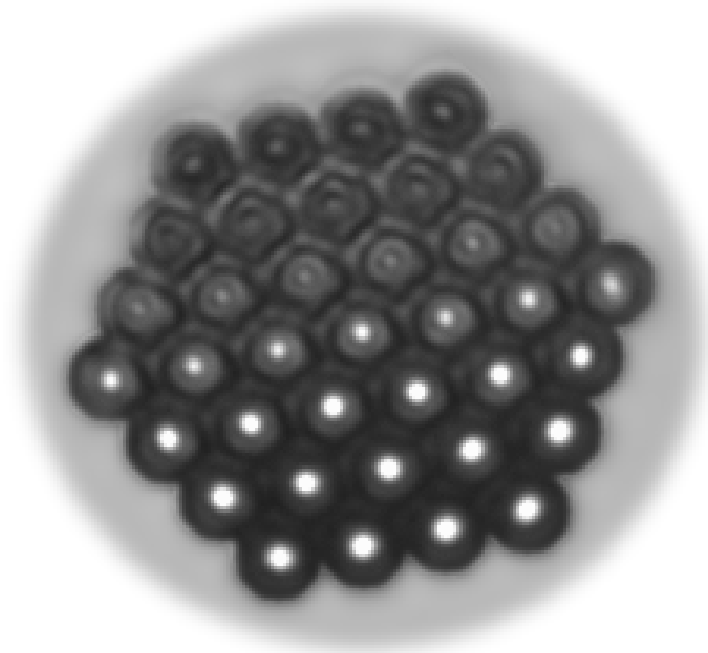


# Vergrößerungs- und Transportprozesse in dynamisch selbstassemblierten Kolloiden



Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

von

**Florian Johannes Maier**

aus Weiden in der Oberpfalz

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Fischer
2. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler

Tag der Einreichung: 06.12.2016  
Tag des Kolloquiums: 10.04.2017



# Zusammenfassung

Die vorliegende kumulative Doktorarbeit befasst sich mit drei Fragen zur dynamischen Selbstassemblierung von magnetischen Kolloiden: a) der Vergrößerungsdynamik von transienten kolloidalen Netzwerken, b) dem Transport von kolloidalen Tracerpartikeln auf diesen Netzwerken und c) mit Transportprozessen von scheinbar nichtchiralen kolloidalen Rädern. Das erste Kapitel erläutert im Rahmen einer gemeinsamen Einleitung den übergreifenden Zusammenhang zwischen diesen drei Phänomenen. Im zweiten Kapitel finden sich kurze Zusammenfassungen der drei im Anschluss (Kapitel 3-5) abgedruckten Veröffentlichungen.

Das dritte Kapitel befasst sich mit dem Vergrößerungsprozess eines transienten Netzwerks aus paramagnetischen kolloidalen Partikeln, das sich in einem präzedierenden Magnetfeld mit wechselndem Umlaufsinn selbstassemblieren kann. Zu diesem Zweck wird die Größe und die Änderung der Größe aller im Netzwerk enthaltenen Maschen untersucht. Die Zahl der Maschen nimmt dabei nach Bildung des Netzwerks exponentiell mit der Zeit ab, da die meisten Maschen schrumpfen, bis sie komplett verschwunden sind. Ob eine Masche schrumpft oder wächst hängt davon ab, ob ihre Größe oberhalb oder unterhalb einer kritischen Maschengröße liegt. Ähnlich wie Tröpfchen beim Phänomen der Ostwald-Reifung wachsen überkritische Maschen auf Kosten unterkritischer Maschen. Die kritische Maschengröße ergibt sich aus dem Wettstreit isotroper, anziehender, kurzreichweitiger Wechselwirkungen höherer Ordnung mit vergleichsweise langreichweitigen dipolaren Wechselwirkungen und ist damit aus rein energetischen Betrachtungen bestimmbar. Der experimentell ermittelte Wert der kritischen Maschengröße hat die gleiche Größenordnung wie die theoretische Abschätzung. Bei dem dynamischen Prozess der Bildung und Vergrößerung des Netzwerks spielt zusätzlich die thermische Energie der kolloidalen Partikel eine wesentliche Rolle.

Im vierten Kapitel wird der Transportprozess untersucht, der sich ergibt, wenn das zur Erzeugung des transienten Netzwerks verwendete Magnetfeld um eine chiral modulierte Komponente ergänzt wird. Nichtmagnetische kolloidale Partikel können dadurch über das Netzwerk transportiert werden, indem sie von einem durch die Rotation der einzelnen im Netzwerk enthaltenen paramagnetischen kolloidalen Partikel erzeugten Strömungsfeld mitgeführt werden. Die Bewegung nichtmagnetischer kolloidaler Partikel, die sich über dem Netzwerk befinden lässt sich dabei als ballistisch charakterisieren, während nichtmagnetische kolloidale Partikel in Maschen eine diffusive Bewegung vollführen. Im Experiment gemessene Geschwindigkeiten stimmen mit einem einfachen Modell, welches auf der magnetischen Anisotropie der paramagnetischen kolloidalen Partikel basiert überein. Das fünfte Kapitel widmet sich der Rollbewegung von Mikrorädern, die sich aus paramagnetischen kolloidalen Partikeln selbstassemblieren. In einem rotierenden Magnetfeld

rollt das Mikrorad auf der Glasunterlage. Rotiert das Magnetfeld um eine horizontale Achse, so bewirkt eine Umkehrung des Umlaufsinn des Magnetfelds eine umgekehrte Rollrichtung. Bei geneigter Rotationsachse des Magnetfelds jedoch kehrt sich die Bewegungsrichtung des Rades nicht mit dem Umlaufsinn des Magnetfelds um. Die Rollgeschwindigkeit der Mikroräder enthält eine nicht reziproke Komponente, die theoretisch durch eine induzierte magnetohydrodynamische Chiralität erklärt wird. Sowohl die Beweglichkeit des Rades als auch ein ausrichtendes magnetisches Drehmoment sind anisotrop und bewirken im Zusammenspiel mit dem treibenden magnetischen Drehmoment ein Verkippen der Figurenachse des Rads zur Rotationsachse des Magnetfelds. Bei horizontaler Rotationsachse des Magnetfelds rollt das Rad auf der Schnittlinie zwischen Rotationsebene des Magnetfelds und Glasboden. Die Abweichung der Rollgeschwindigkeit von dieser Richtung wird als Funktion der Neigung der Rotationsebene des Magnetfelds gemessen und mit der Theorie verglichen.

Der Anhang dieser Doktorarbeit widmet sich der genaueren Beschreibung des verwendeten Versuchsaufbaus, der verwendeten Messmethode und der verwendeten Kolloide.

# Abstract

This cumulative thesis deals with three questions about the dynamic self-assembly of magnetic colloids: a) the coarsening dynamics of transient colloidal networks, b) the transport of colloidal tracer particles on these networks and c) transport processes of apparently non-chiral colloidal wheels. As a common introduction, the first chapter establishes the connection between these three phenomena. The second chapter contains short summaries of the three publications reprinted in the following chapters 3-5.

The third chapter deals with the coarsening process of a transient network. The network is self-assembled from paramagnetic colloidal particles in a precessing magnetic field with changing rotational direction. The size and the change of size of all meshes in the network have been examined. Due to the shrinking of the most meshes until they vanish completely, the number of meshes decreases exponentially with time after the network has formed. A mesh shrinks (grows) when its size is smaller (larger) than the critical mesh size. Similar to droplets undergoing the process of Ostwald ripening, supercritical meshes grow on the expense of subcritical meshes. The critical mesh size arises via the competition of isotropic attractive higher order short-range interactions with comparably long-range dipolar interactions and can therefore be determined using purely energetic arguments. The experimentally determined value of the critical mesh size is of the same order of magnitude as the theoretical estimate. For the dynamic process of the formation and the coarsening of the network, the thermal energy of the colloidal particles also plays an essential role.

In the fourth chapter, the transport mechanism caused by adding a chiral modulation to the magnetic field is investigated. Non-magnetic colloidal particles can travel across the network in the flow field generated by the rotation of single paramagnetic colloidal particles of the network. The motion of non-magnetic colloidal particles on top of the network can be described as ballistic while non-magnetic colloidal particles in meshes are undergoing diffusive motion. Experimentally determined values of the velocity are in accordance with estimates from a simple model based on the magnetic anisotropy of the paramagnetic colloidal particles.

The fifth chapter is dedicated to the rolling motion of microwheels self-assembled from paramagnetic colloidal particles. In a rotating magnetic field, the wheel is rolling on the glass base. For a horizontal axis, switching the rotational direction of the magnetic field reverses the rolling direction. For a tilted rotational axis of the magnetic field, however, the translational direction of the wheel does not revert with the sense of rotation of the magnetic field. The rolling velocity of the microwheels contains a non-reciprocal component that can theoretically be explained by an induced magnetohydrodynamic

chirality. The mobility of the wheel and an aligning magnetic torque are both anisotropic. The interplay with the driving magnetic torque tilts the figure axis of the wheel with respect to the rotational axis of the magnetic field. For a horizontal rotational axis of the magnetic field, the wheel rolls on the line of the intersection of the plane of rotation of the magnetic field and the glass surface. The deviation of the rolling velocity from this direction is measured as a function of the tilt of the plane of rotation of the magnetic field and compared to the theory.

The appendix of this thesis is dedicated to a more detailed description of the setup, the measurement method and the used colloids.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>2 Zusammenfassungen der Publikationen</b>	<b>14</b>
2.1 Kritische Nukleationsmaschengröße von sich vergrößernden, transienten, kolloidalen Netzwerken . . . . .	14
2.2 Transport auf aktiven, paramagnetischen, kolloidalen Netzwerken . . . . .	15
2.3 Nichtreziprokes, schräges Rollen eines kolloidalen Rades aufgrund einer induzierten Chiralität . . . . .	16
<b>3 Critical nucleation mesh-size of coarsening transient colloidal networks</b>	<b>19</b>
<b>4 Transport on Active Paramagnetic Colloidal Networks</b>	<b>25</b>
<b>5 Non reciprocal skewed rolling of a colloidal wheel due to induced chirality</b>	<b>30</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>39</b>
<b>6 Anhang</b>	<b>43</b>
6.1 Versuchsaufbau und Messmethode . . . . .	43
6.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Dynabeads M-270 . . . . .	45
6.3 Bestimmung der Diffusionskonstanten von FluoSpheres in Wasser . . . . .	49





# 1 Einleitung

Unter Selbstassemblierung versteht man die durch die Eigenschaften der Bausteine hervorgerufene Anordnung von zuvor regellos verteilten Bausteinen zu regelmäßigen Strukturen. Selbstassemblierung tritt auf sehr unterschiedlichen Längenskalen auf (Shinbrot & Muzzio, 2001; Whitesides & Grzybowski, 2002). Zu den größten bekannten Strukturen im Universum gehören Supergalaxienhaufen, deren Verteilung im Universum auch gewisse Regelmäßigkeiten mit einer charakteristischen Länge von  $120 \text{ Mpc} \approx 4 \cdot 10^{24} \text{ m}$  aufweist (Einasto *et al.*, 1997). Der Abstand zwischen benachbarten Atomkernen in Metallkristallen hat dagegen die Größenordnung  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$  (Davey, 1925). Bei beiden Beispielen handelt es sich um Formen der statischen Selbstassemblierung, da sich die gebildeten Strukturen im Gleichgewicht befinden und keine externe Energiezufuhr benötigen. Von dynamischer Selbstassemblierung spricht man dagegen, wenn eine solche Energiezufuhr nötig ist, um erkennbare Strukturen auszubilden und aufrechtzuerhalten (Whitesides & Grzybowski, 2002). Das ist beispielsweise bei magnetischen Schlangen der Fall, die sich aus Nickelpartikeln an einer Wasseroberfläche bilden können, wenn sie einem senkrecht zur Wasseroberfläche orientierten magnetischen Wechselfeld ausgesetzt werden (Snezhko *et al.*, 2006a,b; Belkin *et al.*, 2007; Snezhko *et al.*, 2009).

Sowohl statische als auch dynamische Formen der Selbstassemblierung lassen sich auch an Kolloiden in Magnetfeldern beobachten. So können sich laut Erb *et al.* (2009) in Ferrofluid dispergierte kugelförmige paramagnetische und quasi nichtmagnetische kolloidale Partikel in einem statischen Magnetfeld zu kolloidalen Blumen anordnen, wenn die Suszeptibilität des Ferrofluids kleiner als die der paramagnetischen kolloidalen Partikel ist. Die in Ferrofluid effektiv diamagnetischen kolloidalen Partikel werden dabei durch die anziehende magnetostatische Wechselwirkung an den paramagnetischen Kern gebunden und fungieren als Blütenblätter (Erb *et al.*, 2009; Ray *et al.*, 2010; Ray & Fischer, 2012a). Mit drei verschiedenen Sorten von kugelförmigen kolloidalen Partikeln sind in magnetischen Gleichfeldern noch komplexere Strukturen möglich, die kolloidale Blumen als Bausteine enthalten (Erb *et al.*, 2009). Entlang einer der beiden kurzen Halbachsen permanent magnetisierte, prolate Ellipsoide aus Hämatit ordnen sich in parallel zu einem statischen Magnetfeld ausgerichteten Bändern an (Martinez-Pedrero *et al.*, 2016). Ein magnetisches Wechselfeld führt dagegen zu senkrecht zum Feldstärkevektor ausgerichteten Bändern (Martinez-Pedrero *et al.*, 2016). Außerdem können in einem Wechselfeld Ringe aus den Partikeln stabilisiert werden, die sich bei Eliminierung des Erdmagnetfelds bilden, aber auch wieder aufbrechen können (Martinez-Pedrero *et al.*, 2016).

Weitere Strukturen sind in präzedierenden Magnetfeldern möglich, bei denen der Feldstärkevektor einen Kegelmantel beschreibt. Abhängig von der Orientierung der Kegellachse, dem Öffnungswinkel des Kegelmantels und der Umlauffrequenz können sich kugelförmige

## 1 Einleitung

paramagnetische oder effektiv diamagnetische kolloidale Partikel zu rotierenden Ketten (Melle & Martin, 2003; Firsching, 2016), Bändern (Casic *et al.*, 2013; Alvarez-Nodarse *et al.*, 2015) oder rotierenden Clustern (Tierno *et al.*, 2007; Casic *et al.*, 2010; Ray & Fischer, 2012a) formieren. Aus Janus-Partikeln, die durch die halbseitige Beschichtung einer unmagnetischen Kugel mit einem dünnen Nickelfilm entstehen, lassen sich in einem präzedierenden Magnetfeld auch entlang der Kegelachse ausgerichtete Röhren assemblieren (Yan *et al.*, 2012).

Ein präzedierendes Magnetfeld ruft zusätzlich zu den strukturbildenden Kräften immer ein Drehmoment hervor, das auf die selbst-assemblierten Strukturen wirkt und zu Rotationen führen kann. Im Zeitmittel lassen sich solche Drehmomente eliminieren, indem zeitlich periodische Magnetfelder verwendet werden, die während der halben Periodendauer ein Drehmoment hervorrufen, das durch ein während der anderen Hälfte wirkendes, entgegengesetztes Drehmoment kompensiert wird. Dieses Kriterium kann durch ein präzedierendes Magnetfeld erfüllt werden, das seinen Umlaufsinn nach jeder Periode wechselt (Osterman *et al.*, 2009; Müller *et al.*, 2014). Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung von Lissajous-Figuren statt des Kreises, den die Spitze des Feldstärkevektors eines präzedierenden Magnetfelds beschreibt. Eine Lissajous-Figur, die kein Drehmoment hervorruft, lässt sich realisieren, indem die Frequenz einer der am rotierenden Magnetfeld beteiligten sinusförmigen Komponenten verdoppelt wird. In einem solchen Magnetfeld können sich Cluster bilden, die im Gegensatz zu den von Tierno *et al.* (2007); Casic *et al.* (2010); Ray & Fischer (2012a) beschriebenen Clustern nicht rotieren (Ray & Fischer, 2012b; Martinez-Pedrero & Tierno, 2015).

Der Übergang von einer zweidimensionalen, ansonsten regellosen Anordnung von kolloidalen Partikeln zu einer Membran, bei der es sich um einen großen Cluster handelt, kann in einem unter dem magischen Winkel präzedierenden Magnetfeld, das nach jeder Periode den Umlaufsinn wechselt, über ein transientes Netzwerk aus kolloidalen Partikeln erfolgen (Osterman *et al.*, 2009). Die Membran steht dabei am Ende des Vergrößerungsprozesses, dem das transiente Netzwerk unterliegt. Dieser Vergrößerungsprozess wurde von Osterman *et al.* (2009) beschrieben, indem die thermische Energie einzelner Kolloide mit der Energie des Potentialwalls, den diese überwinden müssen, um seitlich an eine kolloidale Kette anzudocken und so eine Y-Verbindung zu formen, verglichen wurde. Damit konnte zwar eine minimale Kettenlänge bestimmt werden, ab der die Entstehung einer Y-Verbindung wahrscheinlich wird, die Beantwortung der Frage, ob die Längenskala des sich vergrößernden Netzwerks auch echt dynamisch ist oder aus reinen Energieargumenten bestimmbar ist, enthält diese Betrachtung aber nicht. Diese Frage wird in Kapitel 3 geklärt.

Bei dem angesprochenen kolloidalen Netzwerk handelt es sich um ein passives Netzwerk. Aus dem alltäglichen Leben sind uns beispielsweise das Stromnetz und das Telefonnetz bekannt (Strogatz, 2001; Kettemann, 2016). Auch dabei handelt es sich um transiente Netzwerke, da sie ihre Struktur verändern, wenn sich beispielsweise die Zahl der Verbraucher erhöht. Über das Stromnetz wird elektrische Energie und über das Telefonnetz sowie mittlerweile allgegenwärtige Computernetzwerke werden Informationen übertragen. In Form von kryptografischen Währungen kann über das Internet ohne zentrale Instanzen

wie Banken auch Geld übertragen werden (Nakamoto, 2008; Ober *et al.*, 2013). Damit handelt es sich im Gegensatz zum beschriebenen kolloidalen Netzwerk um aktive Netzwerke.

Es stellt sich daher die Frage, ob auch das zuvor betrachtete transiente, passive Netzwerk aus magnetischen Kolloiden in ein aktives Netzwerk verwandelt werden kann. Eine Möglichkeit dazu bietet der von Martinez-Pedrero *et al.* (2015); Martinez-Pedrero & Tierno (2015) beschriebene Fließband-Effekt. Einzelne magnetische kolloidale Partikel erfahren in einem elliptisch rotierenden Magnetfeld ein Drehmoment, wodurch sie zu rotieren beginnen. Um Anordnungen wie Ketten (Martinez-Pedrero *et al.*, 2015) oder Cluster (Martinez-Pedrero & Tierno, 2015) herum bildet sich aufgrund dieser Rotation ein Strömungsfeld aus. Nahe einer Grenzfläche können sich kolloidale Anordnungen dadurch fortbewegen. Außerdem können so auch nichtmagnetische Objekte, die sich in dem erzeugten Strömungsfeld befinden, in Bewegung versetzt werden (Martinez-Pedrero & Tierno, 2015).

Auch das zur Erzeugung des transienten Netzwerks verwendete Magnetfeld lässt sich um eine chirale Komponente ergänzen, die die Rotation einzelner kolloidaler Partikel zur Folge hat. Dadurch bildet sich in der Umgebung des sich vergrößernden Netzwerks ein Strömungsfeld aus und es verwandelt sich im Gegensatz zum von Osterman *et al.* (2009) untersuchten passiven Netzwerk in ein aktives Netzwerk, auf dem nichtmagnetische kolloidale Partikel transportiert werden können. Die Natur dieses Transportprozesses auf dem dynamisch selbstassemblierten kolloidalen Netzwerk wird in Kapitel 4 untersucht.

Alle zuvor beschriebenen Bewegungen von Kolloiden laufen unter niedrigen Reynolds-Zahlen ab. In Wasser mit der Viskosität  $\eta \approx 1 \text{ mPas}$  und der Dichte  $\rho \approx 1000 \text{ kg/m}^3$  ergibt sich für Objekte der Länge  $d \approx 10 \mu\text{m}$ , die sich mit einer Geschwindigkeit von  $v \approx 10 \mu\text{m/s}$  bewegen die Reynolds-Zahl  $Re = \rho dv/\eta \approx 10^{-4} \ll 1$ . Dieser niedrige Wert bedeutet, dass die in der Flüssigkeit herrschenden viskosen Reibungskräfte die auf beschleunigte kolloidale Partikel wirkenden Trägheitskräfte bei Weitem übersteigen. Trägheitskräfte können somit in den die Bewegung der kolloidalen Partikel beschreibenden Differentialgleichungen vernachlässigt werden. Ein gleichförmig bewegter Körper bleibt dadurch quasi instantan stehen, wenn die ihn antreibende Kraft plötzlich nicht mehr wirkt (Purcell, 1977). Dieser Umstand hat weitreichende Konsequenzen.

Eine Jakobsmuschel (engl. Scallop) bewegt sich fort, indem sie Wasser schnell aus ihrem Körper herauspresst und den Rückstoß ausnutzt. Anschließend muss sie für den nächsten Schritt zur Fortbewegung erst wieder Wasser einsaugen. Dazu führt sie die gleiche Bewegung rückwärts aus - man spricht von einer reziproken Bewegung - aber langsamer, um den vorherigen Schritt dadurch nicht wieder vollständig rückgängig zu machen und am Anfangsort zu landen. Es handelt sich um eine bezüglich Zeitumkehr asymmetrische Bewegung. Somit basiert die Fortbewegung der Jakobsmuschel auf der Trägheit des herausgepressten Wassers. Im Milieu niedriger Reynolds-Zahlen spielt Trägheit jedoch keine Rolle. Das von Purcell (1977) formulierte, nach der Jakobsmuschel benannte Scallop-Theorem besagt daher, dass reziproke Bewegungen bei niedrigen Reynolds-Zahlen nicht zur Fortbewegung geeignet sind, auch dann nicht, wenn sie bezüglich Zeitumkehr asymmetrisch ausgeführt werden.

## 1 Einleitung

Das Theorem gilt aber nur für sogenannte newtonsche Flüssigkeiten, deren Viskosität unabhängig von der Geschwindigkeit in ihnen ausgeführter Bewegungen ist. In nichtnewtonschen Flüssigkeiten ist die Fortbewegung mittels reziproker, bezüglich Zeitumkehr asymmetrischer Bewegungen dagegen möglich. Grundlage dafür sind die unterschiedlichen Viskositäten bei Vorwärts- und Rückwärtsbewegung, die wiederum mit verschiedenen Geschwindigkeiten ausgeführt werden müssen (Qiu *et al.*, 2014). Ein prominentes Beispiel für eine solche, nichtnewtonsche Flüssigkeit ist ein Gemisch aus Wasser und Maisstärke, das in Demonstrationsexperimenten auf Subwoofern zum „Tanzen“ gebracht wird. Auch Blut und andere Flüssigkeiten, die an biologischen Prozessen beteiligt sind, die aufgrund der kleinen Längenskalen und Geschwindigkeiten unter niedrigen Reynolds-Zahlen ablaufen, lassen sich als nichtnewtonsch charakterisieren (Qiu *et al.*, 2014).

