

Die phantastische Reise: Nanoroboter mit Eigenantrieb

Samudra Sengupta, Michael E. Ibele und Ayusman Sen*

Chemotaxis · Kollektives Verhalten · Mikropumpen ·
Nanomotoren · Nanoroboter

Nanoroboter, die scheinbar wundersame Aufgaben ausführen, kennen wir aus dem Reich der Science-Fiction.^[1] Obwohl natürlich Vieles davon immer Fiktion bleiben wird, haben Wissenschaftler einige der physikalischen Herausforderungen, die mit dem Betrieb von Funktionseinheiten auf kleinster Skala einhergehen, überwunden und die erste Generation von autonomen energieautarken Nanomotoren und Nanopumpen entwickelt. Diese Motoren können durch chemische und Lichtgradienten gelenkt werden, Fracht aufnehmen und transportieren und kollektives Verhalten zeigen.

1. Einleitung

Es ist oft die Rede davon, dass wir im Informationszeitalter leben – einer Ära, in der gesellschaftliche und technologische Innovation durch das Kommunizieren und Integrieren von Ideen vorangetrieben wird. Wir leben aber auch im Zeitalter der Miniaturisierung, denn mit dem Aufkommen des Informationszeitalters ging auch die Fähigkeit einher, Materie auf kleinster Skala herstellen, manipulieren und integrieren zu können. Während wir uns längst daran gewöhnt haben, Materialien auf kleinster Skala herstellen und den Elektronenfluss durch diese Materialien manipulieren zu können, ist die präzise Steuerung der Bewegung von Materialien auf diesen Mikro- und Nanoskalen ein erst noch im Entstehen begriffenes Forschungsfeld. Bis vor kurzem sahen die meisten Studien so aus, dass man mikro- und nanoskalige elektromechanische Strukturen (MEMS und NEMS) dazu brachte, sich zu verformen und wiederholt entlang einer wohldefinierten kleinen Strecke zu bewegen.^[2] Dieser Kurzaufsatz befasst sich mit einer komplementären, und zweifelsohne herausfordernden, Forschungsrichtung: Wie können wir Populationen von künstlichen Mikro- und Nanostrukturen entwerfen, die sich autonom über lange Strecken bewegen können und dabei die Fähigkeit haben, sich auf Kommando zu Organisieren und komplexe Aufgaben auszuführen. Die potenziellen Anwendungen solcher hoch entwickelter künstlicher „Nanoroboter“ wären grenzenlos, von der Echtzeitrekonfiguration elektronischer Anordnungen zur strategischen Optimierung von Rechenleistung, über die ge-

zielte Eliminierung lokalisierter Krankheitskomponenten bis hin zur modularen Reparatur einzelner Zellbestandteile.^[3]

Tatsächlich gibt es große Bemühungen um die Entwicklung von Mikrorobotern für medizinische Anwendungen im lebenden Körper.^[4] Zum Beispiel berichteten Ishiyama et al. über die Entwicklung magnetisch angetriebener Drehschrauben, die dafür gedacht sind, über die Blutbahn entweder Wirkstoffe zu bestimmten Geweben transportieren oder in Tumoren einzudringen und diese thermisch zu zerstören.^[5] Nelson et al. stellten mikroskopische Roboter her (ca. 200 µm), die in den Körper injiziert werden können. Diese Funktionseinheiten könnten eines Tages für den Transport von Wirkstoffen oder für die minimal invasive Augen Chirurgie eingesetzt werden.^[6] In einem etwas anderen Ansatz wurde der Sauerstoffbedarf chemisch angetriebener Nanoroboter, die bei ihrem Weg durch die Blutbahn Glucose als Treibstoff nutzen, numerisch modelliert. Die Autoren fanden, dass Roboter von ungefähr 1 µm Größe im stationären Zustand ungefähr 10–100 Piko-watt produzieren können, wenn sie den an ihrer Oberfläche ankommenden Sauerstoff aus dem Blutplasma vollständig nutzbar machen.^[7]

2. Physikalische Rahmenbedingungen für den Entwurf von Nanomotoren

Mit einem Blick auf die Natur könnte man denken, der Entwurf solcher Motoren sei eine relativ einfache Aufgabe.^[8] Systeme, die fein gesteuerte Bewegungen auf kleinsten Skalen ausführen, sind in der natürlichen Welt allgegenwärtig.^[8,9] Viele Arten mikrometergroßer Bakterien bewegen sich in Lösung mithilfe von Motorproteinen, die die Bewegung von Flagellen oder Wimpern antreiben.^[10] Andere Bakterien wandern über Oberflächen, indem sie haarähnliche Fimbrien ihrer Zellmembran abwechselnd ausfahren und einziehen.^[11] Auch innerhalb dieser Zellen werden Ionen ständig gegen

[*] S. Sengupta, Dr. M. E. Ibele, Dr. A. Sen
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)
E-Mail: asen@psu.edu
Homepage: <http://research.chem.psu.edu/axsgroup>

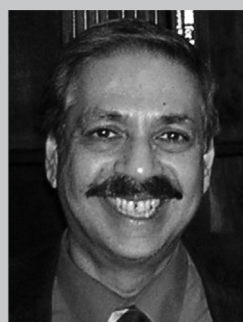
Gradienten gepumpt^[12] und chemische Information wird pausenlos auf der Nanometerskala transkribiert.^[10]

