (3)$$

5.5. Katalytische Fluidpumpen

Ein interessanter Aspekt der Arbeiten zu Wasserstoffperoxid-getriebenen Metallstrukturen betrifft die Immobilisierung des Katalysators auf einer festen Oberfläche. Während sich frei suspendierte Metallnanostäbchen relativ zur Volumenlösung bewegen, würde eine immobilisierte Metallstruktur in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, entsprechend

der Galilei-Invarianz, einen Fluss der Lösung an der Grenzfläche zwischen der Metallstruktur und der Lösung induzieren. Kline et al. demonstrierten diesen Fluidpumpen-Effekt an einer Goldoberfläche mit Silberstrukturen, einem weiteren bekannten Katalysator der Wasserstoffperoxidzersetzung.^[44] Wässrige Wasserstoffperoxid-Lösungen mit kolloidalen Tracerpartikeln wurden auf diese Oberflächen gegeben. Abhängig vom Zeta-Potential zeigten die Tracerpartikel entweder einen konvektionsartigen Fluss zu den mikrometergroßen Silberoberflächen hin, oder sie wurden von den Katalysatoren abgestoßen und bildeten charakteristische Muster (Abbildung 10).

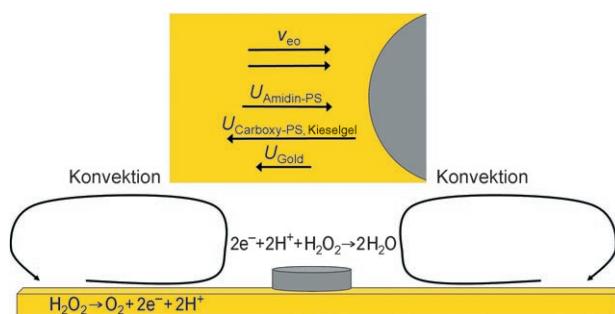


Abbildung 10. Katalytischer Fluidpumpen-Effekt an einer Silber-Gold-Oberfläche. Abhängig vom Wert ihres Zeta-Potentials relativ zum Zeta-Potential des Goldsubstrats wandern Teilchen entweder nach innen oder nach außen. Teilchen, die sich zum Silberkatalysator hin bewegen, folgen einer elektroosmotischen Konvektion in der Nähe der Katalysatoroberfläche. Aus Lit. [44].

Wie bei beweglichen Platin-Gold-Nanostäbchen war der Silberkatalysator stets elektrisch leitend mit dem Goldsubstrat verbunden. Wenn allerdings Gold und Silber durch eine isolierende Schicht getrennt wurden, ließ sich weder der Konvektionsfluss noch die Musterbildung der Tracerpartikel beobachten. Das Fehlen dieser katalytisch induzierten Effekte spricht deutlich für einen elektrokinetischen Fluidpumpen-Mechanismus, der aus einer bipolaren elektrochemischen Reaktion resultiert. Die Autoren betrachteten das elektrische Feld, das aus der silberkatalysierten Reduktion von Wasserstoffperoxid und der Oxidation von Wasserstoffperoxid auf der Goldoberfläche resultiert. Dieses Feld induziert einen elektroosmotischen Fluss in Richtung der Silberkatalysatoren, der zwar zu einer Bewegung der oberflächennahen Teilchen zu den Silberkatalysatoren hin führt; gleichzeitig sind die Teilchen aber auch einer elektrophoretischen Kraft in dem katalytisch erzeugten elektrischen Feld ausgesetzt, deren Richtung vom Zeta-Potential der Teilchen abhängt. Die beobachtete Geschwindigkeit der Tracerpartikel ist daher die Summe aus der elektroosmotischen und der elektrophoretischen Geschwindigkeit.