Eine weitere Möglichkeit zur Fortbewegung unter niedrigen Reynolds-Zahlen bieten Bewegungen, die zwar wieder in den Ausgangszustand führen, aber nicht reziprok sind, nämlich Drehbewegungen. Dazu muss der rotierende Körper um sich fortbewegen zu können eine Chiralität aufweisen, wie es beispielsweise bei einer Schiffsschraube der Fall ist (Purcell, 1977). Wird diese an einer beliebigen Ebene gespiegelt, so kann sie nicht ohne eine weitere Spiegelung an einer beliebigen Ebene mit der ursprünglichen Schraube zur Deckung gebracht werden. Diese Methode nutzen beispielsweise Kolibakterien, indem sie ein chirales Bündel aus Flagellen zur Rotation bringen (Berg & Anderson, 1973; Silverman & Simon, 1974; Macnab, 1977). Auch die bereits erwähnten, von Casic *et al.* (2013) untersuchten kolloidalen Bänder können sich fortbewegen, wenn sie entgegen der Fortbewegungsrichtung von chiralen Verdrehungen durchlaufen werden.

Die Fortbewegung achiraler rotierender Körper unter niedrigen Reynolds-Zahlen ist ebenfalls möglich. So kann sich ein Objekt wie ein Rad durch Rollen fortbewegen, was aber die Wechselwirkung mit einer Grenzfläche voraussetzt. Ein Beispiel dafür ist ein sich drehender Ferrofluidtropfen, der sich aufgrund des Auftriebs an der Oberfläche einer nichtmagnetischen Flüssigkeit mit einer höheren Dichte als das Ferrofluid befindet und durch die Interaktion mit der Grenzfläche zwischen Luft und der nichtmagnetischen Flüssigkeit translatiert (Sterr *et al.*, 2008). Auch die bereits erwähnten, von Martinez-Pedrero *et al.* (2015); Martinez-Pedrero & Tierno (2015) beschriebenen kolloidalen Ketten beziehungsweise Cluster nutzen diesen Mechanismus zur Fortbewegung, der auf der Rotation einzelner, kugelförmiger kolloidaler Partikel nahe einer Grenzfläche beruht.

Ein interessanteres Verhalten ergibt sich aus der Interaktion eines rotierenden oblaten Ellipsoids, das im Gegensatz zu einer Kugel nur zwei gleich lange Halbachsen hat, während die dritte Halbachse verkürzt ist, mit einer Grenzfläche. Durch ein solches Ellipsoid können rotierende kolloidale Cluster (Tierno *et al.*, 2007) näherungsweise beschrieben werden. Werden die in einem rotierenden Magnetfeld selbstassemblierten Cluster durch Änderung der Rotationsebene des Magnetfelds aufgestellt, das heißt gegen die von Dispersionsmedium und Glasboden gebildete Grenzfläche verkippt, beginnen sie mit Schlupf geradeaus zu rollen (Tasci *et al.*, 2016). Bemerkenswert ist dabei, dass die Fortbewegungsrichtung davon abzuhängen scheint, wie stark die Rotationsebene gegen den Boden verkippt ist. Dieser Umstand kann nach Tasci *et al.* (2016) durch je nach Verkippfungswinkel verschie-

den stark auftretendes, seitliches Abrutschen der Cluster in Richtung der Clusterkante, die dem Glasboden gerade am nächsten ist, erklärt werden.

Das führt bei Betrachtung eines Magnetfelds, das mehrere Perioden mit einem Umlaufsinn und anschließend die gleiche Anzahl von Perioden mit der gleichen Frequenz und Feldstärke, aber mit dem entgegengesetztem Umlaufsinn rotiert zu folgendem Phänomen: Man würde erwarten, dass der diesem Magnetfeld ausgesetzte Cluster zwar weniger Umdrehungen als das Magnetfeld (Tierno *et al.*, 2007), aber genau wie das Magnetfeld gleich viele Umdrehungen mit dem einen und anschließend mit dem anderen Umlaufsinn vollführt, was einer reziproken Bewegung entspricht. Durch Interaktion mit dem Glasboden würde der Cluster gleich weit in eine und anschließend in die entgegengesetzte Richtung rollen, also wieder am Ausgangsort landen. Durch die zusätzliche Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Clusterkante, die dem Glasboden gerade am nächsten ist, wäre dies nicht mehr der Fall, da sich diese Richtung bei Änderung des Umlaufsinn des Magnetfeldes wie die Rotationsebene des Magnetfelds nicht ändern würde. Damit widerspräche der durch reziproke Bewegung bewerkstelligte Transportprozess unter niedrigen Reynolds-Zahlen dem Scallop-Theorem. Die Frage, warum das Scallop-Theorem für einen dynamisch selbstassemblierten Cluster trotz der bezüglich Zeitumkehr symmetrischen Anregung mit einem rotierenden Magnetfeld, das den Umlaufsinn wechselt, nicht gilt wird in Kapitel 5 geklärt.

Insgesamt soll also geklärt werden, ob die Längenskala eines dynamisch selbstassemblierten, sich vergrößernden kolloidalen Netzwerks echt dynamisch oder aus reinen Energieargumenten bestimmbar ist, welcher Natur der auf einem solchen Netzwerk realisierbare Transportprozess ist und warum die Fortbewegung eines dynamisch selbstassemblierten kolloidalen Mikrorads trotz einer bezüglich Zeitumkehr symmetrischen Anregung keine Verletzung des Scallop-Theorems darstellt. Die vorliegende Arbeit greift somit drei Fragen zu Vergrößerungs- und Transportprozessen in dynamisch selbstassemblierten Kolloiden auf, die in drei veröffentlichten Artikeln behandelt werden. Diese Artikel wurden in Kapitel 2 zusammengefasst und in den Kapiteln 3-5 nachgedruckt.

Zur Durchführung aller in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurde der gleiche Versuchsaufbau verwendet, der im Wesentlichen aus fünf Spulen zur Erzeugung zeitabhängiger Magnetfelder beliebiger Orientierung und Feldstärke und einem Lichtmikroskop zur Beobachtung der wenige Mikrometer großen Kolloide besteht. Kapitel 6.1 widmet sich der genaueren Beschreibung des Versuchsaufbaus und der verwendeten Messmethode. Darüber hinaus enthält der Anhang die Kapitel 6.2 und 6.3, in denen die verwendeten magnetischen beziehungsweise fluoreszierenden Kolloide genauer charakterisiert werden.

## 2 Zusammenfassungen der Publikationen

### 2.1 Kritische Nukleationsmaschengröße von sich vergrößernden, transienten, kolloidalen Netzwerken

Der Ausgangspunkt für diesen Artikel waren die experimentellen Grundlagen der Arbeit von Osterman *et al.* (2009). Diese erzeugten ein um die  $z$ -Achse präzedierendes Magnetfeld, also ein periodisches Magnetfeld, dessen Feldstärkevektor während einer Periode einen Kegelmantel beschreibt. Der halbe Öffnungswinkel dieses Kegels entsprach dabei dem magischen Winkel von etwa  $54,7^\circ$ . Bei Mittelung über eine Periodendauer löschen sich die dipolaren Wechselwirkungen zweier in der  $xy$ -Ebene liegender paramagnetischer kolloidaler Partikel (Dynabeads), die einem solchen Magnetfeld ausgesetzt sind, gerade aus. Die Anwesenheit der Dynabeads beeinflusst aber das Magnetfeld, sodass die dipolaren Wechselwirkungen nicht vollständig ausgelöscht werden. Um im Zeitmittel durch dieses Magnetfeld hervorgerufene Drehmomente zu eliminieren, ändert das Magnetfeld nach jeder Periode den Umlaufsinn, in dem der Kegelmantel abgefahren wird.

Unter dem Einfluss dieses Magnetfelds ordnen sich die Dynabeads zunächst in Ketten an, die durch die Bildung von Y-Verbindungen innerhalb weniger Sekunden ein transientes Netzwerk formen. Dieses dynamisch selbstassemblierte Netzwerk vergrößert sich anschließend auf einer Zeitskala von wenigen Minuten, bis am Ende ein zweidimensionaler Kristall mit hexagonalem Bravais-Gitter aus Dynabeads übrig bleibt. Ziel war es, diesen Vergrößerungsprozess des Netzwerks genauer zu beschreiben. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Osterman *et al.* (2009) und Morokin (2015) wurden zu diesem Zweck nicht die Länge von Ketten und deren Fähigkeit Y-Verbindungen einzugehen beziehungsweise der Clusterkoeffizient untersucht, sondern die Fläche und das Wachstum von Maschen. Als zentrales Ergebnis gibt es zwischen diesen beiden Größen nämlich eine Verbindung: Ähnlich wie beim Phänomen der Ostwald-Reifung wachsen Maschen, deren Fläche einen kritischen Wert übersteigt, auf Kosten der kleineren Maschen, die schließlich vollends verschwinden.

Die Ursache dafür ist der Wettstreit zwischen isotropen, anziehenden, kurzreichweitigen Wechselwirkungen höherer Ordnung und den aufgrund der inhomogenen Verteilung der Dynabeads entstehenden, vergleichsweise langreichweitigen dipolaren Wechselwirkungen. Die kritische Größe soll im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung abgeschätzt werden, indem eine Masche als Hohlzylinder geringer Länge mit einem variablen Innenradius aber gleichbleibender Deckfläche modelliert wird.

Mit diesen Überlegungen ergibt sich ein kritischer Radius, der etwa so groß ist wie der Radius  $a$  der Dynabeads und damit nur etwa ein Fünftel des experimentell bestimmten

kritischen Radius beträgt. Der so bestimmte Wert stellt allerdings auch nur eine Untergrenze dar, da der Einfachheit wegen mit den Demagnetisierungseffekten einer in x- und y-Richtung unendlich ausgedehnten, dünnen Platte anstatt eines dünnen Kreisrings gerechnet wurde. Außerdem wurde die Suszeptibilität der Dynabeads dabei mit  $\chi = 0,5$  angenommen. Der in Kapitel 6.2 bestimmte, etwas größere Wert von  $\chi \approx 0,63$  führt aber nur zu einem unwesentlich größeren Ergebnis.

Somit wurde die kritische Maschengröße und damit auch die Längenskala des sich vergrößernden Netzwerks aus rein energetischen Betrachtungen bestimmt, während es sich beim Vergrößerungsprozess des Netzwerks um einen echt dynamischen Prozess handelt, da die thermische Energie einzelner Kolloide wie von Osterman *et al.* (2009) beschrieben notwendig ist, damit sie den Potentialwall an einem Sattelpunkt in der Energielandschaft überwinden und so seitlich an eine zuvor formierte Kette aus Kolloiden andocken können.

Alle für den Artikel Maier & Fischer (2016a) nötigen Arbeiten wurden von mir eigenständig unter der Betreuung von Thomas M. Fischer durchgeführt.

## 2.2 Transport auf aktiven, paramagnetischen, kolloidalen Netzwerken

Das im vorherigen Kapitel 2.1 diskutierte, passive Netzwerk aus Dynabeads kann in ein aktives Netzwerk verwandelt werden, also in ein Netzwerk, auf dem etwas transportiert wird. Die Grundlage dafür liefert die von Morokin (2013) verfasste Bachelorarbeit, in der Bänder aus Dynabeads, die von nichtmagnetischen, in einem Milieu aus Ferrofluid jedoch effektiv diamagnetischen kolloidalen Partikeln umlaufen werden, untersucht wurden. Diese Bewegung wurde zunächst irrtümlich als Transport in einem durch die paramagnetischen Dynabeads hervorgerufenen ratschenartigen Potential interpretiert. Durch die Reproduktion der Experimente in Wasser statt Ferrofluid konnte jedoch widerlegt werden, dass für die Bewegung Ferrofluid notwendig ist, da ein solches Potential keinen Einfluss auf nichtmagnetische kolloidale Partikel hat.

Stattdessen wurde die Rotation einzelner Dynabeads in einem elliptisch rotierenden Magnetfeld als Ursache für die Bewegung identifiziert: Die nichtmagnetischen kolloidalen Partikel verhalten sich wie Tracerpartikel, die das von den rotierenden Dynabeads erzeugte Strömungsfeld visualisieren. Dazu muss im Vergleich zum vorherigen Kapitel 2.1 lediglich die z-Komponente des verwendeten Magnetfelds geändert werden. Anstatt eines rein statischen Feldes in z-Richtung wird zusätzlich ein in der Zeit sinusoidales Feld mit der gleichen Frequenz und einer Phasenverschiebung um  $\pi/2$  im Vergleich zur x-Komponenten erzeugt. Bei der Wahl geeigneter Amplituden muss diese Wechselfeldkomponente auch im Hinblick auf die Bedingung des magischen Winkels berücksichtigt werden. Voraussetzung dafür, dass einzelne Dynabeads in diesem Magnetfeld zu rotieren beginnen ist die in Kapitel 6.2 erwähnte Anisotropie der Suszeptibilität.

Durch die Rotation der Dynabeads wird ein Strömungsfeld erzeugt, in dem sich Tracerpartikel, die sich über dem Netzwerk befinden, fortbewegen. Liegt auf ihrem durch den

Transportmechanismus vorgegebenen Weg eine Masche, so verlassen sie das Netzwerk und bewegen sich in die Masche. In Maschen befindliche Tracerpartikel verhalten sich qualitativ anders als ihre Gegenspieler über dem Netzwerk, da der Geschwindigkeitsbetrag des davon erzeugten Strömungsfeldes mit zunehmender Entfernung vom Netzwerk schnell abnimmt. Der vom Netzwerk in Gang gesetzte Transportprozess erinnert daher an ein Förderband, das Gegenstände mit konstanter Geschwindigkeit in eine definierte Richtung bewegt, während Kolloide in Maschen hauptsächlich einer diffusiven Bewegung ausgesetzt sind. Der experimentell bestimmte Betrag der Transportgeschwindigkeit auf dem Netzwerk kann mit theoretischen Überlegungen erklärt werden, die von einer zehnpromzentigen Anisotropie der Suszeptibilität der Dynabeads ausgehen.

Aufgrund der Vergrößerung des Netzwerks ist zu erwarten, dass die Tracerpartikel zu späteren Zeitpunkten länger in Maschen verweilen, da diese dann wie in Kapitel 2.1 beschrieben wesentlich größer sind als zu Beginn, während sich an der diffusiven Bewegung nichts ändert. Diese Erwartung konnte allerdings weder bestätigt noch widerlegt werden, da dafür wesentlich mehr als etwa 20 Tracerpartikel, was der im Experiment beobachteten Anzahl entspricht, verfolgt werden müssten. Ganz am Ende des Vergrößerungsprozesses des Netzwerks ergibt sich ein einzelner, großer Cluster aus Dynabeads. Die Bewegung der Tracerpartikel auf so einem Cluster wurde in der Masterarbeit von Morokin (2015) untersucht.

Alle für den Artikel Maier & Fischer (2016b) nötigen Arbeiten wurden von mir eigenständig unter der Betreuung von Thomas M. Fischer durchgeführt.

### 2.3 Nichtreziprokes, schräges Rollen eines kolloidalen Rades aufgrund einer induzierten Chiralität

Einem ähnlichen Transportprozess wie dem im vorherigen Kapitel 2.2 beschriebenen unterliegen kolloidale Mikroräder (Tasci *et al.*, 2016). Dabei handelt es sich um rotierende, einlagige Cluster aus Dynabeads in einem rotierenden Magnetfeld (Tierno *et al.*, 2007), deren Rotationsebene im Vergleich zur Ebene des Glasbodens verkippt ist. Dadurch beginnen sie, mit Schlupf über den Glasboden zu rollen. Die Verkipfung der Rotationsebene der Cluster wird über die Verkipfung der Rotationsebene des Magnetfelds bewerkstelligt. Bemerkenswert ist nun, dass sich die Mikroräder im Allgemeinen nicht in die Richtung fortbewegen, die man aufgrund des bekannten Magnetfelds erwarten würde. Zusätzlich zur erwarteten Komponente in Richtung der Schnittgeraden aus Magnetfeldrotationsebene und Glasboden weist die Geschwindigkeit eine dazu senkrechte Komponente auf, deren Vorzeichen beim Ändern des Umlaufsinn des Magnetfelds nicht wechselt. Notwendige Bedingung für eine solche Geschwindigkeitskomponente ist im Milieu niedriger Reynolds-Zahlen nach dem Scallop-Theorem eine Chiralität, die in diesem Fall zumindest nicht auf den ersten Blick erkennbar ist. Die zentrale Frage des Artikels dreht sich daher um den Ursprung dieser Geschwindigkeitskomponente.

Nach Tasci *et al.* (2016) liegt dieser im seitlichen Abrutschen der Mikroräder auf dem Glasboden. Diese Aussage konnte jedoch widerlegt werden. Bei genauerer Betrachtung



### 2.3 Nichtreziprokes, schräges Rollen eines kolloidalen Rades aufgrund einer induzierten Chiralität

erkennt man nämlich, dass Magnetfeldrotationsebene und Clusterrotationsebene nicht übereinstimmen. Zunächst ist die Clusterrotationsebene im Allgemeinen weniger stark gegen den Glasboden verkippt als die Magnetfeldrotationsebene. Zusätzlich dazu sind diese beiden Ebenen im Allgemeinen aber auch noch gegeneinander verdreht, sodass auch die entsprechenden Schnittgeraden mit dem Glasboden nicht parallel verlaufen. Die beobachtete Bewegung erfolgt wie erwartet entlang der Schnittgeraden der Clusterrotationsebene mit dem Glasboden.

Die Verdrehung der beiden Ebenen gegeneinander resultiert aus einer Kombination von magnetischen und hydrodynamischen Eigenschaften des Systems. Letztere wurden numerisch untersucht, wobei das Mikrorad durch ein oblates Rotationsellipsoid modelliert wurde. Die Übersetzung des vom rotierenden Magnetfeld hervorgerufenen Drehmoments, das auf das Ellipsoid wirkt, in eine Rotation des Ellipsoids erfolgt dabei über die Rotationsmobilitätsmatrix, die numerisch über die Boundary-Element-Methode bestimmt wurde. Diese Matrix ist symmetrisch und hat damit paarweise zueinander senkrechte Eigenvektoren zu reellen Eigenwerten, die ein Maß für die Leichtigkeit darstellen, mit der das Ellipsoid um eine Achse entlang des zugehörigen Eigenvektors gedreht werden kann. Da diese Eigenwerte nicht gleich sind stellt sich eine stabile Rotationsachse ein, deren Richtung nicht mit der des insgesamt wirkenden Drehmoments übereinstimmt.

Die gesuchte Chiralität ergibt sich daraus aber immer noch nicht, weil die für die hydrodynamischen Eigenschaften relevanten Richtungen Glasbodennormale, Clusterrotationsachse und Gesamtdrehmoment in einer Ebene liegen. Erst in Kombination mit dem Kreisfrequenzvektor des rotierenden Magnetfelds lässt sich das Phänomen erklären, da dieser Vektor nicht in der Ebene liegt, was zu einer induzierten Chiralität führt. Ein Richtungswechsel der Magnetfeldrotation entspricht einer Inversion des zugehörigen Kreisfrequenzvektors. Dadurch ändert sich auch die stabile Clusterrotationsachse: Sie wird an der von Glasnormale und Kreisfrequenzvektor aufgespannten Ebene gespiegelt. Insgesamt führt dies zu einem Vorzeichenwechsel der induzierten Chiralität, was erklärt, warum die untersuchte Geschwindigkeitskomponente ihr Vorzeichen nicht wechselt.

Wie stark sich die Eigenwerte der Rotationsmobilitätsmatrix voneinander unterscheiden hängt von dem Winkel ab, um den die Magnetfeldebene gegen den Glasboden verkippt wird. Aus diesem Grund hängt auch die Fortbewegungsrichtung der Mikroräder von diesem Winkel ab. Je kleiner dieser Winkel ist, desto stärker weicht die Fortbewegungsrichtung von der Richtung der Schnittgeraden der Magnetfeldebene mit dem Glasboden ab. Für den Extremfall von  $90^\circ$  stimmen beide Richtungen überein, ohne Verkipfung rotieren die Räder auf der Stelle. Die Größe der Mikroräder, die davon abhängt, wie viele Dynabeads sich zu einem Cluster assemblieren, hat dagegen keinen wesentlichen Einfluss auf die Fortbewegungsrichtung. Zusätzlich wurde der Einfluss der Gravitation auf die Fortbewegungsrichtung untersucht, indem die Dichte des Dispersionsmediums durch Zugabe von Natriumpolywolframat erhöht wurde (Lachner, 2016). Auch dabei ergab sich im Vergleich zum reinen Dispersionsmedium kein wesentlicher Unterschied in der Fortbewegungsrichtung.

Qualitativ ähnlich wie Mikroräder verhalten sich Ketten aus Dynabeads, die sich in rotierenden Magnetfeldern mit niedriger Frequenz ausbilden und mit der Feldfrequenz rotieren.

## 2 Zusammenfassungen der Publikationen

Ab einer Anzahl von vier Dynabeads ordnen sich diese in einer S-förmigen Gestalt an (Melle & Martin, 2003). Wird die Magnetfeldebene gegen den Glasboden verkippt, so beginnen die Ketten, sich fortzubewegen und ihre Geschwindigkeit weist, genau wie bei den Mikrorädern, eine zur Schnittgeraden aus Magnetfeldebene und Glasboden senkrechte Komponente auf (Firsching, 2016). Im Gegensatz zu den Mikrorädern ist die dafür notwendige Chiralität aber direkt sichtbar: Wird die S-förmige Gestalt in der Ebene an einer Achse gespiegelt, so kann sie durch Drehung in der gleichen Ebene nicht wieder in die ursprüngliche Gestalt überführt werden. Weniger als vier Dynabeads können sich dagegen nur in achiralen Ketten anordnen. Als Konsequenz tritt bei diesen auch die zur Schnittgeraden aus Magnetfeldebene und Glasboden senkrechte Geschwindigkeitskomponente gar nicht oder nur sehr schwach auf, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass sich einzelne Dynabeads leicht voneinander unterscheiden können (Firsching, 2016).

### **Auflistung von Teilarbeiten für den Artikel Maier *et al.* (2016)**

Das Phänomen der nichtreziproken Bewegung wurde von mir entdeckt, als der Artikel von Tasci *et al.* (2016) noch nicht veröffentlicht war. Alle in Maier *et al.* (2016) diskutierten Experimente wurden von mir eigenständig durchgeführt und ausgewertet.

Thomas Lachner hat eine experimentelle Bachelorarbeit zum gleichen Phänomen verfasst (Lachner, 2016), in der auch der zuvor erwähnte Einfluss der Gravitation untersucht wurde. Dieser wurde zum derzeitigen Forschungsstand noch als wesentlich erachtet, was durch die Messungen von Lachner (2016) widerlegt werden konnte.

Andrej Vilfan führte die auf der Boundary-Element-Methode basierenden Simulationen durch und trug damit maßgeblich zur korrekten Erklärung des beobachteten Phänomens bei.

T. Onur Tasci, Keith B. Neeves und David W. M. Marr veröffentlichten einen Artikel, der das beschriebene Phänomen zwar enthält, aber falsch erklärt (Tasci *et al.*, 2016). Nach einem Gespräch mit Thomas M. Fischer und mir führten sie Experimente durch, anhand derer ihre vorherige Erklärung widerlegt und die in Maier *et al.* (2016) präsentierte Erklärung verifiziert werden konnte.