Die Evolution hatte Millionen von Jahren zur Verfügung, um diese Nanomotoren im Trial-and-Error-Verfahren zu perfektionieren. Unser technischer Fortschritt geht mit einem deutlich schnelleren Tempo vonstatten und hängt von unserer Fähigkeit ab, auf intelligente Weise potenzielle Motoren zu entwerfen. Die inhärente Herausforderung besteht darin, dass unsere intuitive Wahrnehmung der Physik auf der Beobachtung makroskopischer Systeme gründet. Etliche physikalische Effekte, die auf der Makroskala vernachlässigt werden können, beginnen auf der Mikro- und Nanoskala zu dominieren. Die Folge ist, dass klassische makroskalige Motorentwürfe bei einer Miniaturisierung ihre Funktion verlieren und folglich andere Motorentwürfe Anwendung finden müssen.

2.1. Skalierungsgesetze

Auf der Makroskala ist der Rauminhalt eines Objekts groß im Vergleich zur Oberfläche, weshalb Eigenschaften, die mit dem Rauminhalt des Objekts zusammenhängen (z.B. Masse, Trägheitsmoment) dessen Verhalten bestimmen. Wird ein Objekt um einen Faktor ΔR verkleinert, schrumpft der Rauminhalt um einen Faktor ΔR^3 , während die Oberfläche nur um ΔR^2 schrumpft. Auf kleinerer Skala gewinnen daher Oberflächeneffekte die Oberhand. Zum Beispiel ist die Geschwindigkeit, mit der das Objekt Energie in die Umgebung dissipieren kann, proportional zur Oberfläche und wird daher groß im Vergleich zur Kapazität des Objekts, Treibstoff in seinem Volumen zu speichern. Infolgedessen müssen nanoskalige Partikel aktiv Energie von äußeren Quellen beziehen (z.B. externen elektrischen Feldern,^[13] Magnetfeldern,^[14] thermischen^[15] oder chemischen Gradienten^[16] oder chemischen Treibstoffen^[17] in ihrer Umgebung) oder auf rasch dissipierende Bewegungen hin entworfen werden, da ihre mitgeführten Treibstoffvorräte schnell verbraucht werden.^[18] Aus der gleichen Ursache werden Oberflächenkräfte auf kleinen Skalen wichtig, da der Anteil an exponierter Oberfläche pro Volumeneinheit verhältnismäßig groß wird.^[19] Ein entscheidender Punkt beim Betrieb von Nanorobotern ist daher die Fähigkeit, asymmetrische Oberflächengradienten verschiedener Art zu erzeugen.

In ähnlicher Weise erhalten beim Verkleinern eines Objekts Brownsche Zufallseffekte eine zunehmend wichtige Bedeutung, denn die Kollisionsrate eines Objekts mit seiner Umgebung sinkt mit kleiner werdender Oberfläche mit ΔR^2 , während sein Trägheitsmoment, das proportional zum Volumen ist, schneller sinkt, und zwar mit ΔR^3 . Da außerdem kleinere Partikel insgesamt weniger kollidieren, existiert eine größere Wahrscheinlichkeit, dass sich der Impuls, der durch Kollisionen an gegenüberliegenden Seiten des Partikels erzeugt wird, über kurze Beobachtungszeiten nicht vollständig herausmittelt. Im Ergebnis bewegen sich frei bewegliche Partikel in einer Flüssigkeit auf einer zufälligen Trajektorie. Zwar ist es möglich, mithilfe statistischer Argumente die mittlere Auslenkung eines solchen Partikels über einen gegebenen Zeitraum zu berechnen, eine präzise Vorhersage



Ayusman Sen, geboren in Kalkutta, Indien, promovierte an der University of Chicago. Nach einem Postdoktorat am California Institute of Technology schloss er sich dem Chemistry Department der Pennsylvania State University an, wo er gegenwärtig Distinguished Professor ist. Er ist Fellow der American Association for the Advancement of Science. Seine Forschungsinteressen gelten der Katalyse, der metallorganischen Chemie, der Polymerchemie und der Nanotechnologie.



Samudra Sengupta, geboren in Kalkutta, Indien, studierte Chemie am St. Stephen's College der Delhi University (MSc 2007) und arbeitet zurzeit an seiner Dissertation bei Prof. Ayusman Sen an der Pennsylvania State University. Seine Forschungsinteressen gelten Einzelmolekülstudien und der Entwicklung enzymbasierter Bauelemente. Vor kurzem erhielt er die Materials Research Institute Fellowship der Pennsylvania State University.



Michael Ibele studierte Chemie an der University of North Carolina (B.S. 2005) und promovierte 2010 bei Prof. Ayusman Sen an der Pennsylvania State University mit einer Arbeit über synthetische Nanomotoren. Zurzeit arbeitet er als Assistant Professor für physikalische und allgemeine Chemie an der Lindenwood University in St. Charles, Missouri.

seiner Trajektorie ist aber unmöglich. Biologische Motoren haben die Fähigkeit entwickelt, die bei solchen Zufallskollisionen freiwerdende Energie aufzunehmen und in eine gerichtete Bewegung umzusetzen („Brownsche Sperrklinke“).^[20]

Auf der Nanoskala sind oftmals nicht nur die Objekte selbst winzig, sondern auch die Abstände zwischen ihnen. Daher werden manche physikalischen Kräfte, die über große Abstände vernachlässigbar sind, auf der Nanoskala bedeutsam. Zum Beispiel werden elektrostatische Kräfte zwischen geladenen Objekten proportional mit ΔR^2 größer, wenn der Abstand zwischen ihnen kleiner wird. Die (normalerweise anziehenden) Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen einem Objekt und seinen Nachbarn steigen hingegen mit ΔR^6 .