5.6. Bioelektrochemischer Antrieb

Bipolare Katalyse wurde auch zum Antrieb von millimetergroßen Objekten eingesetzt. Heller et al. beschrieben ein System, in dem zwei redoxkoppelte Enzyme eine einseitige Bewegung induzieren.^[45] Eine asymmetrisch

funktionalisierte Kohlenstofffaser (0.5 cm lang, 7 μm breit) wurde hergestellt, indem das eine Ende mit dem sauerstoffreduzierenden Enzym Bilirubin-Oxidase (BOD) versehen wurde. Das andere Ende enthielt das Enzym Glucose-Oxidase (GOx), das die Oxidation von Glucose zu δ -Glucono-1,5-lacton katalysiert. Beide Enzyme wurden über Redoxpolymer-Brücken an die Kohlenstofffaser gebunden, sodass ein effizienter Elektronentransport zwischen den Enzymen und der leitfähigen Faser möglich war (Abbildung 11). Wenn

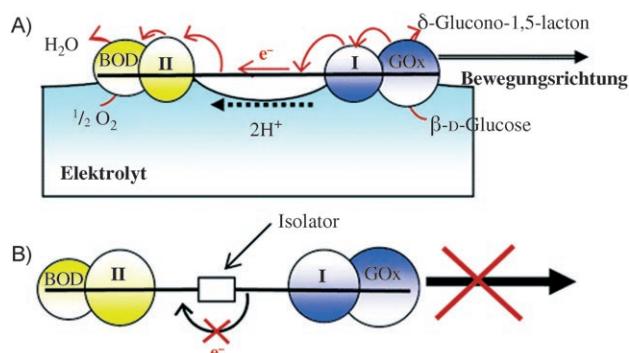


Abbildung 11. A) Ein sich selbst antreibender bioelektrochemischer Motors aus einer Kohlenstofffaser, die an einem Ende mit Glucose-Oxidase (GOx) und dem Redox-Polymer I und am anderen Ende mit Bilirubin-Oxidase (BOD) und dem Redox-Polymer II functionalisiert wurde. Wird die Faser auf die Oberfläche einer Pufferlösung (pH 7, Glucosegehalt 10 mM) platziert, so fließen Elektronen gemäß Glucose \rightarrow GOx \rightarrow I \rightarrow Kohlenstofffaser \rightarrow II \rightarrow BOD \rightarrow O₂. Dieser Elektronenstrom ruft einen Ionenstrom hervor, der die Faser auf der Lösung-O₂-Grenzfläche antreibt. B) Wenn die beiden elektrokatalytischen Enden durch einen Isolator getrennt sind, bewegt sich die Faser nicht. Aus Lit. [45].

diese Fasern auf die Oberfläche einer Glucoselösung gesetzt wurden, bewegten sie sich linear, wobei das GOx-Ende nach vorn zeigte. Diese Bewegung wurde der Oberflächenspannungsdifferenz zugeschrieben, die aus dem Protonenfluss zwischen den beiden Enden folgt. Am GOx-Ende werden Protonen durch die bipolare Oxidation von Glucose erzeugt und am BOD-Ende bei der kathodischen Reduktion von Sauerstoff zu Wasser verbraucht. Die Autoren argumentierten, dass dieser Gradient der Protonenkonzentration eine Oberflächenspannunginstabilität zur Folge hat und dadurch zu einer Bewegung der Faser führt. Um diese Hypothese zu stützen, platzierten sie ein isolierendes Segment zwischen Anode und Kathode, das die elektrochemische Reaktion unterbindet; in diesem Fall war keine Bewegung der Fasern zu erkennen. Ein weiteres wichtiges Argument lieferte die Beobachtung, dass sich nur die Fasern an der Luft-Wasser-Grenzfläche bewegten, nicht aber Fasern, die vollständig in die Lösung eintauchten. Der Grund dafür liegt wahrscheinlich in der geringen Löslichkeit von Sauerstoff in Wasser.

5.7. Mikrofederarme

Die in diesem Aufsatz diskutierten Beispiele betreffen in erster Linie die Bewegungsfähigkeit nicht fixierter Objekte.