Alle theoretischen und experimentellen Teilarbeiten wurden unter der Betreuung von Thomas M. Fischer durchgeführt.

### 3 Critical nucleation mesh-size of coarsening transient colloidal networks

*Soft Matter*, 2016, **12**, 614-618

**DOI:** 10.1039/C5SM01887K

Source: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2016/SM/C5SM01887K>

Published by The Royal Society of Chemistry.

Received 29 Jul 2015, Accepted 19 Oct 2015

First published online 22 Oct 2015

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence (<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>).


 Cite this: *Soft Matter*, 2016,  
12, 614

 Received 29th July 2015,  
Accepted 19th October 2015

DOI: 10.1039/c5sm01887k

[www.rsc.org/softmatter](http://www.rsc.org/softmatter)

## Critical nucleation mesh-size of coarsening transient colloidal networks

Florian Johannes Maier and Thomas Martin Fischer

Isotropic magnetic field modulations cause the formation and coarsening of transient two dimensional paramagnetic colloidal networks. We show that the virgin transient network consists of sub- and supercritical meshes. In the initial coarsening process subcritical meshes shrink while supercritical meshes grow. While the coarsening is a truly non-equilibrium process, the critical nucleation size is independent of transport coefficients and can be theoretically described by the competition of first order long range collective dipolar interactions and short range second order dipolar pair correlations.

### 1 Introduction

The equilibrium formation of modulated phases with a characteristic length scale of modulation is known to arise *via* the competition of long- and short range interactions.<sup>1</sup> One prominent example of such modulated phases are quasi two dimensional coexistence structures of dipolarly interacting phases which occur in thin low-coercivity perpendicular magnetic films,<sup>2</sup> Langmuir monolayers<sup>3,4</sup> and coexisting nonmagnetic and magnetic fluids.<sup>5</sup> It is an interesting question whether analogues of such modulated phases could also occur as a transient metastable state in an evolving non-equilibrium system. A wet foam is a typical non-equilibrium structure that occurs *via* nucleation droplets and coarsens *via* Ostwald ripening<sup>6,7</sup> with the larger droplets growing on expense of the smaller ones. The behavior of paramagnetic beads in an isotropically fluctuating external magnetic field<sup>8–10</sup> bares many similarities with both the structure modulated phases and with the coarsening behavior of non-equilibrium foams. The similarities arise since time averaged and non-time averaged dipolar interactions determine the dynamics of these colloids in similar ways as in modulated equilibrium phases. It has been shown<sup>9</sup> that isotropic external field fluctuations favor the formation of locally uniaxial structures and disfavor isotropic arrangements. Chains having a prolate uniaxial anisotropy require less beads and are the structures that due to kinetic reasons form first. Membranes having an oblate uniaxial anisotropy are more stable, however they require a larger amount of beads and therefore only form after chains have been formed. The result of the coexistence of membranes and chains is a transient network. The question we try to understand with this work is, whether the length

scale of the transient network structure is truly dynamic or whether it can be determined solely using energetic arguments like in dipolar equilibrium foams.<sup>11</sup>

The problem has been pioneered by Martin and coworkers.<sup>8</sup> One observation is the collective nature of the interactions causing a pair of beads to interact quite differently in the presence of other beads. The subtle effects of third and other beads on the pair interaction of a pair of beads renders the theoretical description in terms of single particle interactions quite complex. Contrary to the work of Martin and the work of Babic and Dobnikar,<sup>9</sup> we use a continuum description of the arrangement of the beads, that treats a close packed membrane as conserved area of homogeneous susceptibility. In this treatment the driving forces are line tensions arising at the boundary of the membrane,<sup>3,4</sup> while the resulting motion is that of an incompressible probably viscoelastic<sup>10</sup> two dimensional fluid.

### 2 Experimental

We followed the method of Babic *et al.*<sup>9</sup> to create transient networks in a semi-dilute suspension of superparamagnetic spherical colloids (Dynabeads M-270, diameter 2.8  $\mu\text{m}$ ). The colloids are dispersed on top of a glass substrate, where they sediment to form a two dimensional dispersion above the glass surface. A cover slip placed on spacer particles of diameter 9.6  $\mu\text{m}$  created a sample of known thickness allowing for at most two superparamagnetic beads to hop on top of each other. A magnetic field normal to the glass surface induces a repulsion that causes a structure of well separated beads on the surface to build up. Two pairs of coils oriented along the *x* and *y* direction and one single coil oriented along *z* direction arranged around the sample provide the possibility to produce time dependent

*Experimentalphysik V, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany.*  
E-mail: Florian-Johannes.Maier@uni-bayreuth.de



magnetic fields of arbitrary orientation. At  $t = 0$  we switch on a back and forth precessing field of the form

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}(t) = H_{\text{ext}}(\cos(\varphi(t)) \sin \vartheta, \sin(\varphi(t)) \sin \vartheta, \cos \vartheta) \quad (1)$$

at a magnitude of  $H_{\text{ext}} = 3.0 \text{ kA m}^{-1}$  at the magic angle  $\vartheta = 54.74^\circ$  and using a zig zag modulation of the azimuth ( $\varphi(t) = (-1)^n 2(\omega t - n\pi)$  for  $(2n - 1)\pi/2 < \omega t \leq (2n + 1)\pi/2$ ) that changes its rotation direction every  $360^\circ$  to suppress time averaged torques acting on the particle ensemble. We follow the dynamics of the ensemble using video microscopy. All data shown here were obtained from one video recorded at a precession frequency of  $f = 80 \text{ Hz}$  and a magnetic field strength of  $H_{\text{ext}} = 3.0 \text{ kA m}^{-1}$  (flux density of  $3.8 \text{ mT}$ ).

### 3 Results

Fig. 1 shows a two dimensional ensemble of paramagnetic colloids right before ( $t = -1 \text{ s}$ ) and after ( $t = 0.8 \text{ s} + n \cdot 10 \text{ s}$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) switching on the dynamic time reversal invariant magnetic field modulation<sup>12</sup> of eqn (1). For negative times ( $t < 0$ ), the ensemble consists of a two dimensional dispersed collection of individual, well separated colloidal particles at an area fraction of  $\Phi = 0.44$ . After switching on the modulation ( $t > 0$ ), within less than a second a virgin colloidal network forms in the focal plane of the microscope that then ( $t > 0.8 \text{ s}$ ) coarsens over time. It is the coarsening of the 2D-network that we intend to describe and understand with the current manuscript. To analyze the coarsening dynamics, we extract the centers of the positions of each colloidal particle in every frame of the recorded video and mark the excluded area of each particle by a solid black circle of radius  $a = 1.4 \mu\text{m}$ , such that particles with distances closer than  $d < 2.8 \mu\text{m}$  cause a connected excluded area, while particles separated more than  $d > 2.8 \mu\text{m}$  will result in two separate excluded areas. Free area  $A$  that is fully enclosed by excluded area is denoted as a mesh of the network if it exceeds the area  $A > 2.4 \mu\text{m}^2$ . The free area of a triangle of three connected colloidal particles is smaller than

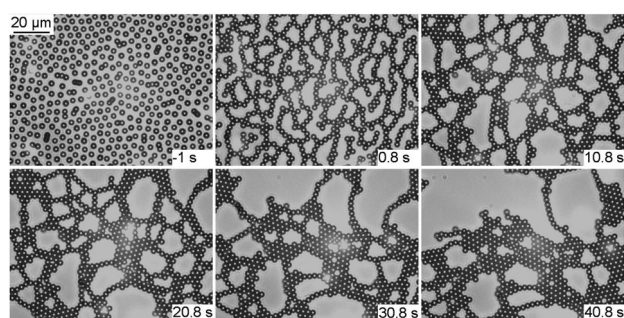


Fig. 1 Transmission microscope images of a two dimensional dispersion of paramagnetic colloids ( $t = -1 \text{ s}$ ) in a magnetic field normal to the film. An isotropically modulated magnetic field precessing back and forth at the magic angle  $\vartheta = 54.74^\circ$  is switched on at  $t = 0$ . After the virgin network is formed ( $t = 0.8 \text{ s}$ ), a coarsening of the transient network is observed ( $t = 0.8 \text{ s} + n \cdot 10 \text{ s}$ ,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ). The shrinking of subcritical meshes and growth of supercritical meshes are the major coarsening events.

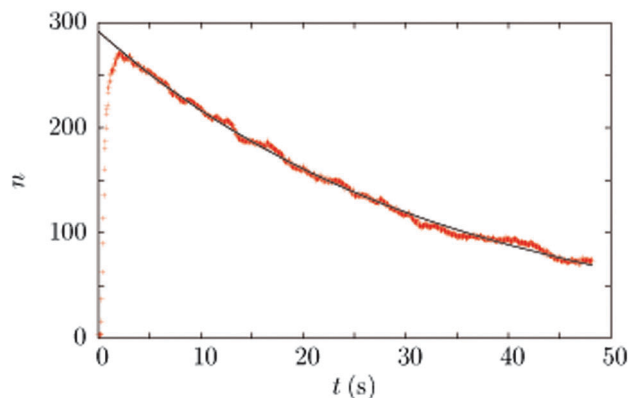


Fig. 2 Time evolution of the number of meshes  $n$  (red datapoints). The solid black line is a fit to the falling part of the curve, using an exponential decay with time constant  $\tau = 35 \text{ s}$ .

this threshold. A free area below the size of  $A < 2.4 \mu\text{m}^2$  is hence called an interstitial.

In Fig. 2 we plot the number of meshes  $n$  in the field of view of the microscope as a function of time. The number of meshes  $n$  rapidly increases during the nucleation process ( $0 < t < 2 \text{ s}$ ) of the network, reaching a maximum after about two seconds. Afterwards the coarsening process begins and the number of meshes decreases exponentially (solid line in Fig. 1) with a decay time of  $\tau = 35 \text{ s}$ .

The area of an individual mesh can change with time. In Fig. 3 we show the occurrence of meshes of a size  $A$  having a growth rate  $dA/dt$ . There is a broad distribution of growth rates for small sized meshes. The distribution somewhat narrows for larger meshes and peaks at positive growth rates. The mean growth rate as a function of the size of the mesh is depicted in Fig. 4. On average, sub-critical meshes below the critical mesh-size  $A_c = 120 \mu\text{m}^2$  shrink and super-critical meshes above the critical mesh-size grow. The dividing mesh size separating growing from shrinking meshes is corresponding to an area having the capacity of incorporating roughly 20 colloidal particles.

The fate of sub-critical meshes is to collapse into a cluster, reducing the number of persisting meshes. On the time scale of the experiments, coalescences of super-critical meshes are very rare. Coalescence processes of super-critical meshes are important

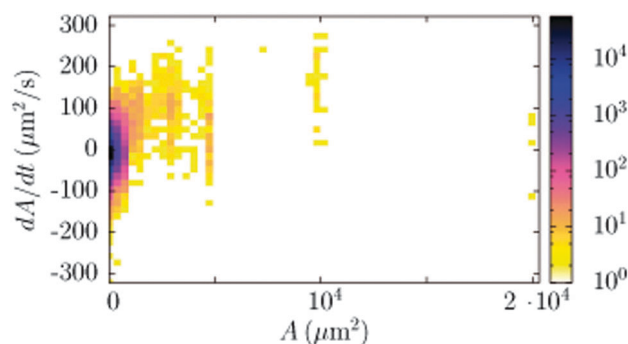


Fig. 3 Two-dimensional histogram of meshes with mesh-size  $A$  and growth rate  $dA/dt$ .



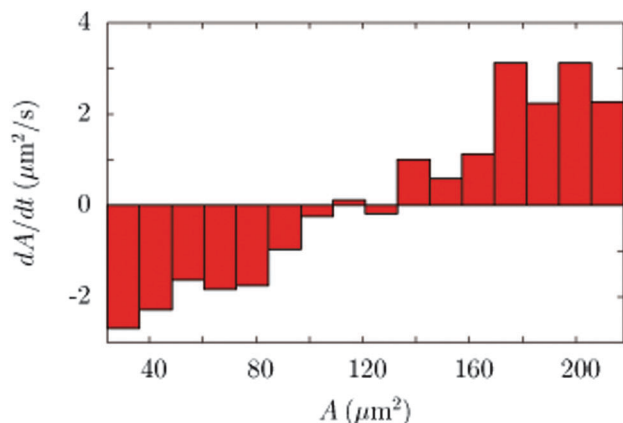


Fig. 4 Average growth speed  $dA/dt$  of meshes of mesh size  $A$ . Small sized meshes shrink while large sized meshes grow. The fate of meshes below and above the dividing mesh-size  $A_c = 120 \mu\text{m}^2$  is thus different.

on much larger time scales. The focus of the current work is not the formation of the finally stable membrane where coalescence processes dominate, but the coarsening of the virgin network, where sub-critical mesh collapse processes are more important.

## 4 Discussion

The coarsening dynamics happens *via* the disappearance of meshes. In the time frame investigated, the overwhelming amount of disappearances of meshes occurs *via* the collapse of small size meshes into clusters. The growth direction of the structures depends on their local anisotropies which cause local anisotropies of the magnetic field. We can describe the relation between the local and the external magnetic field using the demagnetization tensor. Only the anisotropic traceless part of the demagnetization tensor leads to a non-vanishing time average of the dipole interaction of a particle at this particular location with its surroundings. Whether this interaction is attractive or repulsive is determined by the sign of the eigenvalue of the traceless part of the demagnetization tensor. The demagnetization tensor in turn is a function of the local particle structure. Since the sum of all eigenvalues of the traceless part of the demagnetization tensor vanishes, there may be only one or two not three attractive directions. In a purely paramagnetic system a pair of particles causes a demagnetization field that tilts the local field with respect to the external field slightly toward the connecting line between the particles (Fig. 5). This tilt turns the initially indifferent dipole interactions slightly attractive in the direction along the connecting line. A self-consistent feedback loop amplifies the growth along the chain axis.

The chain structure of the paramagnetic system is metastable. A paramagnetic particle adsorbing sideways onto a paramagnetic chain might alter the local magnetic field orientation such that instead of tilting the local field with respect to the external field toward the chain axis, the local field is tilted now toward the plane defined by the chain axis and the additional particle. This leads to the attraction of further paramagnets to the structure in the plane of adsorption. Chains cross linked with paramagnets will grow into

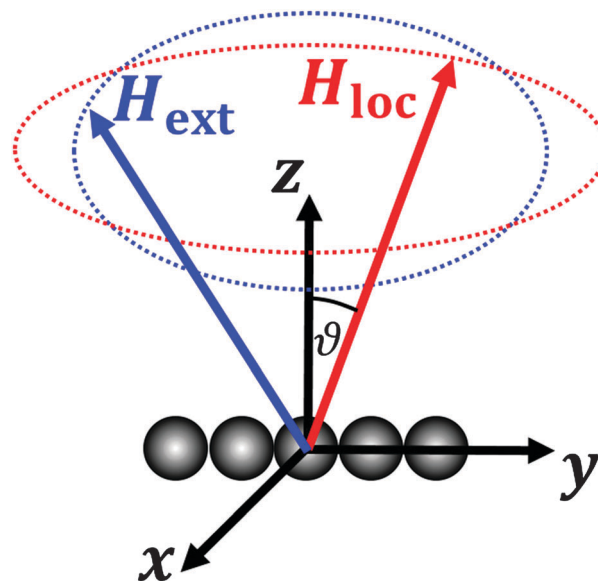


Fig. 5 External and local field modulation differ because of demagnetization effects.

a two dimensional membrane from the cross links. The eigenvalue of the traceless part of the demagnetization tensor along the adsorption direction (sideways, perpendicular to the chain) changes sign upon the adsorption. A transition from uniaxial prolate growth along the chain to planar oblate growth in the plane of adsorption occurs. The instability of chains to the sideways adsorption of paramagnetic particles causes the transient character of the network. The network starts to grow the finally stable membrane from the paramagnetic cross links.

We hence understand that the transient network structure arises because chains in the network are metastable structures, that transform into the final membrane by having to pass a saddle point in the energy landscape. The passing probability of such a saddlepoint is a kinetically determined quantity that cannot be computed solely using the energy landscape in conformational space. One might think that also the critical nucleation size of a mesh is such a kinetic quantity. We will show that this is not the case. The final membranous structure can be considered as one final node of the network surrounded by the last and biggest mesh. It is therefore clear that the metastability of the network and the stable membrane is the reason why the number of meshes decreases.

If the interactions were short range the system should be described macroscopically similar to other coarsening short range interacting systems. In two dimensional short range systems the line tension between the dense and the diluted phase is an intensive materials parameter independent of the shape of the structure. In long-range interacting system with super extensive line energy<sup>13</sup> the line tension is not a material parameter and depends on the shape of the whole structure. In short-range case the bulk and line free energy of the system compete and give rise to an Ostwald ripening system with large sized meshes growing on the expense of smaller sized meshes, thereby increasing the dividing length scale between growing



meshes and disappearing meshes as a function of time. Instead the system looks more like a nucleating system, with a critical size of nucleated meshes that shrink if they are below the critical nucleation size and grow *via* Ostwald-ripening once beyond the critical nucleation size.

In the paramagnetic colloidal system, dipole interactions between paramagnetic particles are long range interactions.<sup>13</sup> The far field of a dipole decays with the third power of the inverse distance from the particle. The isotropic modulation of the external field lets the time average of the dipolar interactions vanish in an isotropic surrounding with only the correlations of the dipolar interactions surviving. The surviving correlated interactions are isotropic and similar to van der Waals interactions that decay with the sixth power of the inverse distance from the particle and they are thus short range.<sup>13</sup> This behavior has been pointed out for our colloidal system in the work of Martin *et al.*<sup>8</sup> From the short range van der Waals type of interactions one would expect the coarsening to follow an Ostwald ripening process. However, the surroundings only appear isotropic on length scales larger than the meshes, such that differently oriented long range dipolar interactions survive the time averaging procedures on those mesoscopic length scales.

We believe that the surviving long-range interactions on the mesoscopic scale cause the broad distribution of growth rates seen in Fig. 3, since there is a broad range of different particle surroundings of both prolate and oblate anisotropy. The competition of isotropic second order short range interactions with the long range time averaged dipolar pair interactions in the presence of an anisotropic arrangement of other colloidal particles causes a characteristic length scale. We test this idea by computing the time averaged energy (that we have regularized on the length scale  $2a$  of the diameter of the beads to mimic the hard core repulsion part of the interactions) for a model mesh surrounded by particles having an excluded area  $A$ .

$$W = \frac{1}{24\pi} \int_A d^2\mathbf{r} \int_A d^2\mathbf{r}' d^2\mathbf{r}'' \overline{\mathbf{M}(\mathbf{r})\mathbf{M}(\mathbf{r}')}$$

$$: (\nabla\nabla - \nabla^2 \mathbb{1}) \frac{1}{\sqrt{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 + (2a)^2}} \quad (2)$$

Our model mesh is a circle of free area surrounded by a flat (thickness  $d$ ) ring of beads of inner and outer radius  $R_i$  and  $R_o$ , ( $d \ll R_o - R_i$ ) and conserved excluded area  $A = \pi(R_o^2 - R_i^2)$ . Our derivation is restricted to this circular ring. The effect of further facets of a foam extending from a dipolar equilibrium bubble has been analyzed by Heinig *et al.*<sup>11</sup> Additional facets further renormalize the line tension and the stationary shape, but are of minor importance as compared to the effect of an individual ring. The time averaged dyadic product of the external magnetic field of eqn (1),

$$\overline{\mathbf{H}_{\text{ext}}\mathbf{H}_{\text{ext}}} = \frac{H_{\text{ext}}^2}{3} \mathbb{1}, \quad (3)$$

is isotropic ( $\mathbb{1}$  is the unit tensor in three dimensions). The flatness of the ring allows us to approximate the internal magnetic field of the ring as

$$\mathbf{H}_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = (\mathbb{1} + \chi\mathbf{e}_z\mathbf{e}_z)^{-1} \cdot \mathbf{H}_{\text{ext}}(t) \quad (4)$$

such that the time averaged dyadic product of the magnetization

$$\overline{\mathbf{M}(\mathbf{r})\mathbf{M}(\mathbf{r}')} = \chi^2 \left( \frac{H_{\text{ext}}^2}{3} \mathbb{1} - \frac{2\chi + \chi^2}{(1 + \chi)^2} \frac{H_{\text{ext}}^2}{3} \mathbf{e}_z\mathbf{e}_z \right) \quad (5)$$

is anisotropic although the averaged dyadic product of the external field eqn (3) is isotropic. The demagnetization of the local field is a collective renormalization of the dipolar interactions that cause their survival under the time averaging in an anisotropic surrounding. The integrals in (2) lead to elliptic integrals that in the limit of small  $a$  and large fixed area  $A$  simplify to

$$W = -\frac{(2\chi^3 + \chi^4)d^2\mu_0 H_{\text{ext}}^2}{6\pi(1 + \chi)^2} \left( 2\pi\sqrt{\frac{A}{\pi}} \ln \frac{4\sqrt{A/\pi}}{ae^2} + 2\pi R_i \ln \frac{4R_i}{ae^2} \right). \quad (6)$$

At fixed area of the ring, the energy has a maximum at the critical inner radius

$$R_i^{\text{nucl,dip}} = \frac{e}{4} a, \quad (7)$$

suggesting a rather small radius of the critical nucleation mesh of the order of the radius of a bead. van der Waals types of attraction arise from a perturbation theory of the dipolar pair interaction of second order<sup>9</sup> when neglecting the presence of other beads:

$$U_2 = -\frac{\chi^3 V^3 \mu_0 H_{\text{ext}}^2}{8\pi^2 r^6} \quad (8)$$

They survive the time averaging procedure also in an isotropic surrounding. At the boundary of an assembly they cause additional line tension  $\lambda_{\text{vdW}}$ , because the coordination number of the beads at the boundary is smaller than in the bulk. We estimate

$$\lambda_{\text{vdW}} = \frac{\chi^3 \pi a^2 \mu_0 H_{\text{ext}}^2}{108}. \quad (9)$$

The van der Waals tension will increase the nucleation mesh size to

$$R_i^{\text{nucl}} = \frac{e}{4} a \exp \frac{\pi^2 (1 + \chi)^2}{18(2 + \chi)}. \quad (10)$$

With the susceptibility  $\chi = 0.5$  of the beads<sup>14</sup> we predict a nucleation mesh size that is slightly larger than eqn (7) that should be compared with the experimental value of  $R_{i,\text{exp}} = 5a$ . The estimate is conservative since we assumed a full demagnetization in eqn (4). A weaker demagnetization in a network as compared to the full membrane would further enlarge the critical nucleation size.

The major cause for the length scale of the network therefore is the competition of time averaged dipolar interactions surviving in the anisotropic surroundings of the two dimensional network with the short range isotropic second order pair interactions.

The dynamics of the transient network coarsening, however, is not only determined by energetic effects as suggested by Osterman *et al.*<sup>9</sup> but also influenced by thermal fluctuations. In particular, the sideways adsorption of the first paramagnetic particle to a paramagnetic chain is associated with a change in sign of the eigenvalue of the traceless part of the demagnetization tensor. The chain switches from repelling the adsorbing particle to attracting the adsorbing particle. On energetic grounds one passes a saddle point of the energy landscape in conformational space.