2.2. Reynolds-Zahl

Ein anderer Miniaturisierungseffekt ist, dass sich Flüssigkeiten auf der Mikro- und Nanoskala entgegen unserer Intuition verhalten. Dies ist insbesondere für die Diskussion von Nanomotoren wichtig, die in den meisten Fällen durch (treibstoffhaltige) Flüssigkeiten wandern. Auf diesen Skalen werden die Trägheitskräfte, die mit der Bewegung des Motors in der Flüssigkeit verbunden sind, vernachlässigbar im Ver-

gleich zum hydrodynamischen Widerstand. Folglich wird die Reynolds-Zahl (Re) des Partikels, die normalerweise als das Verhältnis zwischen Trägheits- und Reibungskraft gemessen wird [Gl. (1)], sehr klein.

$$\text{Re} = \frac{\rho V^2 L^2}{\mu V L} \quad (1)$$

Re ist die Reynolds-Zahl, ρ die Dichte der Flüssigkeit, V die Geschwindigkeit des Partikels relativ zur Flüssigkeit, L eine charakteristische Länge (normalerweise die Abmessung des Partikels) und μ die Viskosität der Flüssigkeit.

Die unmittelbare Folge einer niedrigen Reynolds-Zahl ist, dass turbulente Durchmischungen, wie sie auf der Makroskala allgegenwärtig sind, auf der Mikroskala weitestgehend fehlen und stattdessen hauptsächlich laminare Strömungen auftreten – eine Eigenschaft, die im Gebiet der Mikrofluidik vorzüglich genutzt wird. Eine interessante Eigenschaft laminarer Flüssigkeiten ist, dass die Bewegung der Flüssigkeit und darin befindlicher Partikel zeitlich umkehrbar sind. Eine eindrucksvolle Demonstration dieser Eigenschaft ist die berühmte Couette-Zelle, bei der laminare farbige Flüssigkeiten zwischen zwei zylindrischen Platten „gemischt“ werden, indem man eine der Platten gegen die andere verschiebt, und wieder „entmischt“ werden, indem man die Platte in die ursprüngliche Position zurückschiebt.^[21] Als eine unmittelbare Folge dieser mikroskopischen Umkehrbarkeit laminarer Flüssigkeiten ist es einem isolierten winzigen Organismus oder Roboter unmöglich, mittels einer streng reziproken konformativen Bewegung eine abgesetzte Flüssigkeit mit niedriger Reynolds-Zahl zu durchschwimmen. Betrachten wir z. B. ein mikroskaliges muschelförmiges Objekt, das durch schnelles Schließen seiner Schale vorwärts schwimmen könnte: In einer Flüssigkeit mit niedriger Reynolds-Zahl funktioniert dies nicht, weil das Objekt beim erneuten Öffnen der Schale – ganz gleich wie langsam dies erfolgt – um die gewonnene Strecke wieder zurücksetzen würde.^[22] Dies unterscheidet sich sehr von der makroskopischen Welt, wo reziproke Bewegung von Motoren verschiedenster Art genutzt wird.

2.3. Elektrische Doppelschicht

Die oben aufgeführten Eigenschaften von Flüssigkeiten mit niedriger Reynolds-Zahl betreffen in erster Linie die Volumenphase. Allerdings wird jedes Objekt, selbst wenn es sich in Ruhe befindet, über seine Oberfläche einen gewissen Einfluss auf die Flüssigkeit ausüben. Zum Beispiel halten die Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche des Objekts die ersten Molekülschichten der Flüssigkeit fest, was zu einem als haftendes Grenzverhalten bekannten Effekt führt. Jenseits dieser Schicht, aber immer noch relativ nahe an der Oberfläche, sind in protischen Lösungsmitteln die elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit ebenfalls anders als in der Volumenphase. In dieser Region zieht die inhärente Oberflächenladung des Objekts gegensätzlich geladene Ionen aus der Lösung an. Erst in einem gewissen Abstand vom Partikel – üblicherweise in der Größenordnung zwischen 10 und 100 nm – wird die Ladung des Partikels so abgeschirmt, dass die

Flüssigkeit die Zusammensetzung der Volumenphase annimmt. Der Entfernung, in der diese Abschirmung wirksam wird, ist die Debye-Länge des Objekts (κ^{-1} per Konvention), die aus Gleichung (2) berechnet werden kann.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I}} \quad (2)$$

Hier ist ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten, k_B die Boltzmann-Konstante, N_A die Avogadro-Zahl, e die Ladung eines Elektrons und I die Ionenstärke der Lösung. Der elektrisch geladene Flüssigkeitsbereich um das Objekt herum, plus die haftende Schicht direkt an der Oberfläche des Objekts, wird als die elektrische Doppelschicht des Objekts bezeichnet.