Allerdings wurde eine Umsetzung von chemischer in mechanische Energie auch bei Systemen wie Mikrofederarmen (cantilevers) erzielt, die an einem Ende fixiert sind. In der Sensorik werden bestimmte Analyten aufgrund ihrer Wechselwirkung mit einem geeignet funktionalisierten Federarm detektiert.^[46] Verschiedene Arten der Signalübertragung wie Veränderungen des Gewichts, der Temperatur oder der mechanischen Spannung wurden eingesetzt. Im statischen Betriebsmodus wird der Mikrofederarm nicht mit einer bestimmten Schwingungsfrequenz angeregt, sondern seine Verformung infolge der Wechselwirkung mit chemischen Verbindungen wird meist mithilfe einer optischen Rückkopplung detektiert. Dravid et al. beschrieben kürzlich einen mit einem Katalysator versehenen Federarm mit zyklischem Funktionsmodus.^[47] Der Federarm war mit TiO_2 beschichtet, das bei Bestrahlung mit UV-Licht die oxidative Zersetzung von Ethanol an der Oberfläche katalysierte; die resultierende Differenz der mechanischen Spannung führte zu einer Biegung des Federarms (Abbildung 12). Sobald das gesamte Ethanol in der Umgebung des Federarms durch die photokatalytische Oxidation verbraucht war, kehrte der Federarm in seine ursprüngliche Position zurück. Der Vorgang wiederholte sich, wenn neues Ethanol zugegeben wurde; durch seine zyklische Funktionsweise ähnelt dieses System einem Verbrennungsmotor.

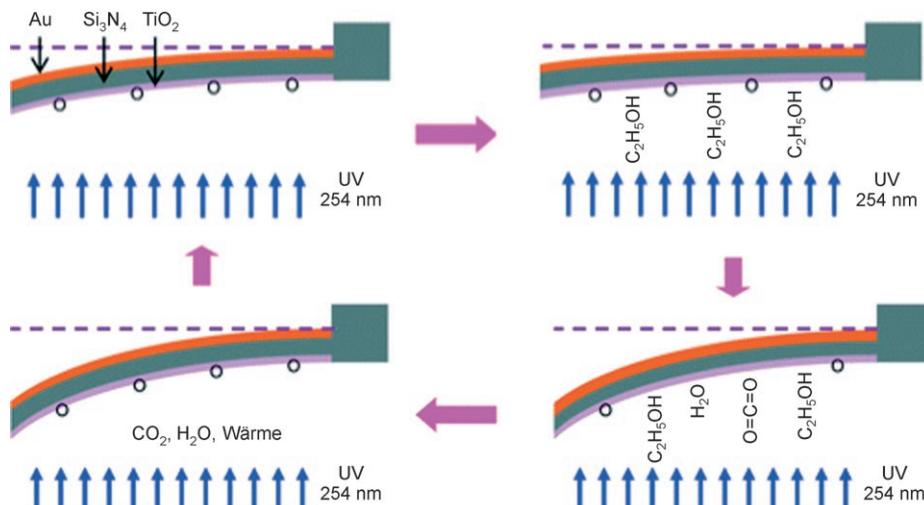


Abbildung 12. Vorschlagener Funktionsmechanismus einer mit Ethanol angetriebenen photokatalytischen Mikromaschine, die auf einem TiO_2 -modifizierten Mikrofederarm beruht. Aus Lit. [47].

6. Ausblick

Die lokale Umwandlung von chemischer in mechanische Energie könnte, neben vielen anderen Anwendungen, zum Betrieb von miniaturisierten Pumpen und Motoren in Mikro- und Nanomaschinen eingesetzt werden. Kline et al. haben gezeigt, dass immobilisierte Katalysatorsysteme als Fluidpumpen ohne bewegliche Teile verwendet werden können.^[44] Die Größe dieses elektrokinetischen Pumpeneffekts hängt von der Oberflächenladung der sich bewegenden Partikel und des Substrats ab, das mit der Lösung in Kontakt ist. Der resul-

tierende Flüssigkeitsstrom kann daher durch Veränderung der Oberflächenladung an den Festkörper-Flüssigkeit-Grenzflächen moduliert werden.^[48] Mithilfe geeigneter Methoden der Oberflächenchemie könnten die Eigenschaften der Grenzfläche chemisch,^[49] elektrisch^[50] oder optisch^[51] eingestellt werden. Dieses katalytisch induzierte elektrokinetische Phänomen könnte in der Mikrofluidik und in „Lab-on-a-Chip“-Anwendungen verwendet werden, bei denen der Einsatz von Druckgradienten oder äußeren elektrischen Feldern schwierig oder verfehlt wäre.