This corresponds to an activated process that would not occur without thermal fluctuations. It would also not occur with patchy particles<sup>15</sup> whose bond energy is independent of the presence of other beads. Besides the energetic conditions Brownian fluctuations are playing an important role. The activation energies at the saddle point are proportional to the square of the magnetic moment of the particles and thus scale with the sixth power of the radius. We expect that the activation energy of larger particles can no longer be overcome such that the sideways adsorption of a particle to a chain does not occur. If on the other hand the particles are small also the desorption of a previously sideways adsorbed particle becomes possible. At fixed magnetic field there should be a window of particle sizes for which transient networks occur. At a fixed size of particles on the other hand we have to adapt the magnetic field amplitude accordingly to get a high activation barrier of desorption but a low activation barrier for adsorption. In this way the mobilities of the particles would not only set the timescale with which one passes a certain pathway but also choose a particular conformational pathway into the final equilibrium respectively non-equilibrium structure.

## 5 Conclusions

The competition of the long-range dipolar pair interaction renormalized by the presence of other particles creating an anisotropic surroundings with the short-range isotropic second order dipolar pair correlations defines a dividing length scale. Meshes smaller than this length are below the critical nucleation mesh size and hence shrink, while larger meshes grow on the expense of subcritical meshes. The Ostwald ripening on the scale of seconds and minutes is governed by this dynamics. Only a few processes of coalescence of meshes contribute to the coarsening in this regime. The coarsening is a dynamic process, while the critical nucleation mesh-size is determined by purely energetic reasons.

## Acknowledgements

We thank Ingrid Bauer and Dani de las Heras and Matthias Schmidt for stimulating discussion.

## References

- 1 M. Seul and D. Andelman, Domain shapes and patterns – the phenomenology of modulated phases, *Science*, 1995, **267**(5197), 476–483.
- 2 A. Hubert and R. Schäfer, *Magnetic domains, the analysis of magnetic microstructures*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2000, ISBN 3-540-64108-4.
- 3 H. M. McConnell, Structures and transitions in lipid monolayers at the air–water-interface, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1991, **42**, 171–195.
- 4 D. P. Jackson, R. E. Goldstein and A. O. Cebers, Hydrodynamics of fingering instabilities in dipolar fluids, *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.*, 1994, **50**, 298–307.
- 5 A. J. Dickstein, S. Erramilli, G. E. Goldstein, D. P. Jackson and S. A. Langer, Labyrinthine pattern-formation in magnetic fluids, *Science*, 1993, **261**(5124), 1012–1015.
- 6 W. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper, *Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandtschaftsl.*, 1900, **34**, 495.
- 7 I. M. Lifshitz and V. V. Slyosov, The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **19**, 35–50.
- 8 J. E. Martin, R. A. Anderson and R. L. Williamson, Generating strange magnetic and dielectric interactions: classical molecules and particle foams, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 1557.
- 9 N. Osterman, I. Poberaj, J. Dobnikar, D. Frenkel, P. Ziherl and D. Babic, Field-Induced Self-Assembly of Suspended Colloidal Membranes, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 228301.
- 10 P. Tierno, R. Muruganathan and T. M. Fischer, Viscoelasticity of dynamically self-assembled paramagnetic colloidal clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 028301.
- 11 P. Heinig and T. M. Fischer, Dipolar foams in Langmuir monolayers dry at low bubble fraction, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 11757–11762.
- 12 J. E. Martin and K. J. Solis, Fully alternating, triaxial electric or magnetic fields offer new routes to fluid vorticity, *Soft Matter*, 2015, **11**, 241.
- 13 We use the thermodynamic definition of short and long range interactions. Short range interactions cause material parameters that become independent of the shape in the thermodynamic limit. Here a shape independent line tension, with an extensive free energy, proportional to the perimeter of the object, arises from the van der Waals type of interactions. Long range interactions cause superextensive free energies and the line tension is not a material parameter but depends on the shape of the object.
- 14 P. Tierno, P. Reimann, T. H. Johansen and F. Sagus, Giant Transversal Particle Diffusion in a Longitudinal Magnetic Ratchet, *Phys. Rev. Lett.*, 2010, **105**, 230602.
- 15 K. Müller, N. Osterman, D. Babic, C. N. Likos, J. Dobnikar and A. Nikoubashman, Pattern Formation and Coarse-Graining in Two-Dimensional Colloids Driven by Multiaxial Magnetic Fields, *Langmuir*, 2014, **30**, 5088–5096.





## 4 Transport on Active Paramagnetic Colloidal Networks

Reprinted with permission from

*J. Phys. Chem. B*, **2016**, 120 (38), pp 10162-10165.

Copyright 2016 American Chemical Society.

**DOI:** 10.1021/acs.jpcc.6b07775

Publication Date (Web): September 8, 2016

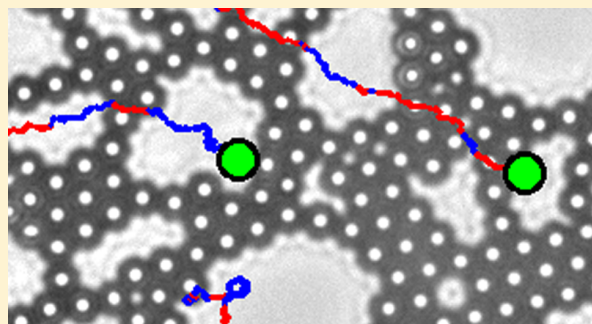
# Transport on Active Paramagnetic Colloidal Networks

Florian J. Maier and Thomas M. Fischer\*

Experimentalphysik V, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

## Supporting Information

**ABSTRACT:** We dynamically self-assemble an active paramagnetic colloidal network that ballistically transports non-magnetic fluorescent colloidal particles on top of the network. The transport mechanism is put into effect by a directed hydrodynamic flow, created by the rotation of individual colloids forming the network. The ballistic transport is confined to the network, and tracer beads in meshes show a diffusive instead of a ballistic transport. We develop a simple model to explain the transport.



## INTRODUCTION

Active or magnetically driven colloids give rise to a rich complexity of dynamically self-assembled structures. Dynamically self-assembled helical ribbons use the flux of twist walls to generate thrust onto the surrounding liquid and therefore move in the opposite direction than the twist walls.<sup>1</sup> Magnetic stripe or bubble lattices generated by exposing a ferrite garnet film to a magnetic field enable the directed transport of magnetic beads in a periodically time-modulated magnetic field via adiabatic topological protected pumping<sup>2</sup> or via the ratchet mechanism.<sup>3,4</sup> Yet another method for the propulsion of colloids is based on rolling, utilized in, for example, colloidal rotors,<sup>5</sup> microworms,<sup>6</sup> carpets,<sup>7</sup> and microwheels.<sup>8</sup> Paramagnetic colloids may also dynamically self-assemble into colloidal networks.<sup>9,10</sup> Networks that are embedded into a continuous surrounding are used as pathways to transport material through these surroundings.<sup>11</sup> Important examples are the transport of electrical energy in power grids,<sup>12</sup> the transmission of information in nervous systems,<sup>13</sup> as well as the transfer of money in the form of digital currencies.<sup>14</sup> A typical ingredient of a transport network is the ballistic nature of the transmission on the network as compared with the diffusive spreading transport in the network surroundings. Here we explore the nature of transport in a dynamically self-assembled colloidal network. Such colloidal networks form in time-dependent magnetic fields<sup>9,10</sup> due to time-averaged dipolar interactions between the colloidal particles that are accessible to numerical simulations.<sup>15</sup> We can convert the dynamically self-assembled colloidal network that is usually passive into an active network by using a chiral instead of an achiral external field modulation. Here we show the consequences of such chiral modulation on the hydrodynamic transport induced by the active network by using nonmagnetic tracer colloids that do not respond to a magnetic field.

## EXPERIMENTAL SECTION

Our sample consists of colloids suspended in a water droplet sandwiched between two glass slides. Spacer particles provide a sample thickness of 9.6  $\mu\text{m}$ . We use two different types of colloids: superparamagnetic spherical particles (Dynabeads M-270) with a radius of  $R = 1.4 \mu\text{m}$  and nonmagnetic yellow-green fluorescent particles (FluoSpheres) with a radius of  $r = 1.0 \mu\text{m}$ . A set of coils arranged to create the  $x$ -,  $y$ -, and  $z$ -components of a time-dependent external magnetic field  $\mathbf{H}_{\text{ext}}(t)$  are placed around the sample.<sup>16</sup> The magnetic field inside the sample is a sum of this modulated external magnetic field and the magnetic field generated by the induced magnetic moments of the moving colloids. The total magnetic field therefore contains both the external dynamics of the modulation as well as the induced internal dynamics of the colloids. When there is a separation of time scales such that the external modulation is much faster than the internal dynamics, we can time-average the dipolar interactions between the colloids over a modulation period of the external modulation cycle. Such time average to the leading order involves the dyadic product of the external magnetic fields at one time with the same field at a preceding time

$$\overline{\mathbf{H}(t)\mathbf{H}(t-\tau)} = \overline{\mathbf{H}\mathbf{H}(\tau)}_{\text{iso}} + \overline{\mathbf{H}\mathbf{H}(\tau)}_{\text{aniso}}^{\text{sym}} + \overline{\mathbf{H}\mathbf{H}(\tau)}_{\text{aniso}}^{\text{asym}} \quad (1)$$

a dyadic that we may decompose into an isotropic, an anisotropic and symmetric, and an anisotropic and asymmetric component. To the leading order, dipolar interactions are time-averaged to zero if the anisotropic components vanish. The magnetic fields in eq 1 are taken at different times because due to the external drive the colloidal system never relaxes into

**Received:** August 2, 2016

**Revised:** September 6, 2016

**Published:** September 8, 2016

magnetic equilibrium and the correlations between the colloidal structure and the time-averaged dipolar interactions therefore generate torques on the structure that keep the colloidal structure active. An external field precessing at the magic angle ( $\tan^2 \vartheta_{\text{magic}} = \hat{H}_{xy}^2/H_0^2 = 2$ ) forward a full circle one-half period  $T/2 = \pi/\Omega$  and backward the other half period

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{magic}}(t) = \begin{pmatrix} \hat{H}_{xy} \cos(2\Omega t) \\ \hat{H}_{xy} \text{sign}[\sin(\Omega t)] \sin(2\Omega t) \\ H_0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

possesses no anisotropic dyadics. Higher-order dipolar interactions create a metastable colloidal network under such circumstances.<sup>9,10</sup> The network is thus a result of higher-order contributions to the uniaxial symmetric anisotropic dyadics that result from the magnetic field of the induced dipole moments in the colloidal particles. These higher-order terms self-consistently stabilize the formation of both prolate (chains of the network) and oblate (the vertices of the network) local surroundings. The total field that is the sum of external and induced fields precesses at a slightly lower (higher) angle to the uniaxial axis in a prolate (oblate) local surroundings of particles. The asymmetric anisotropic dyadic vanishes because of the time-reversal symmetry

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{magic}}(t) = \mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{magic}}(-t) \quad (3)$$

and the periodicity of the modulation<sup>17</sup> in eq 2. It is the symmetry in eq 3 that renders the network passive. We obtain an active network by adding a chiral symmetry breaking field of odd time-reversal symmetry<sup>18</sup>

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{chiral}}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -\hat{H}_z \sin(2\Omega t) \end{pmatrix} \quad (4)$$

The full external field is thus

$$\mathbf{H}_{\text{ext}}(\pm t) = \mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{magic}}(t) \pm \mathbf{H}_{\text{ext}}^{\text{chiral}}(t) \quad (5)$$

The symmetric anisotropic dyadic vanishes if the amplitudes of the modulation fulfill

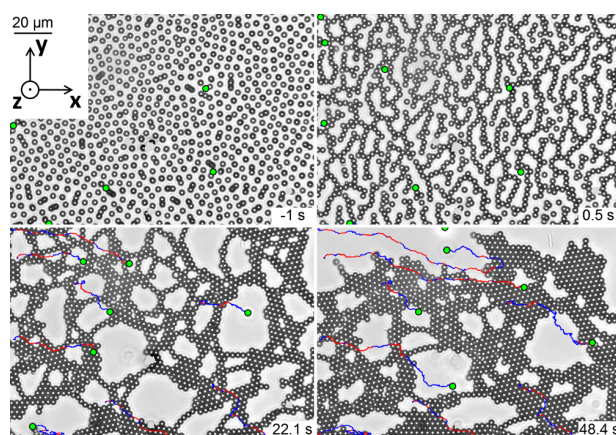
$$\hat{H}_{xy}^2 = \hat{H}_z^2 + 2H_0^2 \quad (6)$$

We chose amplitudes of  $\hat{H}_{xy} \approx 2.7$  kA/m,  $\hat{H}_z \approx 2.1$  kA/m, and  $\hat{H}_0 \approx 1.2$  kA/m. Because of the demagnetization effects caused by the paramagnetic beads, the local field inside the colloid suspension will be slightly tilted toward the  $xy$  plane compared with the externally applied field  $\mathbf{H}_{\text{ext}}$ , causing the in-plane interaction to be attractive when  $\hat{H}_{xy}$ ,  $\hat{H}_z$ , and  $H_0$  satisfy eq 6. Thus the modulation eq 2 is needed to ensure the network formation, and the addition of the chiral symmetry breaking field eq 4 is needed to get active transport.

## RESULTS

$\mathbf{H}_{\text{ext}}(t)$  contains a component rotating in the  $xz$  plane, causing a magnetic torque on each of the beads of the network. As a result, the beads in the network start to rotate and act as a conveyor belt that pumps the liquid in the surroundings of the network. When the chiral field is not too strong the rotation will not destroy the structure of the network but convert the passive network into an active network. The activity of the network becomes visible if we insert nonmagnetic tracer

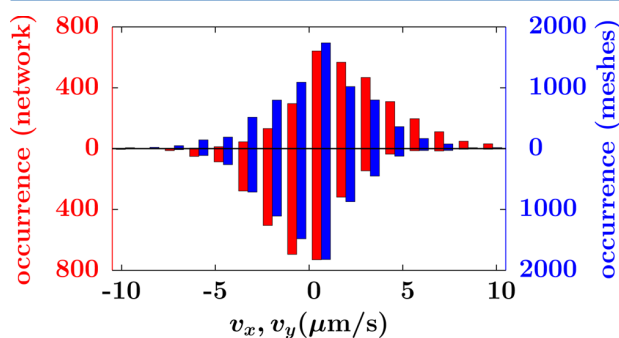
colloids into the suspension. Figure 1 shows the dynamic self-assembly of the active network before and right after switching



**Figure 1.** Time evolution of the transient network and trajectories of the nonmagnetic colloids (green). Red parts denote particles traveling on top of the network, blue parts denote particles traveling in meshes. The whole video is available in the [Supporting Information](#).

on of the asymmetric anisotropic field. Tracer particles are marked by green circles. After 20 s, a coarsened active network has formed that pumps the tracer particles across the network. We can clearly distinguish between the dynamics of the tracer particles above the network or in a mesh. In Figure 1 (48.4 s) trajectories of tracer particles are shown in red when they travel on the network and in blue when they travel on a mesh. A trend of the tracer beads to move toward the right and slightly to the bottom is clearly visible in Figure 1. Dynabeads have a significantly larger density (1.6 g/cm<sup>3</sup>) than water, and they sediment to the glass surface, floating a few nanometers above the bottom glass plate due to electrostatic repulsion. Tracer beads traveling below the network were therefore not observed. We measured the velocities by taking finite differences of the particle positions of two consecutive video frames (frame rate  $f = 20$  s<sup>-1</sup>). In Figure 2 we show these distributions of the  $x$  and  $y$  velocities of the tracer beads when traveling above the network (red columns) and when traveling in the meshes (blue columns).

The distributions are fitted to a biased Gaussian diffusion



**Figure 2.** Distribution of the velocities of traveling nonmagnetic beads. The top (bottom) part denotes the  $x$  ( $y$ ) component of the velocity, respectively. Boxes filled red (blue) correspond to beads on top of the network (in meshes), respectively.

$$f(\mathbf{v}) \propto \exp\left(-\frac{(\mathbf{v} - \langle \mathbf{v} \rangle)^2}{2\langle (\delta \mathbf{v})^2 \rangle}\right) \quad (7)$$

We find the mean velocity on the meshes to vanish ( $|\langle \mathbf{v} \rangle_{\text{mesh}}| < 0.5 \mu\text{m/s}$ ). The same is true for the  $y$  component of the tracer velocity on the net ( $|\mathbf{e}_y \cdot \langle \mathbf{v} \rangle_{\text{network}}| < 0.5 \mu\text{m/s}$ ). A finite ballistic velocity only exists on the net  $\mathbf{e}_x \cdot \langle \mathbf{v} \rangle_{\text{network}} = 1.9 \mu\text{m/s}$ . The second moment of the velocity is  $\langle (\delta \mathbf{v})^2 \rangle = 5.14 \mu\text{m}^2/\text{s}^2$  for both the meshes and the network. We compute a diffusion constant  $D = \langle (\delta \mathbf{v})^2 \rangle / f = 0.26 \mu\text{m}^2/\text{s}$  that is in accordance with the fluctuation dissipation theorem, that is, with a friction constant ( $\zeta = F/\eta av \approx 6\pi$ ) of a sphere of radius  $a$  moving with velocity  $v$  in a liquid of shear viscosity  $\eta$  on a glass surface and feeling a friction force  $F$ . We may define the Péclet number

$$Pe = \frac{\langle v \rangle l}{D} \quad (8)$$

where  $l \approx 10 \mu\text{m}$  is the mesh size of the network and the averages  $\langle v \rangle$  and  $\langle v^2 \rangle$  are taken over only the subset of events where the tracer colloid is above the network (mesh), respectively. We find the Péclet number of the mesh to be  $Pe_{\text{mesh}} < 20$  and the Péclet number of the network to be  $Pe_{\text{network}} = 75$ . Clearly the transport on the network is ballistic. The Péclet number above the mesh could not be measured due to lack of statistics. The direction of the ballistic part of motion determined above the mesh is not correlated to the imposed transport direction. We believe it to be a statistical error. Similar errors occur if we study the same amount of diffusing tracer particles in the absence of a field and in the absence of paramagnetic colloids that form the network over the same time. Because many more tracer particles can be used in the absence of the network, the increased statistic in this case can lower the upper boundary of the Péclet number below a value of 1. In the measurements of the transport above the meshes such increased statistics is not possible, and we can only give an upper limit for the Péclet number. The dynamics above the mesh is definitely less ballistic than that above the network. Presumably the transport in the mesh is diffusive.

## DISCUSSION

Because it is possible to let the beads rotate synchronously with a low-frequency rotating magnetic field, they have to be magnetically anisotropic. They therefore orient in such a way that the direction of strongest susceptibility is parallel to the magnetic field. To explain the rotation of a single bead, we assume its susceptibility tensor to represent a prolate spheroid, having exactly one axis of highest susceptibility  $\chi_1$ . Along all directions perpendicular to this axis, the susceptibility has the lowest value  $\chi_2$ . A magnetic field  $\mathbf{H}$  exerts a torque on the bead, causing it to rotate in such a way that the axis of highest susceptibility orients along  $\mathbf{H}$ .

For a magnetic field  $\mathbf{H}(t) = H[\cos(\Omega t)\hat{e}_x + \sin(\Omega t)\hat{e}_z]$  rotating in the  $xz$  plane, the axis of highest susceptibility  $\hat{e}_x = \cos(\varphi(t))\hat{e}_x + \sin(\varphi(t))\hat{e}_z$  also lies in the  $xz$  plane and can therefore be fully indicated solely by the angle  $\varphi(t)$  it encloses with the  $x$  axis. When  $\mathbf{H}$  is not aligned with a major axis of the susceptibility tensor a finite torque  $\boldsymbol{\tau} = \mu_0 V (\boldsymbol{\chi}_{\text{aniso}} \cdot \mathbf{H}) \times \mathbf{H} = \mu_0 V H^2 \frac{\chi_1 - \chi_2}{2} \sin(2(\Omega t - \varphi)) \mathbf{r} \circ$  tates the bead of volume  $V$  with the angular velocity  $\omega \hat{e}_y = \dot{\varphi} \hat{e}_y = \tau_y / (8\pi\eta R^3) \hat{e}_y$ , proportional to the torque. ( $R$  denotes the radius of the bead.) The small Reynolds number of the order

$10^{-6}$  lets inertia be negligible, resulting in the differential equation<sup>19</sup>

$$\dot{\varphi} = \Omega_c \sin[2(\Omega t - \varphi)] \quad (9)$$

for the orientation  $\varphi$ . The critical frequency  $\Omega_c$  depends on the magnetic field strength  $H$ , the viscosity  $\eta$  of the surrounding water, and the anisotropy of the susceptibility defined as the difference in susceptibility  $\chi_1 - \chi_2$  along and perpendicular to the uniaxial axis

$$\Omega_c = \frac{\mu_0 H^2 (\chi_1 - \chi_2)}{12\eta} \quad (10)$$

When the circular frequency  $\Omega$  of the magnetic field surpasses the threshold  $\Omega_c$ , an asynchronous solution of eq 9 varying with frequency

$$\omega = \Omega - \sqrt{\Omega^2 - \Omega_c^2} \quad (11)$$

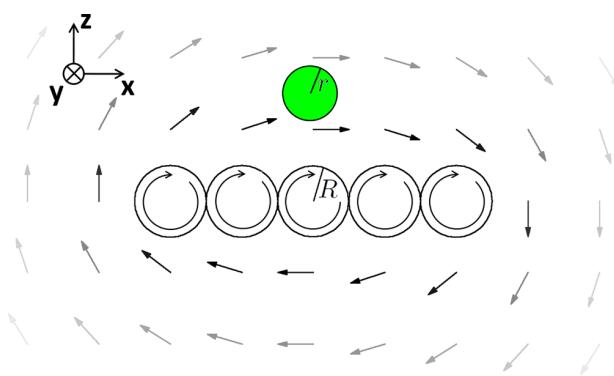
evolves and the beads rotate as

$$\varphi(t) = + \pi \text{int}\left(\frac{(\Omega - \omega)t}{\pi} + \frac{1}{2}\right) + \Omega t + \arctan \frac{(\Omega - \omega) \tan[(\Omega - \omega)t] - \Omega_c}{\Omega} \quad (12)$$

with nonconstant angular frequency. A video of a cluster rotating in this nonuniform way is included in the [Supporting Information](#). On average, this results in rotation of the beads with the same direction as the magnetic field but with a lower frequency  $\omega$ .

For a complex elliptic field modulation, the differential equation for the orientation of a single bead is more complex than eq 9. Numerically solving the corresponding differential equation leads to similar results, that is, single beads rotating in the  $xz$  plane with a lower angular frequency  $\omega < \Omega$  than the magnetic field.

The rotation of each individual Dynabead causes an active and collective hydrodynamic flow above and below the network, as depicted in [Figure 3](#). The network acts as a conveyor belt<sup>6,7</sup> that advects the nonmagnetic beads along the chains of the network. As the flow speed decreases with the inverse distance from the chains, the effect is only observed for



**Figure 3.** Sketch of the flow velocity field in the  $xz$  plane generated by a chain of five rotating Dynabeads oriented along the  $x$  axis. A nonmagnetic fluorescent bead (green) is advected in this flow field. The darker the arrow, the higher the flow speed at the corresponding position.

beads on top of the network but not for beads inside meshes, as seen in Figure 2.