Wie Gleichung (2) zeigt, hängt die Dicke der Doppelschicht stark von der Ionenstärke der Lösung ab. Die Debye-Länge hat wichtige Auswirkung auf die Partikelstabilität. Bei höheren Ionenstärken ist die Doppelschicht dünner, und die ähnlich geladenen Objekte können sich stärker einander annähern, ohne dabei signifikante Abstoßungskräfte zu erfahren. Wenn die Debye-Länge zu klein wird und der Abstand zu nah, gewinnen die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte die Oberhand und es kommt zur Partikelaggregation.

3. Überblick über künstliche Nanomotoren

Trotz dieser inhärenten Hindernisse haben jüngste technologische Entwicklungen zur Einführung mikro- und nanoskaliger künstlicher Motoren geführt.^[23] Ein Ansatz zur Herstellung dieser Motoren ist die Integration künstlicher Komponenten mit vorhandenen biologischen Motoren (Abbildung 1).^[24] In einer Studie wurden Herzmuskelzellen an ein MEMS-Element aus Polydimethylsiloxan hybridisiert, das dann befähigt war, beim Schlagen der Herzmuskeln über eine Oberfläche zu kriechen.^[25] Auf ähnliche Weise wurden Bakterienzellen mit mikrometergroßen Kügelchen integriert, um die Kügelchen anzutreiben.^[26] Man benötigt aber keine ganze Zelle, um Bewegung zu erzielen. Einzelne Motorproteine können aus Zellen extrahiert und mit künstlichen Funktionseinheiten verbunden werden. Zum Beispiel wurde das 10 nm große Motorprotein F1-Adenosintriphosphat-Synthase (F1-ATPase) genutzt, um mikroskalige Nickel-Propeller anzutreiben.^[27] Das Motorprotein Kinesin wurde verwendet, um Mikrotubuli über Oberflächen zu transportieren (Abbildung 2).^[28]

Überraschenderweise ist es nicht nötig, ausschließlich solche zellulären Enzyme und Proteine zu verwenden, die mit Bewegung assoziiert sind. Dies gilt besonders in Fällen, in denen mehrere Enzyme in ein einzelnes Bauelement integriert werden.^[29] Die Mechanismen des Bewegungsprozesses sind noch immer Gegenstand der Debatte. Man hat gefunden, dass Enzyme als Einzelmoleküle mittels Substrat-Turnover Bewegungsprozesse induzieren können.^[30] Zum Beispiel berichteten Sen und Butler, dass Urease-Einzelmoleküle in Abhängigkeit von der Substratkonzentration eine Erhöhung der Diffusion zeigen, die in Gegenwart eines Urease-Inhibitors stark gedämpft wird (Abbildung 3).^[30a]

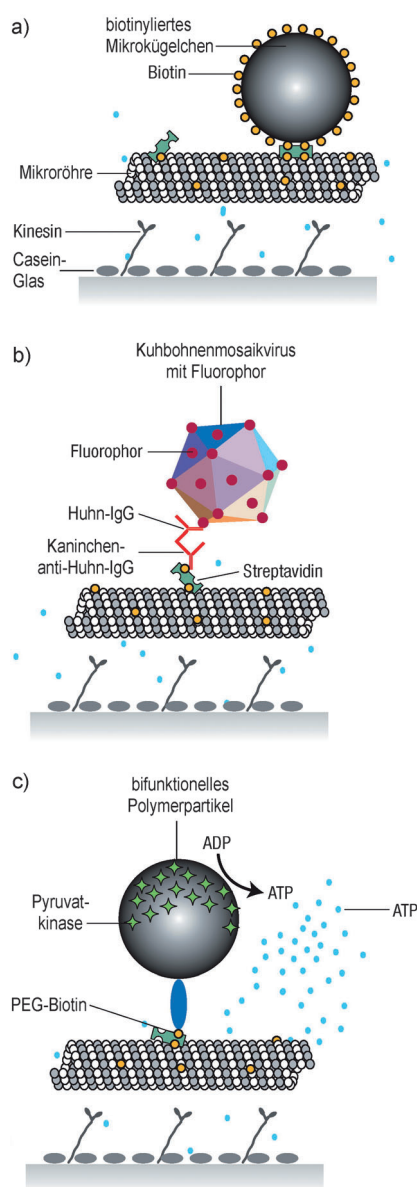


Abbildung 1. Das Phänomen der molekularen Erkennung kann zur Anbindung spezifischer Fracht genutzt werden. Verschiedene Techniken lassen sich verwenden, um biologische und künstliche Fracht an Mikroröhren zu binden: a) Verwendung von Avidin oder Streptavidin zur Kupplung von biotinylierten Objekten mit Mikroröhren; b) Markierung der Fracht mit Antikörpern gegen biologische Moleküle, Viren oder Zellen; c) Anbindung von Pyruvatkinase-modifizierten Frachtpartikeln an Mikroröhren zur Erzeugung einer lokalen ATP-Quelle. Aus Lit. [24].