Die Fähigkeit von katalytischen und asymmetrischen Partikeln, lokal chemische in mechanische Energie umzuwandeln, bietet sich zur Anwendung in Mikropumpen an. Außerdem ist es möglich, Mikro- oder Nanomaschinen zu entwickeln und zu steuern, die mit biologischen Systemen wie Zellen wechselwirken. Beim Aufbau derartiger Strukturen sind zwei Aspekte der Biokompatibilität zu beachten: Zum einen muss die Vorrichtung in biologischen Systemen einwandfrei arbeiten und zum anderen darf sie das Wirtssystem nicht beeinträchtigen. Dazu müssen neue Ansätze entwickelt werden, die biokompatible und in biologischen Systemen vorhandene Materialien und Treibstoffe nutzen.

Die Beispiele in diesem Aufsatz erfüllen die minimalen Voraussetzungen für Nanomaschinen: die Induktion von Bewegung und – in einem kleineren Ausmaß – die Steuerung der Richtung dieser Bewegung auf der Mikro- und Nanometerebene. Wenn zusätzlich zum Motor und zur Lenkung eine Vorrichtung integriert werden könnte, die eine besondere Aufgabe (z.B. den Transport einer Nutzlast) ausführen würde, wären völlig neue Klassen von Mikro- und Nanomaschinen zugänglich. Derartige Systeme könnten Materialien enthalten, die eine Substanz auf ein Signal hin selektiv adsorbieren oder desorbieren können; dieses Signal kann entweder aus der unmittelbaren Umgebung oder von einer entfernten Quelle stammen. Solche Systeme könnten zum Transport von kleinen Mengen therapeutischer Wirkstoffe (oder anderer Nutzlasten) in bestimmte Regionen des menschlichen Körpers eingesetzt werden. Künstliche Motoren könnten außerdem in biologische Zellen integriert werden, um deren natürliche Immunabwehr zu verbessern. Beispielsweise könnten synthetische Motoren mit Leukocyten

verbunden werden und so die Bewegungsgeschwindigkeit dieser natürlichen Abwehrkörper erhöhen (besonders in den Kapillaren), sodass sie Immunabwehr-auslösende Pathogene schneller finden. Dies könnte die Genesung beschleunigen oder sogar den Ausbruch einer Krankheit verhindern.

Für zwei wichtige Bereiche sind zukünftige Entwicklungen zu erwarten. Wir wissen zwar, dass Objekte mithilfe von Katalysatoren bewegungsfähig gemacht werden können, aber die Mechanismen der Umwandlung von chemischer in mechanische Energie müssen wir weiter aufklären. Einige Mechanismen dieser Energieumwandlung wurden in diesem

Aufsatz vorgestellt, aber die Bedingungen für die Bewegung von Mikrostrukturen müssen noch detaillierter untersucht werden (z. B. das Skalierungsverhalten verschiedener Mechanismen).

Unter den anderen interessanten Mechanismen sind *Listeria*-imitierende Systeme zu nennen, die durch eine Insertionspolymerisation angetrieben werden; ein Beispiel liefern mit ActA funktionalisierte Mikrokugelchen, die sich in einer actinreichen Umgebung bewegen.^[18] Die biomimetische asymmetrische Polymerisation von Monomeren an immobilisierten Metallkatalysatoren wäre eine Nachbildung der Actinpolymerisation in *Listeria*. Ein optimales System dieser Art würde relativ steife Polymerketten produzieren, deren Länge um über zehn Mikrometer pro Sekunde zunähme. Dies würde Polymerwachstumsgeschwindigkeiten um $10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ oder Umsatzzahlen von etwa 10^5 s^{-1} entsprechen (bei einer Oberflächenkonzentration von etwa 10^{10} Katalysatormolekülen pro cm^2). Ähnlich wie im *Listeria*-System sollten sich die Katalysatorpartikel durch die Verlängerung einer Polymerkette bewegen.^[16]

Lassen sich diese Phänomene verallgemeinern? Es gibt einige Ansätze für die Umwandlung von gespeicherter chemischer Energie in mechanische Energie. Allerdings berücksichtigten diese Untersuchungen nur eine kleine Gruppe katalytischer Reaktionen, wodurch die Einsatzmöglichkeiten von künstlicher chemischer Fortbewegung erheblich eingeschränkt werden. Das Verständnis der Mechanismen, die durch asymmetrisches Design zur Induktion von Bewegung in Flüssigkeiten im Mikromästab führen, sowie die Einbeziehung weiterer chemischer Reaktionen, sind zwei wesentliche Voraussetzungen, um die beschriebenen Phänomene auf eine breitere Basis zu stellen. Gelingt es uns, diese Grundlagen zu schaffen, so können wir kreativ chemische Fortbewegungssysteme für eine Vielzahl von Anwendungen entwerfen. Einige Ziele dieser Entwicklung haben wir im vorliegenden Kurzaufsatz bereits vorgestellt.