The model allows a theoretical estimate of the flow speed: For a susceptibility of  $\chi_2 = 0.5^3$  and an anisotropy of 10%, that is,  $\chi_1 = 0.55$ , we calculate an average angular frequency of  $\omega \approx 2.75 \text{ s}^{-1}$ . At the equator of the bead, this induces a flow speed of  $\omega R \approx 3.85 \text{ } \mu\text{m/s}$ . For the center of a fluorescent bead touching the rotating Dynabead, the flow speed reads  $\omega R^2/(R + r) \approx 2 \text{ } \mu\text{m/s}$ , which is in good agreement with the measured mean speed of the beads traveling on top of the network. Because of optical inhomogeneities of the Dynabeads, one can directly observe the rotation of a single bead and measure its frequency, which is on the order of magnitude of 1 Hz in accordance with the theoretical estimate.

Because the flow field is also present below the Dynabeads, one would expect them to roll on the bottom glass plate like a conveyor belt with slip as described by refs 6 and 7. However, in the window of time investigated, the motion of the Dynabeads is mostly governed by first-order collective dipolar interactions and second-order dipolar pair correlations.<sup>10</sup> Some of the paramagnetic colloids adhere to the bottom glass plate and thereby prevent the collective rolling of the network. One large cluster moving in the positive  $x$  direction as seen in ref 7 could be observed only after the coarsening phase of the network has ended.

## CONCLUSIONS

A time-reversal symmetric precession of an external magnetic field applied to a quasi-2D suspension of paramagnetic colloids generates a transient network that slowly coarsens. A perturbation of the external field that breaks the time-reversal symmetry renders the network active, with tracer particles hydrodynamically being advected via the conveyor belt effect above the colloidal network but not above the network meshes.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpccb.6b07775.

Movie showing the time evolution of the network and the motion of tracer particles. (AVI)

Movie showing the asynchronous rotation of a cluster. (AVI)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: Thomas.Fischer@uni-bayreuth.de. Phone: +49 (0)921 553342.

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We thank Matthias Schmidt and Daniel de las Heras for stimulating discussion.

## REFERENCES

(1) Casic, N.; Quintero, N.; Alvarez-Nodarse, R.; Mertens, F. G.; Jibuti, L.; Zimmermann, W.; Fischer, Th. M. Propulsion Efficiency of a Dynamic Self-Assembled Helical Ribbon. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 168302.

(2) Loehr, J.; Loenne, M.; Ernst, A.; de las Heras, D.; Fischer, Th. M. Topological Protection of Multiparticle Dissipative Transport. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11745.

(3) Tierno, P.; Reimann, P.; Johansen, T. H.; Sagués, F. Giant Transversal Particle Diffusion in a Longitudinal Magnetic Ratchet. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 230602.

(4) Tierno, P.; Fischer, Th. M. Excluded Volume Causes Integer and Fractional Plateaus in Colloidal Ratchet Currents. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *112*, 048302.

(5) Tierno, P.; Golestanian, R.; Pagonabarraga, I.; Sagués, F. Controlled Swimming in Confined Fluids of Magnetically Actuated Colloidal Rotors. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 218304.

(6) Martínez-Pedrero, F.; Ortiz-Ambríz, A.; Pagonabarraga, I.; Tierno, P. Colloidal Microworms Propelling via a Cooperative Hydrodynamic Conveyor Belt. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 138301.

(7) Martínez-Pedrero, F.; Tierno, P. Magnetic Propulsion of Self-Assembled Colloidal Carpets: Efficient Cargo Transport via a Conveyor-Belt Effect. *Phys. Rev. Appl.* **2015**, *3*, 051003.

(8) Tasci, T. O.; Herson, P. S.; Neeves, K. B.; Marr, D. W. M. Surface-Enabled Propulsion and Control of Colloidal Microwheels. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10225.

(9) Osterman, N.; Poberaj, I.; Dobnikar, J.; Frenkel, D.; Zihler, P.; Babic, D. Field-Induced Self-Assembly of Suspended Colloidal Membranes. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 228301.

(10) Maier, F. J.; Fischer, Th. M. Critical Nucleation Mesh-size of Coarsening Transient Colloidal Networks. *Soft Matter* **2016**, *12*, 614–618.

(11) Strogatz, S. H. Exploring Complex Networks. *Nature* **2001**, *410*, 268–276.

(12) Kettemann, S. Delocalization of Phase Perturbations and the Stability of AC Electricity Grids. *arXiv:1504.05525*.

(13) Welzel, G.; Seitz, D.; Schuster, S. Magnetic-Activated Cell Sorting (MACS) can be Used as a Large-Scale Method for Establishing Zebrafish Neuronal Cell Cultures. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7959.

(14) Ober, M.; Katzenbeisser, S.; Hamacher, K. Structure and Anonymity of the Bitcoin Transaction Graph. *Future Internet* **2013**, *5*, 237–250.

(15) Müller, K.; Osterman, N.; Babic, D.; Likos, C. N.; Dobnikar, J.; Nikoubashman, A. Pattern Formation and Coarse-Graining in Two-Dimensional Colloids Driven by Multiaxial Magnetic Fields. *Langmuir* **2014**, *30*, 5088–5096.

(16) Martin, J. E.; Solis, K. J. Fully Alternating, Triaxial Electric or Magnetic Fields Offer New Routes to Fluid Vorticity. *Soft Matter* **2015**, *11*, 241–254.

(17) Assuming the time-reversal symmetry eq 3, it follows that  $\overline{\mathbf{H}(t)\mathbf{H}(t-\tau)} = \overline{\mathbf{H}(-t)\mathbf{H}(-t+\tau)}$ . Because of the periodicity of the modulation  $\overline{\mathbf{H}(-t)\mathbf{H}(-t+\tau)} = \overline{\mathbf{H}(t-\tau)\mathbf{H}(t)}$  and it follows that  $\overline{\mathbf{H}(t)\mathbf{H}(t-\tau)}$  is a symmetric dyadic. We hence may reorder the magnetic fields in the dyadics and easily derive  $\overline{\mathbf{H}(t)\mathbf{H}(t-\tau)} = \overline{\mathbf{H}(-t)\mathbf{H}(-t-\tau)}$ , which tells us that the time-averaged dyadics of the time-reversed modulation is the same as the non-time-reversed dyadics. If the modulation would cause a rotation of the ensemble, then the time-reversed modulation should cause opposite rotation because of the time reversal and the same sense of rotation because the dyadics are the same. The rotation for this reason must be zero, and a modulation fulfilling the symmetry relation eq 3 causes only passive motion of the network.

(18) Mohoric, T.; Kokot, G.; Osterman, N.; Snezhko, A.; Vilfan, A.; Babic, D.; Dobnikar, J. Dynamic Assembly of Magnetic Colloidal Vortices. *Langmuir* **2016**, *32*, 5094–5101.

(19) Adler, R. A Study of Locking Phenomena in Oscillators. *Proc. IRE* **1946**, *34*, 351–357.

# 5 Non reciprocal skewed rolling of a colloidal wheel due to induced chirality

*Soft Matter*, 2016, **12**, 9314-9320

**DOI:** 10.1039/C6SM02143C

Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry

Received 20 Sep 2016, Accepted 15 Oct 2016

First published online 17 Oct 2016



Cite this: *Soft Matter*, 2016, 12, 9314

Received 20th September 2016,  
Accepted 15th October 2016

DOI: 10.1039/c6sm02143c

www.rsc.org/softmatter

## Non reciprocal skewed rolling of a colloidal wheel due to induced chirality†

Florian Johannes Maier,<sup>a</sup> Thomas Lachner,<sup>a</sup> Andrej Vilfan,<sup>b</sup> T. Onur Tasci,<sup>c</sup> Keith B. Neeves,<sup>c</sup> David W. M. Marr<sup>c</sup> and Thomas M. Fischer<sup>\*a</sup>

We use a rotating magnetic field to assemble an oblate cluster of paramagnetic colloidal particles. If the field is rotating about a horizontal axis, the cluster acts as a colloidal wheel rolling across the supporting glass surface. The motion is reversible upon switching the direction of rotation. Surprisingly, the reversibility is lost if the axis of field rotation is tilted with respect to the surface. The wheel then rolls in a direction that is not perpendicular to the field rotation axis. We explain the skewed rotation with an interplay between a magnetic driving torque, magnetic anisotropy and an anisotropy in the hydrodynamic mobility tensor in the vicinity of a surface. The opposing forward and backward drive induce opposite chirality in the degrees of freedom of the mechanically achiral colloidal wheel.

### 1 Introduction

*Escherichia coli* is an organism using non-reciprocal conformational changes<sup>1</sup> to swim at low Reynolds numbers.<sup>2–4</sup> A motor at the apex of its body rotates a flagellar helical bundle counter-clockwise to propel the body through the fluid. Reversing the angular frequency of the driving motor does not propel the bacteria backward since a clockwise rotation randomly disintegrates the bundle and causes *Escherichia coli* to tumble.<sup>5–7</sup> Backward and forward motion of the motor does not result in backward and forward motion of the organism. The key element in breaking the reversal symmetry of the motor is the different conformational pathways chosen by the helical bundle when rotated forward and backward.

Swimmers,<sup>8</sup> gyroscopes,<sup>9</sup> colloidal doublets,<sup>10</sup> or helical ribbons<sup>11</sup> that can be actuated by magnetic fields and respond to viscous forces are biomimetic model systems that exploit non-reciprocal motion. Here, we ask what are the minimal requirements for the dynamic self-assembly of a biomimetic magnetically actuated swimmer in a periodically modulated field that does not reverse direction when the modulation loop is played forward and backward.<sup>12</sup> To answer this question we dynamically self-assemble a colloidal wheel using a small number of paramagnetic beads immersed in water and sedimented on a glass surface. In contrast to a classical non-chiral wheel and in contrast to colloidal doublets,<sup>10</sup> microworms<sup>13</sup> and carpets<sup>14</sup> here

the dynamics occur with an induced chirality and an external magnetic field following along a modulation loop assembles a colloidal cluster with a velocity component that does not reverse as we reverse the motion of the magnetic field.

### 2 Experimental

In a magnetic field  $\mathbf{H}$  rotating with angular velocity  $\mathbf{\Omega}$  paramagnetic colloids assemble into a cluster in the plane of rotation perpendicular to  $\mathbf{\Omega}$ .<sup>15</sup> The cluster's magnetization lags behind the magnetic field, either because of viscoelastic tidal waves excited by dipolar interactions<sup>15</sup> or because of the finite magnetic relaxation time of paramagnetic particles.<sup>16</sup> The time lag results in an imaginary part of the cluster susceptibility  $\chi''$ . The driving magnetic memory torque onto the cluster is given by

$$\tau_{\text{memory}} = N\nu\mu_0\chi''H^2\hat{\Omega}, \quad (1)$$

where  $\mu_0$  is the vacuum permeability,  $N$  is the number of colloidal particles forming the cluster,  $\nu = 4\pi a^3/3$  is the volume of one colloidal particle of radius  $a = 1.4 \mu\text{m}$  and  $\hat{\Omega}$  is the unit vector in direction of the modulation angular frequency. As a consequence the cluster rotates with angular frequency  $\omega$ .

The two dimensional cluster is axisymmetric and we may define a figure axis  $\hat{f}$  and the radius  $R = \sqrt{N}a$ . If the axis of the rotating field  $\mathbf{\Omega}$  is not aligned with the figure axis  $\hat{f}$  or  $-\hat{f}$  there will be an additional restoring magnetic torque

$$\tau_{\text{aniso}} = N\nu\mu_0\chi'_{\text{aniso}}H^2(\hat{f} \cdot \hat{\Omega})\hat{\Omega} \times \hat{f} \quad (2)$$

resulting from the anisotropy  $\chi'_{\text{aniso}}(\hat{f}\hat{f} - \mathbf{1}/3)$  of the real traceless anisotropic part of the magnetic susceptibility tensor

<sup>a</sup> Institute of Physics Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany.  
E-mail: Thomas.Fischer@uni-bayreuth.de

<sup>b</sup> J. Stefan Institute, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>c</sup> Chemical and Biological Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, Colorado 80401, USA

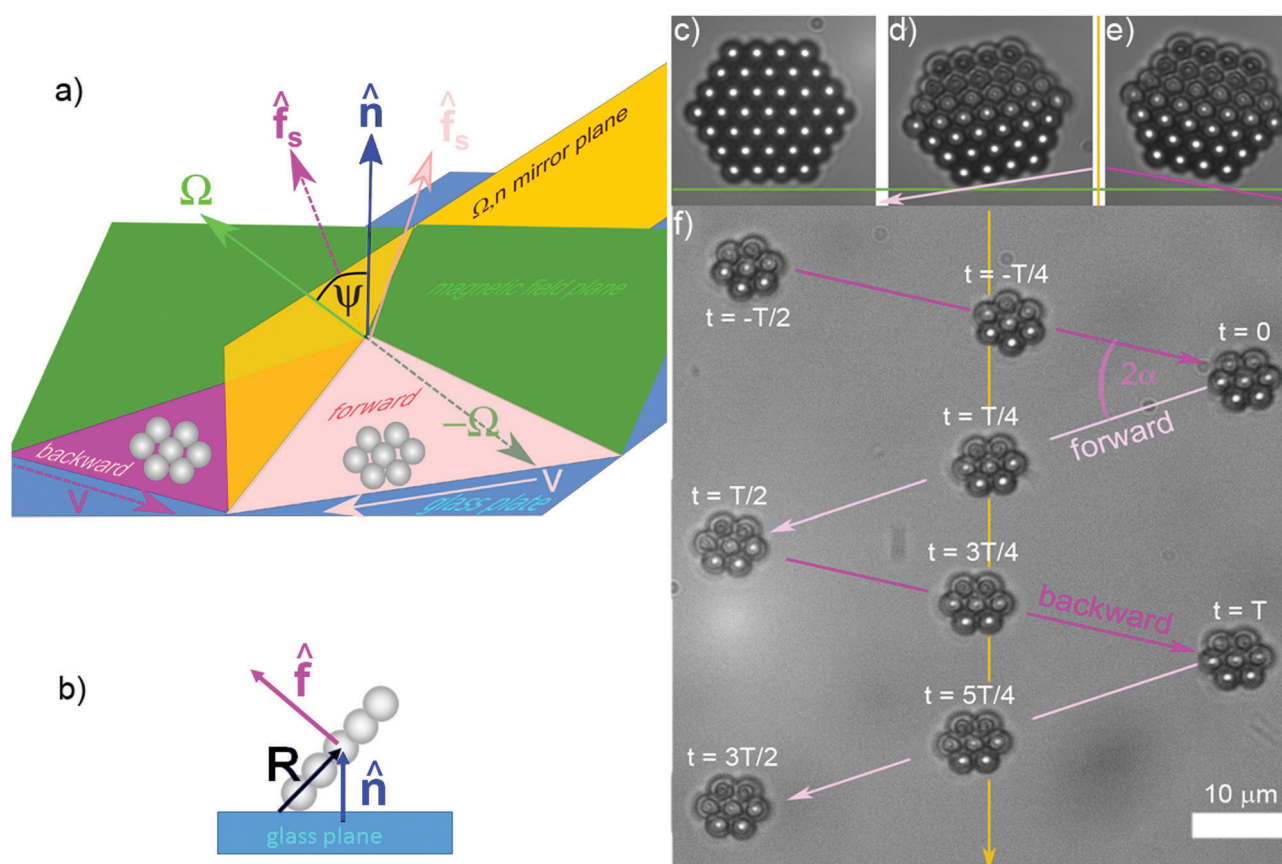
† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c6sm02143c

( $\mathbf{1}$  denotes the unit tensor). For negative anisotropy,  $\chi'_{\text{aniso}} < 0$ , this torque turns the figure axis parallel or antiparallel to the driving angular frequency.

Here we study the motion of a rotating cluster in a magnetic field of magnitude  $H = 2 \text{ kA m}^{-1}$  that is rotating with an angular frequency  $\Omega$  ( $\Omega = 2\pi \times 100 \text{ s}^{-1}$ ) enclosing an angle  $\psi = \arccos(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\Omega})$  with the glass normal  $\hat{\mathbf{n}}$  (Fig. 1 and ref. 17). The external magnetic field rotates in the magnetic field plane perpendicular to the angular frequency  $\Omega$ . The tilted rotating field is generated by three coils oriented perpendicular to each other. The electric currents through the coils are controlled by three channels of a wave generator. Different rotation

directions are obtained by adjusting the relative phases between the three channels. We can reverse any direction of the motion using appropriate phases. This proves that the effect of magnetic field gradients, which would be invariant to changes of the relative phases, is entirely negligible.

In Fig. 1c–f, we show microscopy images of a hexagonal cluster assembled in a rotating magnetic field. Fig. 1c shows the cluster when the angular frequency of modulation  $\Omega$  is aligned parallel to the glass normal  $\hat{\mathbf{n}}$ . The focal plane of our microscope is parallel to the glass surface and focused on the colloids lying on it. We now (Fig. 1d) tilt the angular frequency  $\Omega$ . In response to the tilt some colloids of the cluster move out of



**Fig. 1** (a) Scheme of the self assembled rotating colloidal cluster. The colloids are immersed in water above the (blue) glass plane with unit normal  $\hat{\mathbf{n}}$ . The magnetic field rotates in the green magnetic field plane perpendicular to the driving magnetic angular frequency  $\pm\Omega$ . The forward modulation (along  $\Omega$ ) is shown with light colors and solid arrows and the backward modulation (along  $-\Omega$ ) with dark colors and dashed arrows. The clusters assemble in the (pink) wheel planes perpendicular to the stationary figure axis  $\hat{\mathbf{f}}_s$ . Forward and backward modulation of the magnetic field lead to a dynamic assembly of the colloidal cluster in two different conformations that are chiral mirror images of each other. The cluster rotates around the stationary figure axis with angular frequency  $\omega$  that is the same rotation sense as the angular frequency of modulation  $\Omega$  ( $-\Omega$ ). The hydrodynamic interaction of the cluster with the glass plate lets the cluster roll on the glass surface in the direction of the intersection of the glass plate with the wheel plane. The rolling velocity component along the mirror plane does not switch sign as the modulation is reversed. (b) View of the colloidal cluster in the  $\hat{\mathbf{f}}-\hat{\mathbf{n}}$ -plane together with its figure axis  $\hat{\mathbf{f}}$  and lever arm  $\mathbf{R}$ . (c) Microscopy image of a colloidal cluster in a field rotating with an angular frequency  $\Omega$  parallel to the glass normal  $\hat{\mathbf{n}}$ . (d) The same cluster in a field where the angular velocity is tilted ( $\psi = 30^\circ$ ). The orange line shows the direction of the cut of the  $\Omega-\hat{\mathbf{n}}$ -plane with the glass plane. The height of the colloids above the glass plane is invariant for colloids lying along the lines parallel to the rolling velocity (pink) and increases with the distance from the contact line (pink) of the cluster with the glass plate. The contact line has the same direction as the rolling velocity and is rotated with respect to the cut of the field plane and the glass plate. (e) The same cluster in a rotating field of opposite angular frequency of modulation  $-\Omega$ . The contact line, rolling velocity and orientation of the cluster is the mirror image of the situation shown in figure (d). The projection of the rolling velocity onto the mirror plane is the component of the velocity that does not reverse when the modulation is reversed. (f) Zig zag trajectory of a hexagonal cluster and overlay of microscopy images at different times. Bright and dark pink arrows of the trajectories correspond to alternating directions of the modulation angular frequency.



focus because the cluster is inclined relative to the glass plane. The direction of equal elevations of the colloids (the pointing<sup>17</sup>) is parallel to the rolling velocity of the cluster (the heading<sup>17</sup>), but rotated by an angle  $\alpha$  with respect to the (green) cut of the magnetic field plane and the glass plate. Fig. 1e shows the same behavior for reversed modulation frequency. Because of the tilt, the hexagonal cluster appears distorted. From the measurement of its length in direction of the velocity and perpendicular to it we may determine the tilt of the cluster. All clusters show tilt angles  $\theta = \arccos(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{f}})$  smaller than the tilt  $\psi$  of the magnetic field plane.

Fig. 1f shows the trajectory of a cluster that is driven by an angular frequency alternating in opposite directions. The resulting trajectory is a zig zag course of the cluster. The path of the colloidal cluster does not reverse although the path of the driving magnetic field reverses. A movie of the motion can be viewed in ref. 18.

### 3 Theory

Our explanation for the skewed rolling is based on an induced magneto hydrodynamic chirality. We first look at the mobility of a cluster in a viscous fluid near a planar wall. The velocity  $\mathbf{v}$  and angular velocity  $\boldsymbol{\omega}$  are related to the force  $\mathbf{F}$  and torque  $\boldsymbol{\tau}$  acting on the object through the grand mobility matrix<sup>19</sup>

$$\begin{pmatrix} \mathbf{v} \\ \boldsymbol{\omega} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu^{\text{TT}} & \mu^{\text{TR}} \\ \mu^{\text{RT}} & \mu^{\text{RR}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{F} \\ \boldsymbol{\tau} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Because there is no net force acting on the wheel ( $\mathbf{F} = 0$ ) we will concentrate on the rotational mobility  $\mu^{\text{RR}}$ . As a symmetric tensor, its eigenvectors form an orthogonal basis which is in the general case neither aligned with the boundary plane nor with the axis of the wheel.

It is instructive to first look into the mobility of a sphere on a glass surface.<sup>20</sup> Its force-free rotation occurs about a point between the sphere center and the glass plate. When the sphere touches the surface, the horizontal rotational mobility vanishes. This happens because liquid has to be squeezed out from the region in front of the sphere and pulled in at the rear. The vertical rotational mobility remains finite since only liquid further away from the contact point is sheared by the rotation. The eigenvector corresponding to the largest eigenvalue ( $\mu_v$ ) therefore coincides with the surface normal  $\hat{\mathbf{n}}$  and the remaining two are orthogonal to it. The same arguments hold for a spheroid or a disk, except that it has 3 different eigenvalues in the general case. One eigenvector is  $\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{f}} / |\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{f}}|$  and the other two eigenvectors lie in the  $\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{f}}$  plane. When the spheroid is close to the surface the eigenvectors become parallel and perpendicular to the glass surface normal. We therefore denote the eigenvalues as:  $\mu_{h1}, \mu_{h2}$  for the horizontal and  $\mu_v$  for the vertical mobilities. The differences between horizontal and vertical mobility become more pronounced when the figure axis of the oblate spheroid points along the normal vector. We can thus assume that in general

$$\mu_{h1}, \mu_{h2} < \mu_v. \quad (4)$$

A wheel consisting of  $N$  particles forming a cluster can be well approximated as an oblate spheroid with an  $a : R$  axis ratio.