Das Problem bei der Verwendung biologischer Motoren in synthetischen Funktionseinheiten ist, dass diese Motoren für eine spezifische biologische Umgebung optimiert sind und diese Umgebung nicht notwendigerweise mit dem Bauelement kompatibel ist. Elektrostatische und Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Bauelement verursachen oftmals eine Fehlfaltung der Proteine und den Verlust ihrer katalytischen Aktivität.^[31] Die gleichen Kräfte führen auch dazu, dass Proteine unspezifische Bindungen eingehen, sodass die exponierten Oberflächen des Bauelements gegen Biofouling geschützt werden müssen. Des Weiteren benötigen biologi-

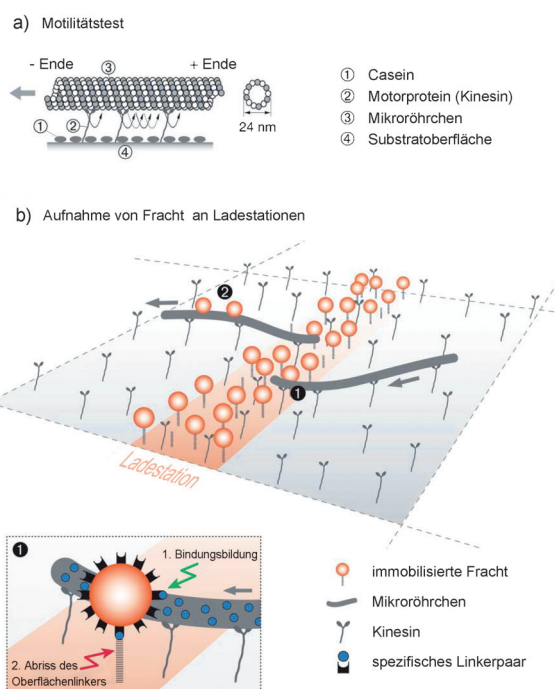


Abbildung 2. a) Oberflächenadsorbierte Motorproteine (Kinesin) binden an funktionalisierte Mikroröhren und treiben so diese molekularen Shuttles an. Die Funktion der Motoren und ihrer Filamente wird durch Casein gesichert, das die Substratoberfläche passiviert. b) Die molekularen Shuttles bewegen sich zu den Ladestationen mit der immobilisierten Fracht, nehmen dort die Fracht auf und transportieren sie. Reversible Linker, die die Fracht an der Oberfläche immobilisieren, befördern die Anbindung der vorüberziehenden Shuttles an die Fracht. Aus Lit. [28].

sche Motoren typischerweise physiologische Bedingungen, und obwohl diese Bedingungen mit einer geeigneten Pufferlösung hergestellt werden können, verkleinert die relativ hohe Ionenstärke des Puffers die Dicke der elektrischen Doppelschichten der Bauelemente, die infolgedessen – wie oben erläutert – schnell aggregieren. Ein anderer Nachteil von biologischen/künstlichen Hybridsystemen ist, dass diese in gewissem Sinne nicht dem übergeordneten Ziel folgen: auf künstliche Weise mikro- und nanoskalige Motoren entwerfen zu können.

Im Folgenden beschreiben wir rein synthetische Motoren, die in der Literatur vorgestellt wurden und klassifizieren diese Motoren nach ihrem Antriebsmechanismus.

3.1. Selbsttätig-elektrophoretische Motoren

Elektrophorese ist die Bewegung geladener Objekte in einem elektrischen Feld. Das elektrische Feld vermittelt die Bewegung von Ladungen auf der Motoroberfläche und erzeugt eine Schlupfgeschwindigkeit. Die Flüssigkeit fließt um das Objekt herum, und der Motor wird bei einer Geschwindigkeit U in die entgegengesetzte Richtung angetrieben [Gl. (3)].