Wir danken unseren Mitarbeitern, die zu diesem Projekt beigetragen haben, besonders Timothy Kline, Jeffrey Catchmark, Paul Lammert, Vincent Crespi, Shyamala Subramanian, Yang Wang und Darrell Velez. Unsere Arbeit wurde durch das Penn State Center for Nanoscale Science finanziell unterstützt (NSF-Grant DMR-0213623 und NSF-NIRT-Grant CTS-0506967).

Eingegangen am 6. Januar 2006
Online veröffentlicht am 28. Juni 2006

Übersetzt von Dr. Christian Bahr, Schildow

- [1] M. Shilwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, *422*, 759–765.
- [2] *Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis* (Hrsg.: Á. V. Delgado), Dekker, New York, **2002**.
- [3] a) H. Watarai, M. Suwa, Y. Iiguni, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 1693–1699; b) T. M. Vickrey, J. A. Garcia-Ramirez, *Sep. Sci. Technol.* **1980**, *15*, 1297–1304.
- [4] a) R. Piazza, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, S4195–S4211; b) B. V. Derjaguin, N. V. Churev, V. M. Muller, *Surface Forces* (Engl. Übers.), Consultants Bureau, New York, **1987**.

- [5] a) H. J. Keh, Y. K. Wei, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *270*, 539–546; b) J. P. Ebel, J. L. Anderson, D. C. Prieve, *Langmuir* **1988**, *4*, 396–406; c) M. M. Lin, D. C. Prieve, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, *95*, 327–339.
- [6] J. L. Anderson, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1989**, *21*, 61–99.
- [7] a) S. M. Block, *Nature* **1992**, *360*, 493–495; b) A. Ashkin, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* **2000**, *6*, 841–856.
- [8] R. Agarwal, K. Ladavac, Y. Roichman, G. Yu, C. M. Lieber, D. G. Grier, *Opt. Express* **2005**, *13*, 8906–8912.
- [9] F. W. Went, *Am. Sci.* **1968**, *56*, 400–413.
- [10] E. M. Purcell, *Am. J. Phys.* **1976**, *45*, 3–11.
- [11] J. Happell, H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1965**.
- [12] J. Lee, C.-J. Kim, *Proc. IEEE MEMS Workshop* **1998**, 538–543.
- [13] A. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Movement*, Dover, New York, **1956**.
- [14] J. B. Waterbury, J. M. Willey, D. G. Franks, F. W. Valois, S. W. Watson, *Science* **1985**, *230*, 74–76.
- [15] J. J. Schmidt, C. D. Montemagno, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, *34*, 315–337.
- [16] D. Pantaloni, C. L. Clainche, M.-F. Carlier, *Science* **2001**, *292*, 1502–1506.
- [17] A. Upadhyaya, A. van Oudenaarden, *Curr. Biol.* **2003**, *13*, R734–R744.
- [18] L. A. Cameron, M. J. Footer, A. van Oudenaarden, J. A. Theriot, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 4908–4913.
- [19] K. J. Bohm, R. Stracke, P. Muhlig, E. Unger, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 238–244.
- [20] L. Jia, S. G. Moorjani, T. N. Jackson, W. O. Hancock, *Biomed. Microdevices* **2004**, *6*, 67–74.
- [21] M. Platt, G. Muthukrishnan, W. O. Hancock, M. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15686–15687.
- [22] R. K. Soong, G. D. Bachand, H. P. Neves, A. G. Olkhovets, H. G. Craighead, C. D. Montemagno, *Science* **2000**, *290*, 1555–1558.
- [23] S. Rozhok, C. K.-F. Shen, P. H. Littler, Z. Fan, C. Liu, C. A. Mirkin, R. C. Holz, *Small* **2005**, *1*, 445–451.
- [24] D. B. Weibel, P. Garstecki, D. Ryan, W. R. DiLuzio, M. Mayer, J. E. Seto, G. M. Whitesides, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 11963–11967.
- [25] A. K. Schmid, N. C. Bartelt, R. Q. Hwang, *Science* **2000**, *290*, 1561–1564.
- [26] a) N. Watanabe, K. Kutsumi, O. Sano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1994**, *63*, 2955–2963; b) O. Sano, K. Kutsumi, N. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, *64*, 1993–1999.
- [27] a) L. Raleigh, *Proc. R. Soc. London* **1890**, *47*, 364; b) S. Nakata, S. Hiromatsu, H. Kitahata, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10557–10559; c) M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama, S. Nakata, *Langmuir* **2001**, *17*, 7124–7129.
- [28] T. Mitsumata, J. P. Gong, Y. Osada, *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 136–150.
- [29] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 674–676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 652–654.
- [30] J. Vicario, R. Eelkema, W. R. Browne, A. Meetsma, R. M. La Crois, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2005**, 3936–3938.
- [31] J. L. Anderson, *Phys. Fluids* **1983**, *26*, 2871–2879.
- [32] R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 220801–220804.
- [33] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424–13431.
- [34] P. Dhar, T. M. Fischer, Y. Wang, T. E. Mallouk, W. F. Paxton, A. Sen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 66–72.
- [35] a) S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2005**, 441–443; b) Übersicht: G. A. Ozin, I. Manners, S. Fournier-Bidoz, A. Arsenault, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 3011–3018.