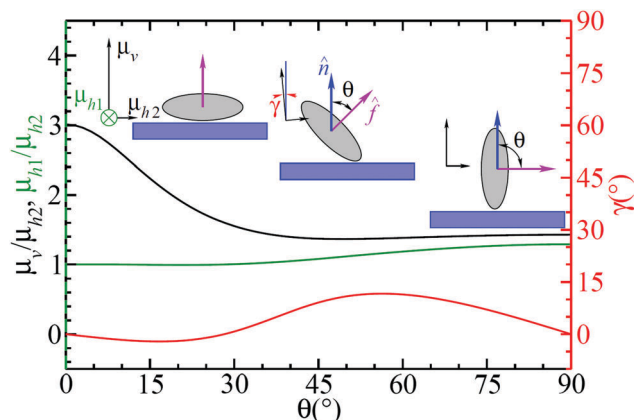


Fig. 2 Eigenvalues of the rotational mobility matrix  $\mu^{\text{RR}}$  for an oblate spheroid close to a glass wall, plotted as a function of its orientation  $\theta = \arccos(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{f}})$ . The black and the green line (left scale) show the ratios between eigenvalues  $\mu_v/\mu_{h2}$  and  $\mu_{h1}/\mu_{h2}$ , the red line (right scale) shows the orientation of the vertical eigenvector relative to the surface normal  $\hat{\mathbf{n}}$ . The aspect ratio of the spheroid is ( $a : R = 1 : 3$ ) and the gap between the spheroid and the glass wall is  $0.1R$ . The mobility matrix was calculated numerically using the boundary element method.

We determined its mobility matrix numerically using the boundary element method (BEMLIB, routine prtcl\_3d<sup>21</sup>). In our calculations we used  $R = 3a$  (representing a cluster of 7 particles) and assumed a gap of  $0.1R$  between the glass surface and the closest point on the spheroid, regardless of its orientation. Fig. 2 shows the calculated eigen-directions and eigenvalue ratios between horizontal and vertical mobilities as a function of the tilt angle  $\theta = \arccos(\hat{\mathbf{n}} \cdot \hat{\mathbf{f}})$ . As can be seen eqn (4) holds irrespective of the orientation. The only ratio of eigenvalues substantially differing from unity is the ratio of the vertical *versus* horizontal mobility. Both horizontal mobilities have similar values and are lower than the vertical. Fig. 2 also shows the angle  $\gamma$  between the vertical mobility eigenvector and the glass normal. This inclination remains small.

The motion of the cluster is described by the equations

$$\boldsymbol{\omega} = \mu^{\text{RR}} \cdot \boldsymbol{\tau} \quad (5)$$

$$\hat{\mathbf{f}} = \boldsymbol{\omega} \times \hat{\mathbf{f}}, \quad (6)$$

where  $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}_{\text{memory}} + \boldsymbol{\tau}_{\text{aniso}}$  is the sum of the magnetic torques in eqn (1) and (2).

Let us first focus on stationary solutions  $\dot{\hat{\mathbf{f}}}_s = 0$ , which is the case for  $\boldsymbol{\omega} \parallel \hat{\mathbf{f}}$ . Stationary solutions only involve the rotational mobilities of the two eigenvectors in the  $\hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{f}}$  plane. Because of anisotropy (4), rotation of a tilted wheel around its figure axis requires more horizontal than vertical torque as compared to an object with isotropic rotational mobility. The stationary figure axis is thus closer to the glass normal than the driving torque. The glass normal  $\hat{\mathbf{n}}$ , the stationary figure axis  $\hat{\mathbf{f}}_s$  and the total stationary torque  $\boldsymbol{\tau}_s$  lie in the same plane such that the hydrodynamic chirality  $c_{\text{H},s} = \boldsymbol{\tau}_s \cdot (\hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{f}}_s) = 0$  vanishes.  $\boldsymbol{\tau}, \hat{\mathbf{n}}, \hat{\mathbf{f}}$  are the hydrodynamic parameters of the problem, and the fact that  $c_{\text{H},s} = 0$  is a result of the achiral shape of the wheel causing corresponding achiral hydrodynamics.

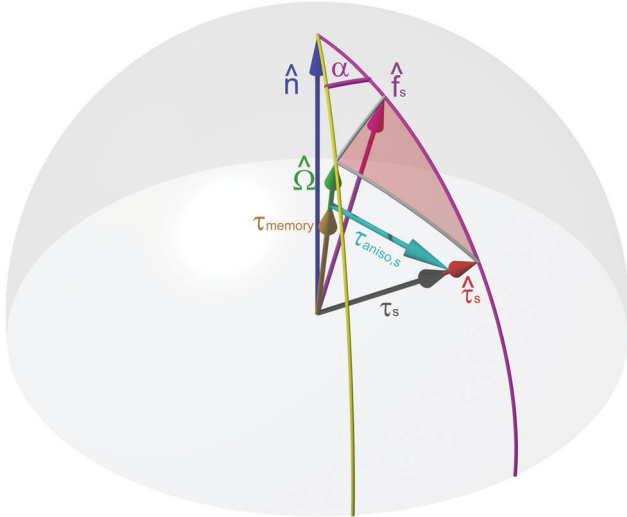


Fig. 3 Scheme of the directions  $\hat{n}$ ,  $\hat{f}_s$ ,  $\hat{\tau}_s$ ,  $\hat{\Omega}$  on the unit sphere. The directions of the surface normal  $\hat{n}$ , the stationary figure axis  $\hat{f}_s$  and the torque  $\hat{\tau}_s$  lie on one great circle (pink) due to the symmetry of the mobility tensor. The torque  $\hat{\tau}_s$  consists of a memory torque parallel to  $\hat{\Omega}$  and the anisotropy torque that is perpendicular to  $\hat{\Omega}$  and  $\hat{f}_s$ . Therefore the directions  $\hat{f}_s$ ,  $\hat{\tau}_s$  and  $\hat{\Omega}$  form a right-angled spherical triangle. For this reason the problem is chiral such that  $\hat{n}$  and  $\hat{\Omega}$  lie on a great circle (yellow) different from the great circle passing through  $\hat{n}$ ,  $\hat{f}_s$  and  $\hat{\tau}_s$ . Both circles enclose the angle  $\alpha$  that is the same angle as appearing in the zig-zag motion of the wheels.

The magnetic modulation frequency  $\hat{\Omega}$ , however renders the combined magneto hydrodynamic problem chiral. The torque  $\tau_s = \tau_{\text{memory}} + \tau_{\text{aniso}}$  is the sum of the contribution  $\tau_{\text{memory}}$  parallel to  $\hat{\Omega}$  (1) and  $\tau_{\text{aniso}}$  which is orthogonal to  $\hat{\Omega}$  and  $\hat{f}_s$  (2). Therefore the unit vectors  $\hat{\Omega}$ ,  $\hat{f}_s$ ,  $\hat{\tau}_s$  form a triangle (Fig. 3) with the angle of the two sides meeting at  $\hat{\Omega}$  forming a right angle such that the total torque  $\tau_s$  lies in the  $\hat{n}$ ,  $\hat{f}_s$ -plane.

We use the computed mobility tensor for the numerical solution of the magneto-hydrodynamic problem. Alternatively, it can be solved analytically using a perturbation expansion in the anisotropy of the mobility matrix. Based on the above considerations we write the rotational mobility in a uniaxial form:

$$\mu^{\text{RR}} = (\mu_{\text{iso}} \mathbf{1} + \mu_{\text{aniso}} \hat{n}\hat{n}) \frac{a^3}{R^3}. \quad (7)$$

Using the abbreviations  $\tilde{\chi} = \chi'_{\text{aniso}}/\chi''$ ,  $\tilde{\mu} = \mu_{\text{aniso}}/\mu_{\text{iso}}$  and non-dimensional time  $t/t_0$  with  $t_0 = 3\sqrt{N}/4\pi a^3 \mu_{\text{iso}} \mu_0 \chi'' H^2$  we can combine eqn (1)–(7) into the differential equation:

$$\dot{\hat{f}} = \left[ (\mathbf{1} + \tilde{\mu} \hat{n}\hat{n}) \cdot \left( \hat{\Omega} + \tilde{\chi} (\hat{\Omega} \cdot \hat{f}) (\hat{\Omega} \times \hat{f}) \right) \right] \times \hat{f}. \quad (8)$$

The vector field  $\dot{\hat{f}}(\hat{f}, \Omega, \hat{n})$  at fixed  $\Omega$  and  $\hat{n}$  is tangential to the unit sphere spanned by  $\hat{f}$ . For topological reasons that are robust against perturbations there must be at least two +1 topological defects  $\hat{f}_s$  which for positive vertical anisotropy of the rotational mobility  $\tilde{\mu} > 0$  and negative magnetic anisotropy  $\tilde{\chi} < 0$  are also stable stationary points. Since  $\hat{f}$  is a director (all equations are invariant upon reversal of the figure axis  $\hat{f} \rightarrow -\hat{f}$ ),

both defects must lie exactly opposite to each other. There is exactly one +1 topological defect of positive and another of negative helicity, which we define as  $h = \text{sign}(\hat{\Omega} \cdot \hat{f})$ . The solution with negative helicity describes the same physical situation as the corresponding solution with positive helicity. Since both defects are stable fixed points a separatrix must separate the trajectories ending in the defect of positive helicity from those ending in the defect of negative helicity. For an isotropic mobility tensor ( $\tilde{\mu} = 0$ ) these defects lie at  $\hat{f}_s = \pm \hat{\Omega}$  and the defect positions of the forward and reverse modulation coincide. The separatrix is the equator around the  $\Omega$ -axis.

Note that the trajectories leading into the defect are chiral and they spiral into the defects in opposite senses for the forward and backward modulation (see Fig. 4a). We define the magneto hydrodynamic chirality as  $c = h \text{sign}(\hat{f} \cdot \hat{\Omega} \times \hat{n})$ . The defects of

opposite helicity have the same chirality  $c_s = -\text{sign}(\hat{\Omega} \cdot \hat{n})$ . They switch chirality if we reverse the modulation and therefore forward and reverse modulation defects no longer coincide.

If we assume the vertical anisotropy of the mobility to be weak  $\tilde{\mu} \ll 1$  then we can analytically find stationary solutions of (8), *i.e.*, orientations  $\hat{f}_s$  for which  $\dot{\hat{f}}_s = 0$ , to linear order in the parameter  $\tilde{\mu}$ :

$$\begin{aligned} \hat{f}_s(\hat{\Omega}) &= \hat{f}_s^+ + \hat{f}_s^- \\ &= h \left( \hat{\Omega} - \frac{\tilde{\mu}(\hat{n} \cdot \hat{\Omega})}{1 + \tilde{\chi}^2} \hat{\Omega} \times (\hat{\Omega} \times \hat{n}) \right) \\ &\quad + h \left( \frac{\tilde{\mu}\tilde{\chi}(\hat{n} \cdot \hat{\Omega})}{1 + \tilde{\chi}^2} \hat{\Omega} \times \hat{n} \right) + o(\tilde{\mu}^2) \end{aligned} \quad (9)$$

The cluster is rotating with an angular velocity  $\omega_s = 1 + o(\tilde{\mu})$ . The two non-vanishing terms in (9) behave differently under a reversal of the angular frequency ( $\mathcal{R}\hat{\Omega} = -\hat{\Omega}$ ,  $\mathcal{R}\hat{f}_s^\pm = \pm \hat{f}_s^\pm$ ,  $\mathcal{R}h = -h$ ).

The tilt angle of the wheel is given by  $h \cos \theta = \hat{f}_s \cdot \hat{n} = \hat{f}_s^+ \cdot \hat{n}$  which to linear order in  $\tilde{\mu}$  results in

$$\cos \theta = \cos \psi \left( 1 + \frac{\tilde{\mu}}{1 + \tilde{\chi}^2} \sin^2 \psi \right). \quad (10)$$

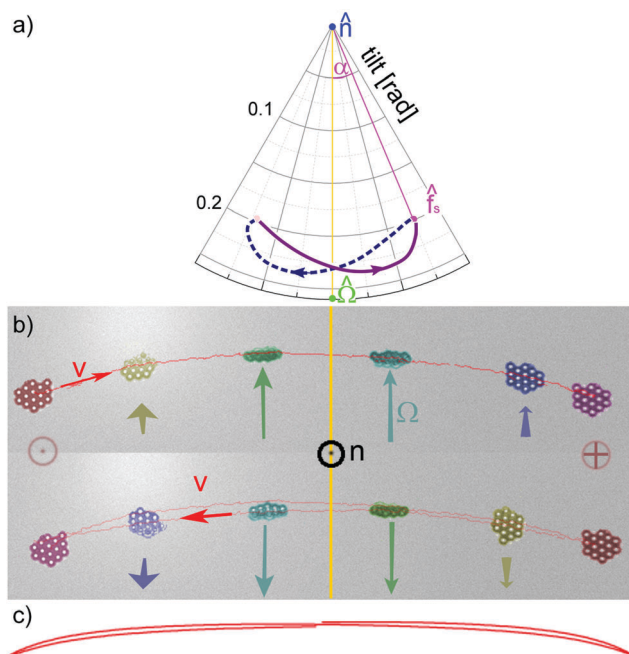
We see that the figure axis is closer to the normal than the driving angular frequency axis. This is also what we measure in the experiment.

The stationary velocity of the cluster with lever arm

$$\mathbf{R} = -R \frac{\hat{f} \times (\hat{f} \times \hat{n})}{|\hat{f} \times (\hat{f} \times \hat{n})|} \quad (11)$$

is given by

$$\mathbf{v}_s = (1 - s)\omega_s \times \mathbf{R} = (1 - s)h\omega_s R \frac{\hat{f}_s \times \hat{n}}{|\hat{f}_s \times \hat{n}|}, \quad (12)$$



**Fig. 4** Two ways of transient modulation reversal: (a) Sudden reversal. Polar plot of the forward ( $-\Omega \rightarrow \Omega$ , solid purple) and backward ( $\Omega \rightarrow -\Omega$ , dashed blue) trajectories of the figure axis as it relaxes to the chiral fixed point  $\hat{f}_s$ . The trajectories were calculated by numerically solving the equations of motion (5) and (6) for  $\psi = \pi/12$ . The transients are too fast to be resolved in the experiments. (b) Adiabatic full turn. Overlay of microscopy images of a cluster during a slow turn of  $\hat{\Omega}$  within the mirror plane (orange). Clusters corresponding to opposite directions of  $\hat{\Omega}$  are marked with the same color. The arrows indicate the direction of  $\hat{\Omega}$ . We have chosen a non-axisymmetric cluster with a chiral shape such that one can easily see that the figure axis here turns with the modulation frequency (to the left side of the orange mirror plane one looks at the top side of the cluster to the right to the back side of the cluster) and contrary to the situation in (a) the helicity is preserved in this process. A movie of the full turn can be viewed in ref. 18. (c) Calculated trajectories of a spheroid subject to the same full turn of  $\Omega$ . The trajectories were obtained by numerically solving the equations of motion (5) and (6) of the figure axis and subsequently determining the velocity via the grand mobility matrix (3).

where  $s$  denotes a slip parameter ( $s = 0$  corresponding to no slip of the cluster and  $s = 1$  corresponding to perfect slip) and where  $\omega_s = h\omega_s \hat{f}_s$  is the stationary angular frequency of rotation. The speed of the cluster is thus  $v_s = (1 - s)R\omega_s$ . Like the figure axis we can decompose the velocity into eigen components  $v_s^+$  and  $v_s^-$  of the modulation reversal  $\mathcal{R}$ :

$$v_s^\pm = hv_s \frac{\hat{f}_s^\mp \times \hat{n}}{|\hat{f}_s^\mp \times \hat{n}|} \quad (13)$$

Here  $v_s^+$  lies in the mirror plane and  $v_s^-$  perpendicular to it. These properties can also be seen directly. Because  $\Omega$  is a pseudo-vector, its reversal has the same effect as a mirror reflection at the symmetry plane spanned by  $\Omega$  and  $\hat{n}$ . Such a reflection leaves the in-plane component of the velocity unchanged, but reverses its perpendicular component.

We now make  $\Omega$  time dependent *e.g.*  $\Omega(t) = -\text{sign}(t)\Omega$ . We have to match a solution with positive  $\Omega$  for  $t < 0$  to a time

reversed solution (of opposite helicity) for  $t > 0$  such that the figure axis remains continuous at time  $t = 0$ . The magneto hydrodynamic chirality  $c$  is also continuous across the switch. Because of the opposite chirality of the stationary solutions an irreversible relaxation from the initial chirality toward the opposite chirality of the new stationary orientation must occur after the reversal (Fig. 4a). We may equally well slowly change the modulation frequency direction from  $\hat{\Omega}$  toward  $-\hat{\Omega}$  via a great circle as shown in Fig. 4b to reach the mirror symmetric stationary state of opposite chirality (but in contrast to the sudden switching same helicity). The rolling directions and velocities in either way are always governed by the stationary states.

The orientation of the figure axis is not invariant under modulation reversal. The cluster therefore shows a net propulsion of length  $l = v_s^+ T$ , where  $T$  is the back and forward modulation time. The actual path of the cluster however is a zig-zag course with velocities  $v_s^+ \pm v_s^-$ . The non reversal velocity

$$v_s^+ = c_s v_s \sin(\alpha) \frac{(\hat{\Omega} \times \hat{n}) \times \hat{n}}{|\hat{\Omega} \times \hat{n}|} \quad (14)$$

is in the  $\hat{\Omega}, \hat{n}$  plane, perpendicular to  $\hat{n}$ , and proportional to the chirality  $c_s$  of the stationary state. The angle  $\alpha$  of the velocity with the normal to the mirror plane to linear order in the parameter  $\tilde{\mu}$  is given by

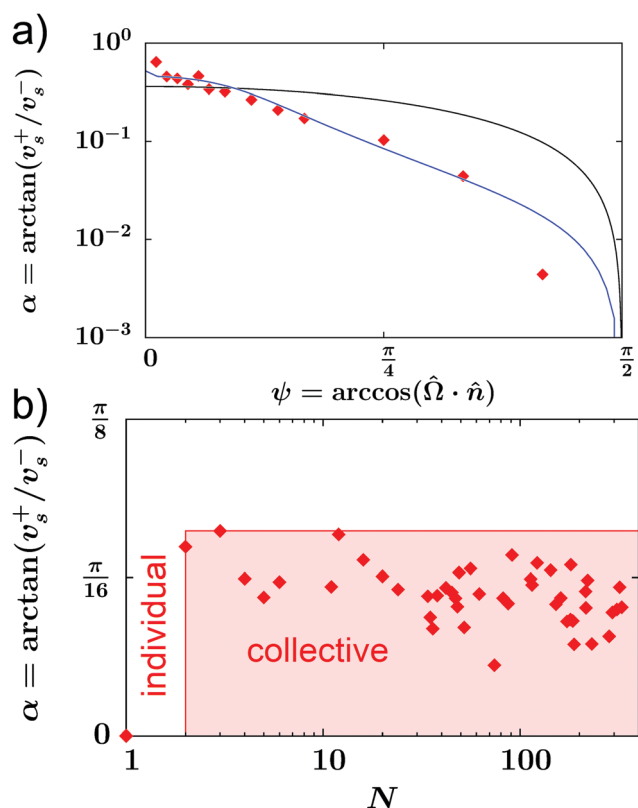
$$\tan(\alpha) = \frac{|\tilde{\mu}\tilde{\chi}(\hat{\Omega} \cdot \hat{n})|}{(1 + \tilde{\chi}^2)} \quad (15)$$

The motion reverses completely if  $\alpha = 0$ . The maximal angle  $\alpha_{\max} = \arctan(|\tilde{\mu}\tilde{\chi}|/(1 + \tilde{\chi}^2))$  is reached in the limit  $\hat{\Omega} \rightarrow \pm\hat{n}$ . The direction of the nonreversal velocity is parallel to  $-(\hat{\Omega} \cdot \hat{n})(\hat{\Omega} \times \hat{n}) \times \hat{n}$  in accordance with the experiment.

In Fig. 5 we plot the experimental and theoretical angle  $\alpha$  versus the angle  $\psi$  (Fig. 5a) and versus the number of particles in the cluster  $N$  (Fig. 5b). The rolling becomes time reversible for  $\psi = \pi/2$  when the wheel is upright. There is reasonable agreement of the analytical theory using the uniaxial mobility tensor or the numerical solution using the boundary element method and experiment for  $N > 1$ . The case  $N = 1$  is completely different because there is hardly any anisotropy torque on a single particle, which means  $\tilde{\chi} \approx 0$  and therefore  $\alpha(N = 1) \approx 0$ . Because all clusters are aligned with the direction of motion  $v \parallel \omega \times R$ , what was described as side slip angle in ref. 17 is in fact an angle between the projections of the figure axis and the driving frequency onto the glass plate.

## 4 Discussion

In the introduction we posed the question, what are the minimal requirements for the dynamic self-assembly of a biomimetic magnetically actuated swimmer in a periodically modulated field that does not reverse direction when the modulation loop is played forward and backward.<sup>12</sup> We answer this question by counting the dynamic degrees of freedom of our problem: the



**Fig. 5** (a) Angle  $\alpha$  between the velocity and the normal to the mirror plane as a function of the angle  $\psi$ . Experimental data for clusters of  $N = 7$ –300 beads are shown in red. The black line shows the analytical result (eqn (15)) with  $\tilde{\chi} = -2$  and  $\tilde{\mu} = 1$  as fit parameters. The blue line shows the numerical solution with the mobility matrix as obtained from the boundary element method. The more upright the cluster the smaller the deviation of the velocity from the reversal direction. (b) Plot of  $\alpha$  versus  $N$  for  $\psi = 30^\circ$ . The angle does not vary with  $N$  if the cluster supports collective effects  $N > 1$  but vanishes identically for an individual colloidal particle  $N = 1$  (see the video in ref. 18).

figure axis has two degrees of freedom, the azimuth angle  $\alpha$  with the  $\hat{\Omega}$ ,  $\hat{n}$ -plane, and the tilt angle  $\theta$ . Another degree of freedom is the elevation of the wheel above the glass (the gap width), as well as deformations of the shape of the wheel. None of the latter seem to matter for the non-reciprocity of the motion (they are kept constant in the theoretical description). In order to test the effect of deformations we have glued together a wheel consisting of Dynabeads functionalized with streptavidin and linked *via* biotinylated oligonucleotides. These beads show exactly the same behavior as the non glued Dynabeads reported on in the main section. Altering the density of the fluid changes the elevation of the wheel above the glass but has little effect on the motion of the wheel. We thus can safely say that the two degrees of freedom of the figure axis are the only two degrees that are relevant for the non-reciprocal motion. The azimuth  $\alpha$  is a magneto hydrodynamic degree of freedom that involves the magnetization of the grains inside the colloid and the shape of the wheel. The mobility matrix and thus the hydrodynamics is achiral and the chirality of the motion enters through the competition of the anisotropic magnetic and the magnetic

memory torque. All three quantities: the hydrodynamic anisotropy and the two magnetic torques must differ from zero to produce a chiral conformation of the wheel that differs in sign for the forward and backward modulation.

## 5 Conclusion

Non reciprocal dynamics extends beyond hydrodynamics and has applications also in *e.g.* optics<sup>22,23</sup> and spintronics.<sup>24</sup> Our phenomenon is a simple soft matter example of non-reciprocal motion, with only two relevant degrees of freedom. Following a path of the controlling magnetic field forth and back induces a path of the colloidal wheel that does not return and vice versa. Both paths cannot be undone simultaneously and having moved the wheel will not remain unnoticed.