$$U = \frac{\epsilon \zeta E}{\eta} \quad (3)$$

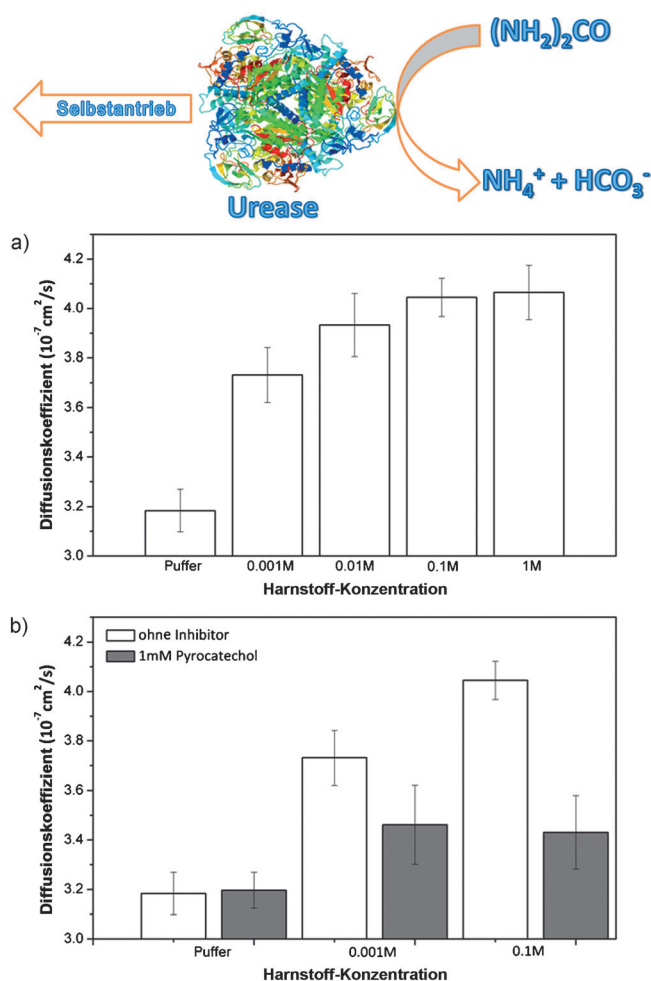


Abbildung 3. a) Der Diffusionskoeffizient eines einzelnen Urease-Enzyms erhöht sich mit steigender Harnstoff-Konzentration. b) Die Steigerung der Urease-Diffusion wird in Gegenwart des Urease-Inhibitors Pyrocatechol deutlich gemindert. Aus Lit. [30a].

Hier ist ϵ die Dielektrizitätskonstante der Lösung, ζ das Zeta-Potential des Objekts, E das elektrische Feld und η die Viskosität.^[32]

Der erste vollsynthetische autonome Nanomotor dieser Art wurde 2004 von Mallouk und Sen beschrieben (Abbildung 4),^[33] knapp gefolgt von einem ähnlichen System von Ozin et al.^[34] Der Nanomotor war nach dem Vorbild eines millimeterskaligen katalytischen Motors modelliert, den Whitesides et al. beschrieben hatten.^[35] Der Whitesides'sche

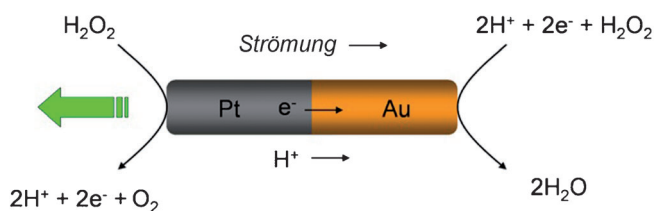


Abbildung 4. Dimetallischer Pt-Au-Nanostab, der durch die katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid angetrieben wird. Aus Lit. [33].

Motor bestand aus einer Polymerscheibe mit einem platinbedeckten Paddel. Legte man die Scheibe auf die Oberfläche einer wässrigen H_2O_2 -Lösung, wandelte das Platinpaddel das H_2O_2 in Sauerstoffgas um und trieb die gesamte Struktur über einen Blasenrückstoßmechanismus an. Um dieses System nachzuahmen, erzeugten Mallouk und Sen einen dimetallischen Nanostab von ca. 2 μm Länge und 400 nm Durchmesser mit einem katalytisch aktiven Platin-Ende und einem (mutmaßlich) inerten Gold-Ende (Pt-Au-Mikromotoren). Brachte man diese Pt-Au-Nanomotoren in eine wässrige H_2O_2 -Lösung, trieben sie mit dem Platin-Ende voraus mit Geschwindigkeiten von 5–10 $\mu\text{m s}^{-1}$ selbstständig durch die Lösung. Obwohl sich an anderen Stellen der Lösung spontan Blasen bildeten, wurde keine Blasenbildung durch die Nanostäbe beobachtet. Dieser Befund, zusammen mit der Tatsache, dass die Bewegung der Nanostäbe in die entgegengesetzte Richtung erfolgte, die man nach dem Blasenrückstoßmechanismus erwarten würde, verlangte die Formulierung eines neuartigen Mechanismus, der nun die besondere Physik nanoskaliger Objekte berücksichtigte. Die anfängliche Hypothese war, dass der vom Platin-Ende des Motors erzeugte Sauerstoff die Oberflächenspannung der Flüssigkeit an diesem Ende des Stabes erniedrigt und das Gold-Ende des Mikrostabes, das aufgrund daran haftender Nanobläschen hydrophob ist, hin zur sauerstoffreicheren Region der Lösung am Platin-Ende gezogen wird. Obwohl bekannt ist, dass selbsterzeugte Gradienten der Oberflächenspannung in anderen chemischen Systemen Bewegung verursachen,^[36] wurde letztlich gezeigt, dass dieser Mechanismus bestenfalls eine sekundäre Rolle beim Bewegungsprozess dieser Nanostäbe spielt. Stattdessen wird die Bewegung dieser Nanostäbe einer unsymmetrischen Zersetzung von H_2O_2 an den beiden Metall-Enden des Stabes zugeschrieben: Platin oxidiert H_2O_2 , während Gold reduziert.^[17,37] Nach diesem Mechanismus erzeugt die Zersetzung von H_2O_2 einen Protonengradienten entlang der Achse des Mikrostabes in Lösung, und der negativ geladene Mikrostab reagiert darauf, indem er durch selbstständige Elektrophorese in die protonenreiche Zone wandert.^[38] Mit H_2O_2 als Treibstoff konnte auch für andere dimetallische Nanostäbe eine Bewegung nach dem gleichen Mechanismus gezeigt werden.^[34,38] Einen sehr ähnlichen Mechanismus beschrieben Mano und Heller für die Bewegung von Kohlenstoff-Fasern, die mit Glucoseoxidase am einen Ende und einer Sauerstoffreduktase am anderen Ende imprägniert waren.^[29b] Es ist natürlich interessant festzustellen, dass Protonengradienten für viele Transportvorgänge in lebenden Systemen verantwortlich sind.^[39] Bewegungsprozesse, die aus durch Redoxreaktionen an zwei Enden eines Objekts erzeugten Ionengradienten resultieren, scheinen recht universell zu sein (Abbildung 5). Zum Beispiel entwarfen Sen et al. einen hocheffizienten, blasenfreien, dimetallischen Cu-Pt-Nanomotor, der in Br_2^- oder I_2^- -Lösung betrieben wird (Abbildung 6).^[40] In einem anderen Beispiel wurde ein metallisches Objekt in Bewegung versetzt, indem am einen Ende Metall abgeschieden und am anderen Ende Metall aufgelöst wurde.^[41]