- [36] J. M. Catchmark, S. Subramanian, A. Sen, *Small* **2005**, *1*, 202–206.
- [37] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 754–756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 744–746.
- [38] H. Lee, A. M. Purdon, V. Chu, R. M. Westervelt, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 995–998.
- [39] W. F. Paxton, A. Sen, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6462–6470.
- [40] P. Mitchell, *FEBS Lett.* **1972**, *28*, 1–4.
- [41] P. E. Lammert, J. Prost, R. Bruinsma, *J. Theor. Biol.* **1996**, *178*, 387–391.
- [42] T. P. Pitta, H. C. Berg, *J. Bacteriol.* **1995**, *177*, 5701–5703.
- [43] B. Brahamsha, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *1*, 59–62.
- [44] T. R. Kline, W. F. Paxton, Y. Wang, D. Velegol, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17150–17151.
- [45] N. Mano, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11574–11575.
- [46] a) *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 1 (Hrsg.: H. S. Nalwa), American Scientific, Stevenson Ranch, **2004**, S. 499–516; b) R. Raiteri, M. Grattarola, H.-J. Butt, P. Skladal, *Sens. Actuators B* **2001**, *79*, 115–126.
- [47] M. Su, V. P. Dravid, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 2023–2028.
- [48] T. M. Squires, M. Z. Bazant, *J. Fluid Mech.* **2004**, *509*, 217–252.
- [49] X. Zhang, R. Bai, *Langmuir* **2003**, *19*, 10703–10709.
- [50] J. Lahann, S. Mitrugoti, T. Tran, H. Kaido, J. Sundaran, S. Hoffer, G. A. Somorjai, R. Langer, *Science* **2003**, *299*, 371–374.
- [51] D. G. Walter, D. J. Campbell, C. A. Mirkin, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 402–405.

The definitive work in electrochemistry

Encyclopedia of Electrochemistry

Available Volumes:

- 1: Thermodynamics and Electrified Interfaces
- 2: Interfacial Kinetics and Mass Transport
- 3: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry
- 4: Corrosion and Oxide Films
- 6: Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry
- 7A+7B: Inorganic Electrochemistry
- 8: Organic Electrochemistry
- 9: Bioelectrochemistry

Forthcoming Volumes:

- 5: Electrochemical Engineering (Fall 2006)
- 10: Modified Electrodes (Fall 2006)
- 11: Index (Jan. 2007)

Editors-in-Chief: Allen J. Bard, Department of Chemistry, University of Texas, Austin, USA/ Martin Stratmann, Max-Planck-Institute for Iron Research, Duesseldorf, Germany

Stay up-to-date in electrochemistry

- a total of 11 volumes makes this **the first and only** complete reference on electrochemistry
- covering **all aspects**, from fundamental research to applications in industry
- **easy access** to electrochemical topics

www.wiley-vch.de/bard/eoe