## Acknowledgements

We thank Matthias Schmidt and Daniel de las Heras for stimulating discussion.

## References

- 1 A. Shapere and F. Wilczek, Geometry of self-propulsion at low Reynolds number, *J. Fluid Mech.*, 1989, **198**, 557.
- 2 E. M. Purcell, Life at low Reynolds number, *Am. J. Phys.*, 1977, **45**, 3–11.
- 3 A. Najafi and R. Golestanian, Simple swimmer at low Reynolds number: Three linked spheres, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **69**, 062901.
- 4 M. Porto, M. Urbakh and J. Klafter, Atomic scale engines: cars and wheels, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 6058.
- 5 H. C. Berg and R. A. Anderson, Bacteria swim by rotating their flagella filaments, *Nature*, 1973, **245**, 380.
- 6 M. Silverman and M. Simon, Flagellar rotation and the mechanism of bacterial motility, *Nature*, 1974, **249**, 73.
- 7 R. M. Macnab, Bacterial rotating in bundles: a study in helical geometry, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1977, **74**, 221.
- 8 R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone and J. Bibette, Microscopic artificial swimmers, *Nature*, 2005, **437**, 862.
- 9 P. Dhar, C. D. Swayne, Th. M. Fischer, T. Kline and A. Sen, Orientations of overdamped magnetic nanorod-gyroscopes, *Nano Lett.*, 2007, **7**, 1010.
- 10 P. Tierno, O. Güell, F. Sagués, R. Golestanian and I. Pagonabarraga, Controlled propulsion in viscous fluids of magnetically actuated colloidal doublets, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2010, **81**, 011402.
- 11 N. Casic, N. Quintero, R. Alvarez-Nodarse, F. G. Mertens, L. Jibuti, W. Zimmermann and Th. M. Fischer, Propulsion efficiency of a dynamic self-assembled helical ribbon, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 168302.
- 12 T. Normand and E. Lauga, Flapping motion and force generation in a viscoelastic fluid, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2008, **78**, 061907.

- 13 F. Martinez-Pedrero, A. Ortiz-Ambriz, I. Pagonabarraga and P. Tierno, Colloidal microworms propelling via a cooperative hydrodynamic conveyor belt, *Phys. Rev. Lett.*, 2015, **115**, 138301.
- 14 F. Martinez-Pedrero and P. Tierno, Magnetic propulsion of self-assembled colloidal carpets: efficient cargo transport via a conveyor-belt effect, *Phys. Rev. Appl.*, 2015, **3**, 051003.
- 15 P. Tierno, R. Muruganathan and T. M. Fischer, Viscoelasticity of dynamically self-assembled paramagnetic colloidal clusters, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 028301.
- 16 X. J. A. Janssen, A. J. Schellekens, K. van Ommering, L. J. van IJzendoorn and M. W. J. Prins, Controlled torque on superparamagnetic beads for functional biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, 2009, **24**, 1937.
- 17 T. O. Tasci, P. S. Herson, K. B. Neeves and D. W. M. Marr, Surface-enabled propulsion and control of colloidal micro-wheels, *Nat. Commun.*, 2015, **7**, 10225.
- 18 See the supplementary information for the videoclip ad\_figure1f.avi, illustrating the dynamics of the colloidal cluster as shown in Fig. 1f, the videoclip ad\_figure4b.avi illustrating the effect of a full rotation of  $\hat{\Omega}$  within the mirror plane as shown in Fig. 4, and videoclip ad\_figure5.avi showing the simultaneous motion of individual beads as compared to a collective cluster.
- 19 J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds number hydrodynamics*, Martinus Nijhoff Publishers, 1983.
- 20 B. Cichocki and R. B. Jones, Image representation of a spherical particle near a hard wall, *Physica A*, 1998, **258**, 273.
- 21 C. Pozrikidis, *A practical guide to boundary element methods with the software library*, BEMLIB CRC Press, 2002.
- 22 C. E. Rüter, K. G. Makris, R. El-Ganainy, D. N. Christodoulides, M. Segev and D. Kip, Observation of parity-time symmetry in optics, *Nat. Phys.*, 2010, **6**, 192.
- 23 B. Pommellec, M. Lancry, J. C. Poulin and S. Ani-Joseph, Non reciprocal writing and chirality in femtosecond laser irradiated silica, *Opt. Express*, 2008, **16**, 18354.
- 24 A. Brataas, A. D. Kent and H. Ohno, Current-induced torques in magnetic materials, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 372.



# Literaturverzeichnis

- ALVAREZ-NODARSE, R., QUINTERO, N. R., MERTENS, F. G., CASIC, N. & FISCHER, TH. M. 2015 Paramagnetic colloidal ribbons in a precessing magnetic field. *Phys. Rev. E* **91**, 032908.
- BELKIN, M., SNEZHKO, A., ARANSON, I. S. & KWOK, W.-K. 2007 Driven Magnetic Particles on a Fluid Surface: Pattern Assisted Surface Flows. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 158301.
- BERG, H. C. & ANDERSON, R. A. 1973 Bacteria Swim by Rotating their Flagellar Filaments. *Nature* **245**, 380–382.
- BYROM, J. & BISWAL, S.L. 2013 Magnetic field directed assembly of two-dimensional fractal colloidal aggregates. *Soft Matter* **9**, 9167–9173.
- CASIC, N., QUINTERO, N., ALVAREZ-NODARSE, R., MERTENS, F. G., JIBUTI, L., ZIMMERMANN, W. & FISCHER, TH. M. 2013 Propulsion efficiency of a dynamic self-assembled helical ribbon. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 169302.
- CASIC, N., SCHREIBER, S., TIERNO, P., ZIMMERMANN, W. & FISCHER, T. M. 2010 Friction-controlled bending solitons as folding pathway toward colloidal clusters. *EPL (Europhysics Letters)* **90** (5), 58001.
- DAVEY, W. P. 1925 Precision Measurements of the Lattice Constants of Twelve Common Metals. *Phys. Rev.* **25**, 753–761.
- EINASTO, J., EINASTO, M., GOTTLÖBER, S., MÜLLER, V., SAAR, V., STAROBINSKY, A. A., TAGO, E., TUCKER, D., H.ANDERNACH & FRISCH, P. 1997 A 120-Mpc periodicity in the three-dimensional distribution of galaxy superclusters. *Nature* **385**, 139–141.
- EINSTEIN, A. 1905 Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549–560.
- ERB, R. M., SON, H. S., SAMANTA, B., ROTELLO, V. M. & YELLEN, B. B. 2009 Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry. *Nature* **457**, 999–1002.
- FIRSCHING, T. 2016 *Bewegungsmuster kolloidaler Ketten in einem rotierenden Magnetfeld*. Zulassungsarbeit, Universität Bayreuth.

## Literaturverzeichnis

- FONNUM, G., JOHANSSON, C., MOLTEBERG, A., MØRUP, S. & AKSNES, E. 2005 Characterisation of Dynabeads® by magnetization measurements and Mössbauer spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mater* **293** (1), 41–47.
- FRIEDRICH, TH., LANG, T., REHBERG, I. & RICHTER, R. 2012 Spherical sample holders to improve the susceptibility measurement of superparamagnetic materials. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 045106.
- JANSSEN, X. J. A., SCHELLEKENS, A. J., VAN OMMERING, K., VAN IJZENDOORN, L. J. & PRINS, M. W. J. 2009 Controlled torque on superparamagnetic beads for functional biosensors. *Biosens. Bioelectron.* **24**, 1937–1941.
- KETTEMANN, S. 2016 Delocalization of Phase Perturbations and the Stability of AC Electricity Grids. *arXiv:1504.05525v3* .
- LACHNER, TH. 2016 *Chiralität induziert nicht-reziproke Bewegung kolloidaler, magnetischer Cluster*. Bachelorarbeit, Universität Bayreuth.
- MACNAB, R. M. 1977 Bacterial flagella rotating in bundles: A study in helical geometry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **274** (1), 221–225.
- MAIER, F. J. & FISCHER, TH. M. 2016a Critical nucleation mesh-size of coarsening transient colloidal networks. *Soft Matter* **12**, 614–618.
- MAIER, F. J. & FISCHER, TH. M. 2016b Transport on Active Paramagnetic Colloidal Networks. *J. Phys. Chem. B* **120** (38), 10162–10165.
- MAIER, F. J., LACHNER, TH., VILFAN, A., TASCI, T. O., NEEVES, K. B., MARR, D. W. M. & FISCHER, TH. M. 2016 Non reciprocal skewed rolling of a colloidal wheel due to induced chirality. *Soft Matter* **12**, 9314–9320.
- MARTINEZ-PEDRERO, F., CEBERS, A. & TIERNO, P. 2016 Orientational dynamics of colloidal ribbons self-assembled from microscopic magnetic ellipsoids. *Soft Matter* **12**, 3688–3695.
- MARTINEZ-PEDRERO, F., ORTIZ-AMBRIZ, A., PAGONABARRAGA, I. & TIERNO, P. 2015 Colloidal Microworms Propelling via a Cooperative Hydrodynamic Conveyor Belt. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 138301.
- MARTINEZ-PEDRERO, F. & TIERNO, P. 2015 Magnetic Propulsion of Self-Assembled Colloidal Carpets: Efficient Cargo Transport via a Conveyor-Belt Effect. *Phys. Rev. Applied* **3**, 051003.
- MELLE, S. & MARTIN, J. E. 2003 Chain model of a magnetorheological suspension in a rotating field. *J. Chem. Phys* **118**, 9875–9881.
- MOROKIN, S. 2013 *Selbstassemblierte kolloidale Organelle*. Bachelorarbeit, Universität Bayreuth.



- MOROKIN, S. 2015 *Kolloidale Netzwerke*. Masterarbeit, Universität Bayreuth.
- MÜLLER, K., OSTERMAN, N., BABIČ, D., LIKOS, C. N., DOBNIKAR, J. & NIKOUBASHMAN, A. 2014 Pattern Formation and Coarse-Graining in Two-Dimensional Colloids Driven by Multiaxial Magnetic Fields. *Langmuir* **30** (18), 5088–5096.
- NAKAMOTO, S. 2008 Bitcoin: A Peer-to-Peer Electronic Cash System. URL <https://bitcoin.org/bitcoin.pdf> – Zugriffsdatum: 14.11.2016.
- OBER, M., KATZENBEISSER, S. & HAMACHER, K. 2013 Structure and Anonymity of the Bitcoin Transaction Graph. *Future Internet* **5** (2), 237–250.
- OSTERMAN, N., POBERAJ, I., DOBNIKAR, J., FRENKEL, D., ZIHERL, P. & BABIČ, D. 2009 Field-Induced Self-Assembly of Suspended Colloidal Membranes. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 228301.
- PURCELL, E.M. 1977 Life at low Reynolds number. *Am. J. Phys.* **45** (1), 3–11.
- QIU, T., LEE, T.-C., MARK, A. G., MOROZOV, K. I., MÜNSTER, R., MIERKA, O., TUREK, S., LESHANSKY, A. M. & FISCHER, P. 2014 Swimming by reciprocal motion at low Reynolds number. *Nature Comm.* **5**, 5119.
- RAY, A., ALIASKARISOHI, S. & FISCHER, TH. M. 2010 Dynamics of self-assembly of flower-shaped magnetic colloidal clusters. *Phys. Rev. E* **82**, 031406.
- RAY, A. & FISCHER, TH. M. 2012a The transition strength from solid to liquid colloidal dipolar clusters in precessing magnetic fields. *Eur. Phys. J. E* **35** (3), 17.
- RAY, A. & FISCHER, TH. M. 2012b Magnetic Field Controlled Composite Paramagnetic-Diamagnetic Colloidal Phases. *J. Phys. Chem. B* **116** (28), 8233–8240.
- SHINBROT, T. & MUZZIO, F. J. 2001 Noise to order. *Nature* **410**, 251–258.
- SILVERMAN, M. & SIMON, M. 1974 Flagellar rotation and the mechanism of bacterial motility. *Nature* **249**, 73–74.
- SNEZHKO, A., ARANSON, I. S. & KWOK, W.-K. 2006a Surface Wave Assisted Self-Assembly of Multidomain Magnetic Structures. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 078701.
- SNEZHKO, A., ARANSON, I. S. & KWOK, W.-K. 2006b Dynamic self-assembly of magnetic particles on the fluid interface: Surface-wave-mediated effective magnetic exchange. *Phys. Rev. E* **73**, 041306.
- SNEZHKO, A., BELKIN, M., ARANSON, I. S. & KWOK, W.-K. 2009 Self-Assembled Magnetic Surface Swimmers. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 118103.
- STERR, V., KRAUSS, R., MOROZOV, K. I., REHBERG, I., ENGEL, A. & RICHTER, R. 2008 Paramagnetic colloidal ribbons in a precessing magnetic field. *New J. Phys.* **10** (6), 063029.

*Literaturverzeichnis*

- STROGATZ, S. H. 2001 Exploring complex networks. *Nature* **410**, 268–276.
- TASCI, T. O., HERSON, P. S., NEEVES, K. B. & MARR, D. W. M. 2016 Surface-enabled propulsion and control of colloidal microwheels. *Nature Comm.* **7**, 10225.
- THERMOFISHER 2005 Produktinformationen FluoSpheres Fluorescent Microspheres. URL <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/mp05000.pdf> – Zugriffsdatum: 05.08.2016.
- THERMOFISHER 2007 Produktinformationen Dynabeads M-270 Carboxylic Acid. URL <https://www.thermofisher.com/de/de/home/references/protocols/proteins-expression-isolation-and-analysis/protein-isolation-protocol/m-270-carboxylic-acid.html> – Zugriffsdatum: 03.08.2016.
- TIERNO, P., MURUGANATHAN, R. & FISCHER, TH.M. 2007 Viscoelasticity of Dynamically Self-Assembled Paramagnetic Colloidal Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 028301.
- WHITESIDES, G. M. & GRZYBOWSKI, B. 2002 Self-Assembly at All Scales. *Science* **295** (5564), 2418–2421.
- YAN, J., BLOOM, M., BAE, S. C., LUIJTEN, E. & GRANICK, S. 2012 Linking synchronization to self-assembly using magnetic janus colloids. *Nature* **491**, 578.

## 6 Anhang

### 6.1 Versuchsaufbau und Messmethode

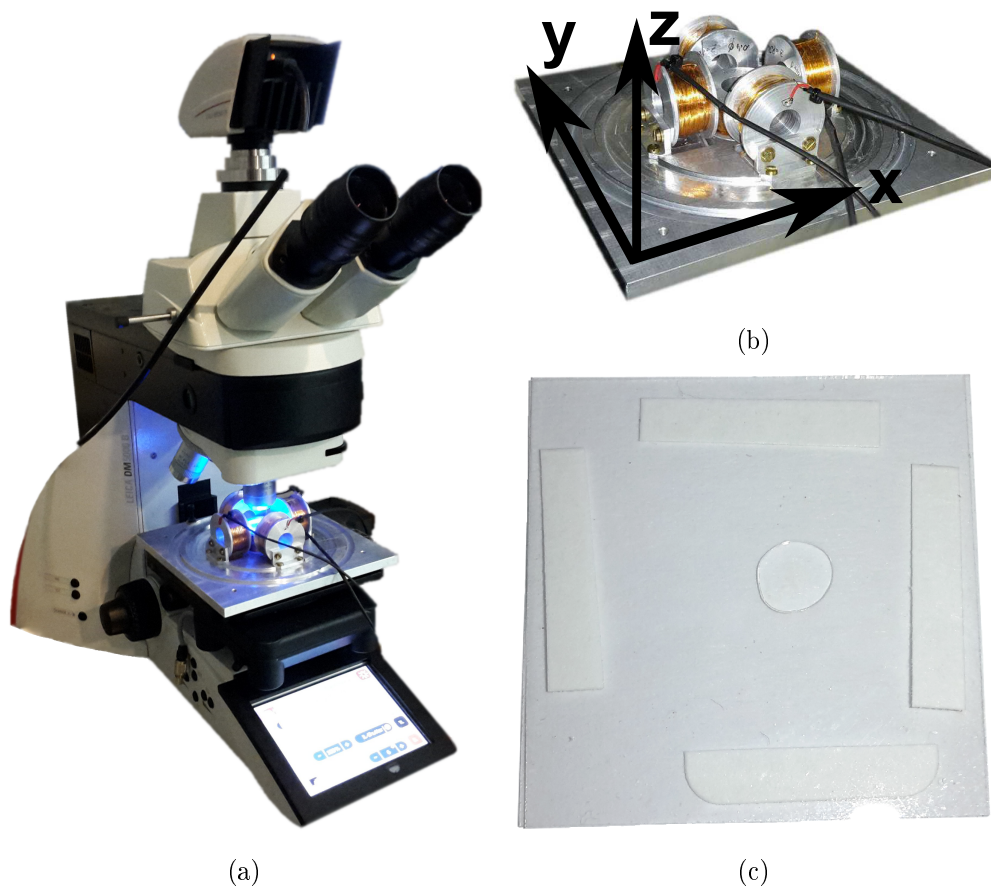


Abbildung 6.1: a) Foto des Versuchsaufbaus. b) Foto der auf der Aluminiumplatte montierten Spulen. c) Foto einer Probe zur Durchführung von Experimenten mit magnetischen Mikrorädern.

Für alle im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimente wurde der in Abbildung 6.1a gezeigte Versuchsaufbau verwendet. Jeweils zwei Spulen in Abbildung 6.1b für die x- und y-Komponente und eine Spule für die z-Komponente dienen der Erzeugung beliebiger, zeitabhängiger Magnetfelder. Alle fünf Spulen sind fest auf einer Aluminiumplatte montiert. Zur Erzeugung von Wechselfeldern werden die Spulen mit dem

verstärkten Signal eines Funktionsgenerators (Aim-TTi TGA1244) betrieben, der beliebige, zuvor am Computer erstellte Wertetabellen als zeitabhängige Funktion abspielen kann. Das an den Spulen jeweils anliegende resultierende Spannungssignal wird mit einem Oszilloskop kontrolliert. Die während der Experimente verwendeten Frequenzen und Amplituden der Spannungssignale werden notiert, um im Anschluss mit einem Gaußmeter (Lakeshore 450) die zugehörigen magnetischen Flussdichten, denen die Probe während der Experimente ausgesetzt war, bestimmen zu können.

Für zeitlich konstante Magnetfelder steht ein Labornetzgerät (Aim-TTi EX1810R) zur Verfügung, das die anliegende Spannung und die Stromstärke auf einem Display anzeigt. Zur Durchführung des in Kapitel 4 beschriebenen Experiments wurde eine zusätzliche, an dieses Labornetzgerät angeschlossene Spule auf die vier zur Erzeugung der x- und y-Komponente des Magnetfelds verwendeten Spulen gelegt, da die z-Komponente aus einem Wechsel- und einem Gleichfeldanteil bestand, der mit den verwendeten Verstärkern nicht übertragen werden kann. Während aller Experimente wurden Spannungen mit so niedriger Amplitude verwendet, dass sich die Spulen auch nach längerer Zeit nicht signifikant erwärmten, was zu einem höheren Widerstand und damit zu einer Verringerung der magnetischen Flussdichte geführt hätte. Die genauen Magnetfeldparameter sind an entsprechender Stelle angegeben.

Die Probe besteht aus einem zwischen zwei Glasplättchen eingeklemmten Tropfen, in dem die gewünschten kolloidalen Partikel in gewünschter Anzahl enthalten sind. Um dabei eine bestimmte Schichtdicke der Probe zu erhalten, werden Abstandshalter verwendet. Im Fall magnetischer Netzwerke war dies eine kleine Anzahl kolloidaler Partikel mit einem Durchmesser von  $9,6\ \mu\text{m}$ . Magnetische Mikroräder erreichen jedoch leicht eine laterale Ausdehnung von über  $10\ \mu\text{m}$  und würden beim Aufrichten am oberen Glasplättchen anstoßen, daher ist dafür eine höhere Schichtdicke nötig. Zu diesem Zweck wurden an den Rändern eines Glasplättchens Papierstreifen mit einer Dicke von etwa  $100\ \mu\text{m}$  angebracht. Eine solche Probe ist in Abbildung 6.1c zu sehen. Zur Durchführung der Experimente wird die Probe so auf die mittlere, entlang der z-Achse ausgerichtete Spule gelegt, dass der zwischen den Glasplättchen eingeklemmte Tropfen auf der Spulenachse liegt.

Zur Beobachtung der Kolloide wurde das in Abbildung 6.1a gezeigte Lichtmikroskop (Leica DM5000 B) verwendet. Mit einer auf dem Mikroskop montierten, monochromen Digitalkamera (Leica DFC360 FX) wurden von den durchgeführten Experimenten Videos aufgenommen und auf dem Messrechner gespeichert. Die volle Auflösung der Kamera beträgt  $1392 \times 1040$  Pixel bei einer Bildrate von 20 Bildern pro Sekunde. Bei geringeren Auflösungen sind auch höhere Bildraten möglich.

Anfangs waren mit dem verwendeten Versuchsaufbau zur Beobachtung aller kolloidalen Partikel nur Methoden der Auflichtmikroskopie möglich, da die Aluminiumplatte, auf der die Spulen montiert sind, kein Loch hatte. Fluoreszierende kolloidale Partikel können über Fluoreszenzmikroskopie sichtbar gemacht werden, wodurch sich bei ausreichender Belichtung ein perfekter Kontrast ergibt (siehe Abbildung 6.2a). Für die nicht fluoreszierenden Dynabeads lieferte die Polarisationsmikroskopie brauchbare Ergebnisse (siehe

## 6.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Dynabeads M-270

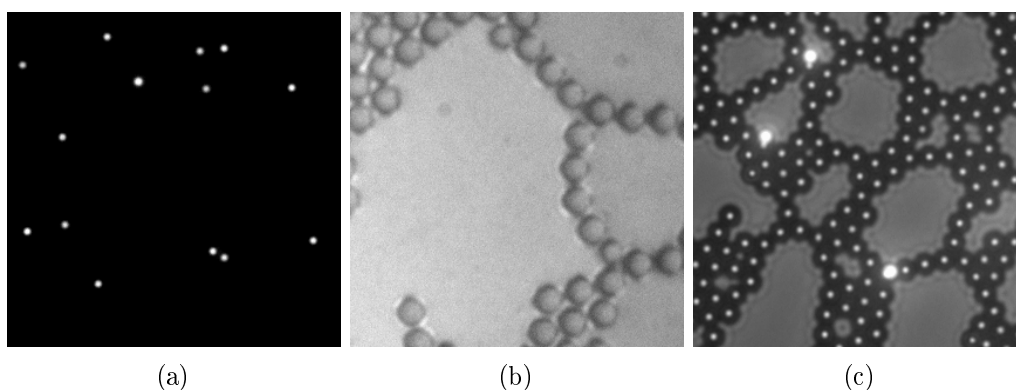


Abbildung 6.2: Aufnahmen von Dynabeads M-270 und FluoSpheres unter Verwendung verschiedener Mikroskopiemethoden. Aufgrund der Verwendung von Objektiven mit verschiedenen Vergrößerungen erscheinen die kolloidalen Partikel in den verschiedenen Bildern verschieden groß. a) Fluoreszenzmikroskopie an FluoSpheres. b) Polarisationsmikroskopie an Dynabeads. c) Kombination aus Durchlicht- und Fluoreszenzmikroskopie an Dynabeads und FluoSpheres.