Seit ihrer erstmaligen Beschreibung 2004 wurden diese dimetallischen Nanostabmotoren mehrmals funktionell verbessert. Wichtige Beiträge kamen insbesondere aus der Ar-

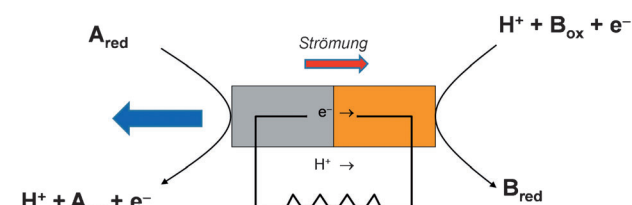


Abbildung 5. Ein allgemeiner Mechanismus des Bewegungsvorgangs beinhaltet Ionengradienten, die durch Redoxreaktionen an gegenüberliegenden Enden eines Objekts erzeugt werden. Aus Lit. [37a].

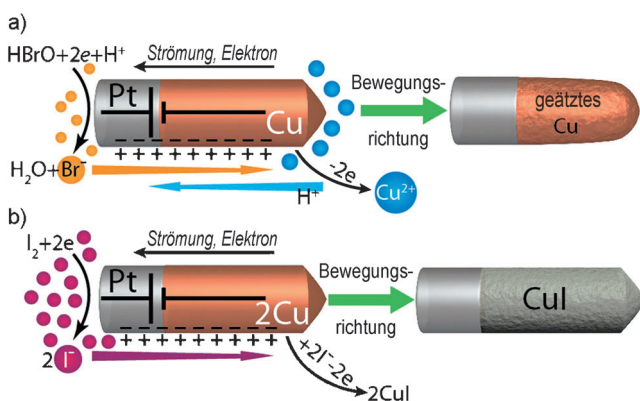


Abbildung 6. Mechanismen der Bewegung dimetallischer Cu-Pt-Nanostäbe in a) wässrigem Br_2 und b) wässrigem I_2 . Aus Lit. [40].

beitsgruppe von Wang und Mitarbeitern, die zeigten, dass die Geschwindigkeit der Motoren durch verschiedene Faktoren erhöht werden kann: durch den Einbau von Silbermetall^[42] oder Kohlenstoff-Nanoröhren^[43] in der Körper des Nanostäbchens, durch Auflösen von Silberionen in die Peroxid-Lösung,^[44] durch Erhöhen der Temperatur der Lösung,^[45] durch Modulieren des elektrischen Potentials der Oberfläche, über die sich der Motor bewegt,^[46] durch partielles Lösen des zentralen Ag-Segments zur Erzeugung flexibler Stäbe^[47] oder durch Einbau eines flexiblen Ag-Segments.^[48] Auch Ozin und Mitarbeiter erforschten die Eigenschaften dieser neuen Motoren und zeigten, dass die Geschwindigkeit der Pt-Au-Mikromotoren proportional zur Rauigkeit der Motoroberfläche ist.^[49]

Aufbauend auf eigenen Studien zur Abhängigkeit der Motorgeschwindigkeit von der Silberionen-Konzentration entwickelten Wang et al. auch ein System zum Nachweis von Bindungsereignissen Silber-markierter komplementärer DNA durch Aufzeichnung der Geschwindigkeit der Mikromotoren (Abbildung 7).^[50]

Für gewöhnlich übertragen Brownsche Kräfte ein Drehmoment auf die Mikrostäbchen, das deren Reorientierung verursacht. Auf diese Weise erhält man Motoren, die sich über lange Zeitskalen auf Zufallstrajektorien bewegen („random walk“). Mallouk und Sen zeigten, wie durch den Einbau kurzer Nickelsegmente in die Stäbchen die Motoren mithilfe eines äußeren Magnetfeldes gelenkt werden können.^[51] Diese magnetisch lenkbaren Motoren wurden auch so modifiziert, dass sie mikroskalige Lasten transportieren^[52] und freisetzen^[52a,53] und auf die Oberfläche von Mikrostruk-