Abbildung 6.2b). Die automatisierte Auswertung mit Hilfe von Computervision gestaltete sich aufgrund des schlechten Kontrasts jedoch schwierig. Deshalb wurde ein Loch in die Aluminiumplatte gebohrt, um auch Durchlichtmikroskopie verwenden zu können. Mit dieser Methode wirken die kolloidalen Partikel als kugelförmige Linsen, wodurch sie in Abbildung 6.2c als dunkle Kreise mit hellem Mittelpunkt erscheinen. Diese Gestalt erwies sich als gut geeignet für die automatisierte Auswertung aufgenommenen Videomaterials. Durch die Kombination von Durchlichtmikroskopie und Fluoreszenzmikroskopie ließen sich die Positionen von Kolloiden beider Sorten aus Bildern wie Abbildung 6.2c automatisch bestimmen.

## 6.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Dynabeads M-270

Der Hauptbestandteil aller in dieser Arbeit durchgeführten Experimente waren Dynabeads M-270 Carboxylic Acid, daher sollen diese an dieser Stelle genauer charakterisiert werden. Es handelt sich um Kugeln aus Polystyrol mit einem Radius von  $a = 1,4 \mu\text{m}$ , in denen Nanopartikel aus Eisenoxid verteilt sind (ThermoFisher, 2007). Dadurch ergibt sich eine relativ hohe Dichte von  $1,6 \text{ g/cm}^3$ , die dazu führt, dass die Dynabeads in der Trägerflüssigkeit, die im Wesentlichen aus Wasser besteht, in kurzer Zeit auf den Boden des Aufbewahrungsbehälters oder auf das untere Glasplättchen der Probe sinken. Damit sie nicht daran oder an anderen Dynabeads festkleben, sind sie mit Carboxygruppen funktionalisiert (ThermoFisher, 2007), die in Wasser gelöst zu Ionen dissoziieren. Aufgrund der dadurch hervorgerufenen elektrostatischen Abstoßung schweben die Dynabeads in der Probe wenige Nanometer oberhalb des Glasplättchens.

Die essenzielle Eigenschaft der Dynabeads ist jedoch der aus den im Wesentlichen aus Maghemit bestehenden, superparamagnetischen Nanopartikeln (Fonnum *et al.*, 2005) resultierende Paramagnetismus, welcher quantitativ durch ihre magnetische Suszeptibilität beschrieben werden kann. In der Fachliteratur kursieren dafür sehr unterschiedliche Werte ohne Angabe, wie diese bestimmt wurden. So geben Tierno *et al.* (2007) die effektive Suszeptibilität mit  $\chi_{\text{eff}} = 0,17$  an, laut Byrom & Biswal (2013) beträgt die Suszeptibilität jedoch  $\chi = 0,96$ , was nach Gleichung (6.5) einer effektiven Suszeptibilität von  $\chi_{\text{eff}} \approx 0,73$  entspricht. Daher wurde eine Messung durchgeführt, um diese selbst zu bestimmen. Durch ein extern angelegtes Magnetfeld  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  in x-Richtung bilden sich ebenfalls in x-Richtung aus Dynabeads. Anschließend wurde eine aus zwei Kugeln aufgebaute Kette beobachtet und das Magnetfeld abgeschaltet. Ein zum Zeitpunkt  $t = 0$  schlagartig eingeschaltetes, statisches Magnetfeld bekannter Stärke in z-Richtung  $\mathbf{B}_{\text{ext}} = 6,332 \text{ mT} \cdot \hat{e}_z$  führt dazu, dass sich die beiden zu Beginn berührenden Kugeln voneinander abstoßen wie in Abbildung 6.3. Nach Fonnum *et al.* (2005) kann die Magnetisierungskurve der Dynabeads bei dieser niedrigen Flussdichte näherungsweise als Ursprungsgerade betrachtet werden.

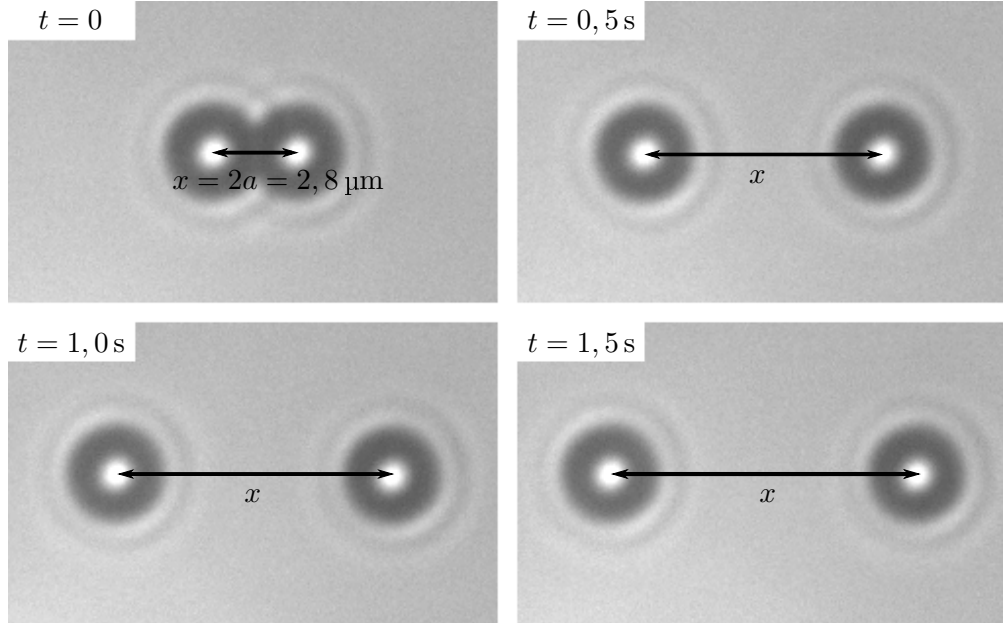


Abbildung 6.3: Sich abstoßende Dynabeads zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$ .

Der Abstand  $x$  der Mittelpunkte der beiden Kugeln voneinander wurde als Funktion der Zeit  $t$  aus einem davon aufgenommenen Video extrahiert. Mit Hilfe dieser Funktion  $x(t)$  soll nun die effektive Suszeptibilität  $\chi_{\text{eff}}$  der Dynabeads bestimmt werden. Zu diesem Zweck betrachtet man die Dynabeads als magnetische Dipole am Ort des Kugelmittelpunkts mit dem magnetischen Moment  $\mathbf{m} = V\chi_{\text{eff}}\mathbf{B}_{\text{ext}}/\mu_0$ . Dabei bezeichnet  $V = 4\pi a^3/3$  das Volumen eines kolloidalen Partikels und  $\mu_0$  die Vakuumpermeabilität.

## 6.2 Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität von Dynabeads M-270

Die externe magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}_{\text{ext}}$  wird im beobachteten Bereich als homogen angenommen. Dadurch ruft diese zwar ein Drehmoment hervor, das Dipole entlang der Feldrichtung  $\hat{e}_z$  ausrichtet, eine zusätzliche Kraft auf die Dynabeads ergibt sich jedoch nicht. Die von den magnetisierten Dynabeads hervorgerufene Flussdichte ist aber nicht homogen und ruft daher eine Kraft mit dem Betrag

$$F_{\text{mag}} = \left| \nabla \left[ \mathbf{m} \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3(\mathbf{m} \cdot \hat{e}_x)\hat{e}_x - \mathbf{m}}{x^3} \right] \right| = \left| \nabla \left[ \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{-\mathbf{m} \cdot \mathbf{m}}{x^3} \right] \right| = \frac{3V^2 \chi_{\text{eff}}^2 B_{\text{ext}}^2}{4\pi \mu_0 x^4} \quad (6.1)$$

hervor. Diese abstoßende Kraft beschleunigt die zu Beginn ruhenden Dynabeads in entgegengesetzte Richtungen. Dadurch werden sie vom Dispersionsmedium Wasser unter Berücksichtigung der niedrigen Reynolds-Zahl der Größenordnung  $10^{-6}$  laminar umströmt und erfahren eine zu ihrer Geschwindigkeit  $\dot{x}/2$  direkt proportionale bremsende Kraft mit dem Betrag

$$F_{\text{Stokes}} = \gamma \cdot \frac{\dot{x}}{2}. \quad (6.2)$$

Die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  hängt von der Geometrie des betrachteten Systems ab. Für eine vom Dispersionsmedium mit der Viskosität  $\eta$  laminar umströmte Kugel mit Radius  $a$  wie in diesem Fall ergibt sich  $\gamma_0 = 6\pi\eta a$  (Einstein, 1905). Vernachlässigt wird dabei jedoch die nur wenige Nanometer entfernte untere Glasplatte, die die Reibungskraft und damit den Wert von  $\gamma$  erhöht. Über die Bestimmung der Diffusionskonstanten ermittelten Tierno *et al.* (2007) die Beziehung  $\gamma \approx 1,47\gamma_0 \approx 27,7\eta a \approx 3,88 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}$ , wobei für die Viskosität der für  $20^\circ\text{C}$  gültige Wert  $\eta = 1,000 \text{ mPas}$  verwendet wurde.

Trägheitskräfte können aufgrund der niedrigen Reynolds-Zahl vernachlässigt werden (Purcell, 1977). Die im Experiment bestimmte Funktion  $x(t)$  ist somit die Lösung der Bewegungsgleichung

$$F_{\text{mag}} = F_{\text{Stokes}} \Leftrightarrow \frac{3V^2 \chi_{\text{eff}}^2 B_{\text{ext}}^2}{4\pi \mu_0 x^4} = \gamma \cdot \frac{\dot{x}}{2} \Leftrightarrow \dot{x} = \frac{6V^2 \chi_{\text{eff}}^2 B_{\text{ext}}^2}{4\pi \mu_0 \gamma x^4}. \quad (6.3)$$

Die Differentialgleichung (6.3) ist analytisch lösbar und liefert mit der Anfangsbedingung  $x(t=0) = 2a$  die Funktion

$$x(t) = \sqrt[5]{\frac{30V^2 \chi_{\text{eff}}^2 B_{\text{ext}}^2}{4\pi \mu_0 \gamma} t + (2a)^5}. \quad (6.4)$$

In Abbildung 6.4 wurde diese durch Variation von  $\chi_{\text{eff}}$  an die aufgenommenen Datenpunkte angepasst. Dabei ergab sich der Wert  $\chi_{\text{eff}} \approx 0,52$ . Aus dieser effektiven Suszeptibilität kann die Suszeptibilität der Dynabeads nun über die Formel

$$\chi = \frac{\chi_{\text{eff}}}{1 - \frac{1}{3}\chi_{\text{eff}}} \quad (6.5)$$

bestimmt werden, wobei der für Kugeln gültige Demagnetisierungsfaktor von  $\frac{1}{3}$  verwendet wurde (Friedrich *et al.*, 2012). Damit erhält man das Ergebnis  $\chi \approx 0,63$ , welches zwischen den zuvor genannten Werten von Tierno *et al.* (2007) und Byrom & Biswal (2013)

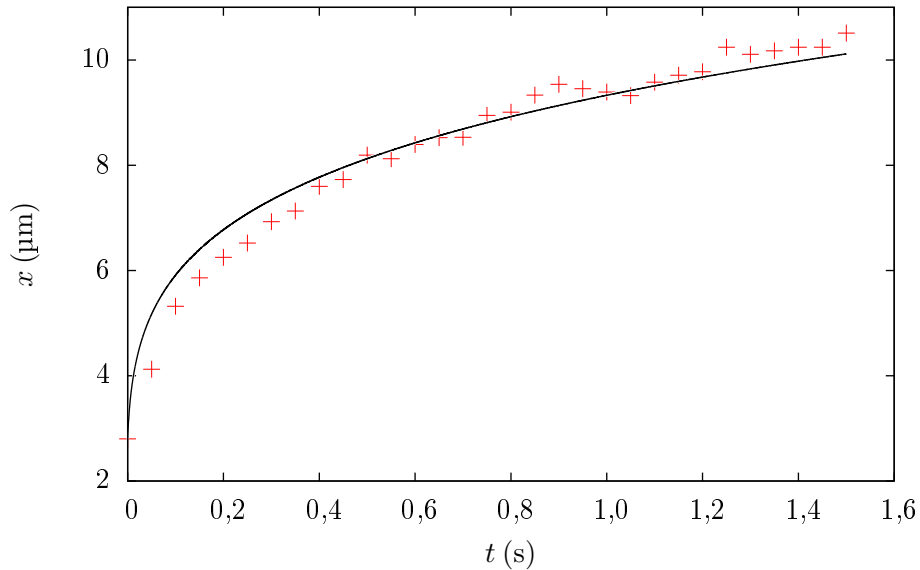


Abbildung 6.4: Abstand  $x$  der beiden Dynabeads in Abhängigkeit der Zeit  $t$  inklusive Fit gemäß Gleichung (6.4).

liegt. Es ist davon auszugehen, dass sich einzelne Dynabeads voneinander unterscheiden, also beispielsweise verschiedene Suszeptibilitäten haben. Außerdem ist es auch möglich, dass sich die vom Hersteller gelieferten Chargen voneinander unterscheiden. Der hier bestimmte Wert wird also nicht auf alle Dynabeads genau zutreffen, die Größenordnung der Suszeptibilität der im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendeten Dynabeads lässt sich aber mit ungefähr 0,5 angeben.

Zudem ist das magnetische Material nicht homogen in den Dynabeads verteilt. Bei niedrigen Frequenzen ist es nämlich möglich, die Kolloide synchron zu einem Magnetfeld ausreichender Feldstärke rotieren zu lassen. Die Rotation kann dabei aufgrund optischer Inhomogenitäten beobachtet werden (Janssen *et al.*, 2009). Eine Drehung mit niedrigerer Frequenz könnte auch auf den viskoelastischen Charakter einzelner Dynabeads zurückgeführt werden (Martinez-Pedrero *et al.*, 2015), die synchrone Drehung lässt sich aber nur durch die Anisotropie der Suszeptibilität erklären. Der viskoelastische Charakter von Clustern aus Dynabeads spielt im Fall asynchroner Rotation allerdings eine wesentliche Rolle, da die Rotationsfrequenz mit zunehmender Feldfrequenz zunimmt (Tierno *et al.*, 2007).



### 6.3 Bestimmung der Diffusionskonstanten von FluoSpheres in Wasser

Die für das Experiment in Kapitel 2.2 zusätzlich verwendeten, ebenfalls kugelförmigen FluoSpheres unterscheiden sich in mehreren wesentlichen Eigenschaften von den in allen Experimenten verwendeten Dynabeads. Sie enthalten kein stark magnetisches Material sondern bestehen im Wesentlichen aus Polystyrol. Dadurch sind sie quasi nichtmagnetisch und haben nur eine Dichte von  $1,05 \text{ g/cm}^3$ , die nur leicht oberhalb der von Wasser liegt (ThermoFisher, 2005). In Experimenten fällt auf, dass sie relativ häufig aneinander oder an den Glasplättchen festkleben, obwohl sie ebenfalls Carboxygruppen an ihrer Oberfläche tragen. Außerdem sind sie mit einem Fluoreszenzfarbstoff funktionalisiert, der ihre Beobachtung unter dem Mikroskop wie in Kapitel 6.1 demonstriert stark vereinfacht.

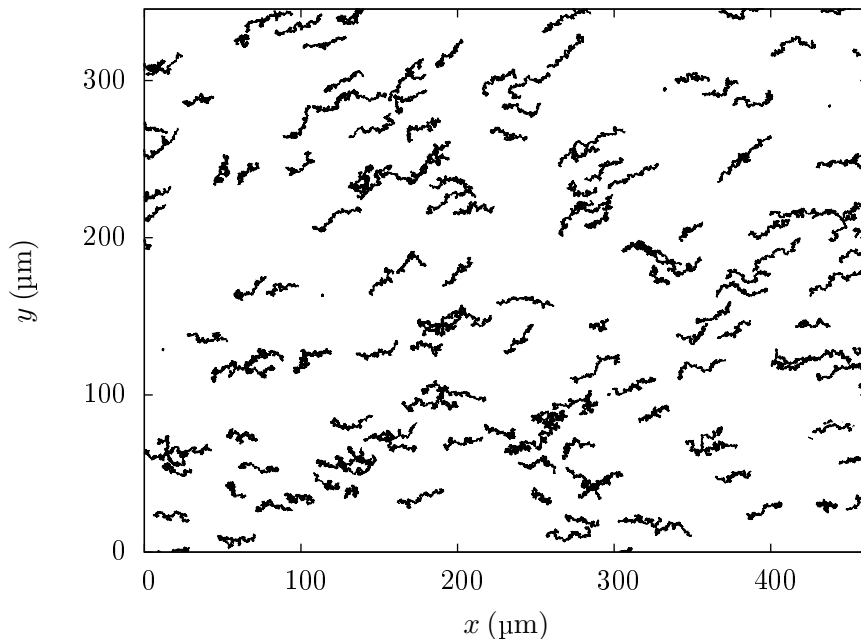


Abbildung 6.5: Durch diffusive Bewegung erzeugte Trajektorien von FluoSpheres.

Aufgrund ihres geringeren Radius von  $r = 1,0 \mu\text{m}$  unterscheiden sich die FluoSpheres auch hinsichtlich der diffusiven Bewegung im Dispersionsmedium Wasser von den Dynabeads. Da Kapitel 4 eine derartige Bewegung beinhaltet, wurde eine Messung durchgeführt, um diese zu charakterisieren. Dabei wurde über einen Zeitraum von drei Minuten mit einer Rate von 20 Bildern pro Sekunde ein Gebiet der Fläche  $0,16 \text{ mm}^2$  beobachtet, in

## 6 Anhang

dem sich im Zeitmittel etwa 160 FluoSpheres befanden. Die in Abbildung 6.5 gezeigten Trajektorien der kolloidalen Partikel wurden rekonstruiert, um daraus über den Differenzenquotient deren Durchschnittsgeschwindigkeit von einem aufgenommenen Bild zum nächsten zu berechnen. Die Trajektorien festgeklebter Kolloide, die in Abbildung 6.5 als Punkte erscheinen, wurden dabei nicht berücksichtigt. So ergaben sich für die x- und y-Komponente der Durchschnittsgeschwindigkeit je etwa eine halbe Million Werte, insgesamt also etwa eine Million Werte. Von diesen wurde ein Histogramm erstellt, das in Abbildung 6.6 gezeigt ist. Die Anzahl  $N$  der Werte in einem Geschwindigkeitsintervall  $v_i$  kann durch eine Normalverteilung

$$N \propto \exp\left(-\frac{(v_i - \langle v_i \rangle)^2}{2\langle(\delta v_i)^2\rangle}\right) \quad (6.6)$$

mit dem Mittelwert  $\langle v_i \rangle$  und der Varianz  $\langle(\delta v_i)^2\rangle$  beschrieben werden. Per Fit wurden diese zu  $\langle v_i \rangle \approx 0,03 \mu\text{m/s}$  beziehungsweise  $\langle(\delta v_i)^2\rangle \approx 5,12 \mu\text{m}^2/\text{s}^2$  bestimmt.

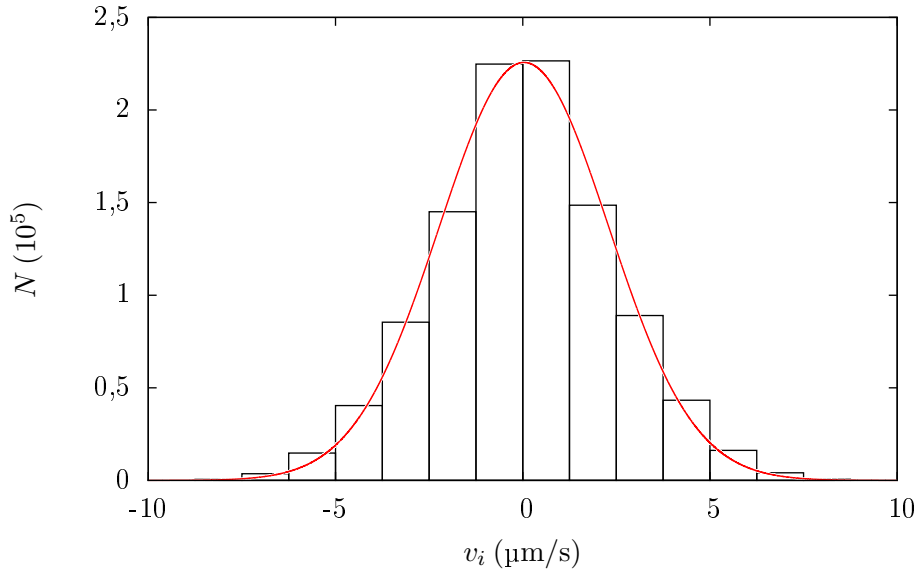


Abbildung 6.6: Histogramm auf Grundlage der Komponenten  $v_i, i \in \{x, y\}$  der Durchschnittsgeschwindigkeit unter diffusiver Bewegung inklusive Fit gemäß Gleichung 6.6.  $\langle v_i \rangle \approx 0,03 \mu\text{m/s}$ ,  $\langle(\delta v_i)^2\rangle \approx 5,12 \mu\text{m}^2/\text{s}^2$ .

Für eine rein diffusive Bewegung würde man für die Geschwindigkeit den Mittelwert Null erwarten. Der gefundene, endliche Wert ist auch sehr klein und beträgt nur wenige

### 6.3 Bestimmung der Diffusionskonstanten von FluoSpheres in Wasser

Prozent von den in Kapitel 4 bewusst herbeigeführten Geschwindigkeiten. Durch Vergrößerung des Datensatzes zur Erstellung des Histogramms ließe sich der Betrag von  $\langle v_i \rangle$  noch weiter verkleinern. Aus der Varianz  $\langle (\delta v_i)^2 \rangle$  und der Bildrate  $20 \text{ s}^{-1}$  lässt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  der FluoSpheres in Wasser bestimmen:

$$D = \frac{\langle (\delta v_i)^2 \rangle}{20 \text{ s}^{-1}} \approx 0,26 \frac{\mu\text{m}^2}{\text{s}}. \quad (6.7)$$

Dieser Wert stimmt mit dem Wert aus Maier & Fischer (2016b) überein, der anhand eines viel kleineren Datensatzes bestimmt wurde. Außerdem kann er mit der von Einstein (1905) gefundenen Formel

$$D = \frac{k_{\text{B}}T}{\gamma} \quad (6.8)$$

überprüft werden.  $k_{\text{B}}$  bezeichnet die Boltzmann-Konstante, die Temperatur  $T$  und der Reibungskoeffizient  $\gamma$  sind jedoch nicht bekannt. Vernachlässigt man den Einfluss der Glasplatte auf die Reibung, so ergibt sich  $\gamma = \gamma_0 = 6\pi\eta r$  (Einstein, 1905). Für eine Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  ergibt sich eine Viskosität von  $\eta \approx 0,890 \text{ mPas}$  und damit ein Diffusionskoeffizient von  $D \approx 0,25 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , der mit dem über Gleichung (6.7) bestimmten nahezu übereinstimmt.