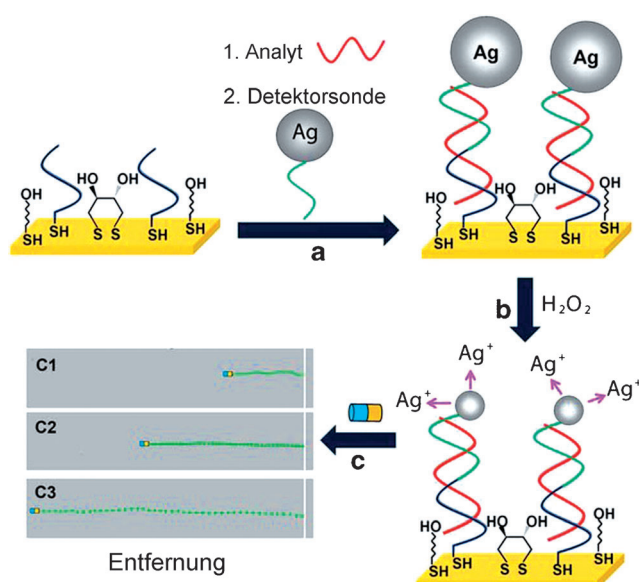


Abbildung 7. Bewegungs-basierte Detektion von Nukleinsäuren: a) Einfang der mit Ag-Nanopartikeln markierten Detektorsonde an der Oberfläche; b) Auflösung der Silber-Nanopartikel in die Peroxidlösung (den Treibstoff) unter Entstehung eines mit Ag^+ angereicherten Treibstoffs; c) Nachweis der Bewegung des katalytischen Motors im resultierenden Ag^+ -angereicherten Treibstoff. Aus Lit. [50].

turen schreiben können.^[54] Über den selektiven Einfang und Transport biologischer Proteine sowie deren kontrollierte Freisetzung wurde berichtet.^[55] Die Anordnung der Metalle wurde ebenfalls gezielt verändert, um neuartige Motorgeometrien zu erzeugen. Unter anderem wurden „Mikrogetriebe“ hergestellt, die in Wasserstoffperoxid-Lösungen rotieren.^[56] Mallouk und Mitarbeiter zeigten auch, dass eine dünne Metallschicht, die auf einer Seite eines existierenden Motors abgeschieden wird, dem Motor ein elektrokinetisches Drehmoment verleiht und den translätierenden Motor in einen stationären Mikrorotor verwandelt (Abbildung 8).^[57]

Neben der ursprünglichen Zylindergeometrie wurden natürlich auch andere Motorgeometrien entwickelt und eingesetzt. Die Zylindergeometrie hatte man anfangs gewählt, weil solche Stäbe in unterschiedlicher Zusammensetzung schnell und einfach hergestellt werden können^[58] und eine abgeschwächte Brownsche Bewegung erfahren. Sphärische Janus-

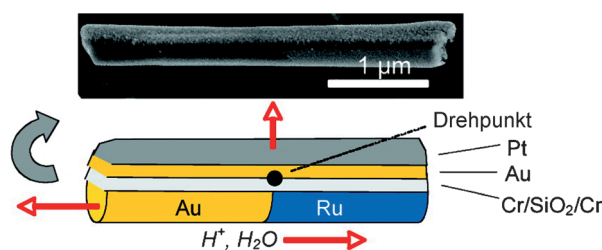


Abbildung 8. Trimetallische katalytische Mikromotoren, die durch Elektroabscheidung von zylindrischen Au-Ru-Stäben mit anschließender sequenzieller Abscheidung von Cr, SiO_2 , Cr, Au und Pt auf einer Seite des Nanostabes hergestellt wurden. Diese Mikromotoren rotieren schnell bei minimaler Bahn- oder Translationsbewegung. Aus Lit. [57b].

Partikel erwiesen sich ebenfalls als einfach herzustellende Strukturen und wurden als Mikromotoren eingesetzt. Solche Janus-Partikel wurden hergestellt, indem man eine Monoschicht einheitlicher sphärischer Mikropartikel auf ein Glas-Objektträger abschied und dann die Partikel durch Ultraschall freisetzte.^[59] Mehrere Gruppen nutzten diese Methode zur Herstellung von Janus-Motoren, die sich in H_2O_2 bewegen und aus einem inerten sphärischen Mikropartikel bestehen, das mit einer Platin-Halbschale abgedeckt ist.^[60] Diese Janus-Motoren können mit einem Magnetfeld gelenkt werden, um Frachten aufzunehmen, zu transportieren und abzugeben.^[60d] Auf ähnliche Weise entwarfen Zhao und Mitarbeiter Janus-Motoren mit SiO_2 -Köpfen und TiO_2 -Armen, die sich in H_2O_2 drehen^[61] und bewegen.^[62] Da viele dieser Motoren eine einzelne Metallsorte enthalten, könnte der Mechanismus einen Blasenanstrieb oder eine nicht-elektrolytische Diffusionsphorese beinhalten (siehe die Abschnitte 3.2 und 3.3).

3.2. Blasenanstrieb

Eine andere Möglichkeit, um Bewegung zu erzeugen, ist der Blasenanstrieb. Motoren, die diese Art der Bewegung nutzen, erzeugen Blasen an einem katalytischen Zentrum. Die Kraft, die durch das Freisetzen der Blasen erzeugt wird, verursacht dann die Bewegung. Die Konzentration der Blasen ändert sich mit der zurückgelegten Wegstrecke. Größere, hohle, stabförmige Mikromotoren, die in H_2O_2 angetrieben werden, wurden durch Aufrollen gemusterter Gold- und Platinschichten zu Mikroröhrenstrukturen hergestellt (Abbildung 9).^[63] Sanchez und Mitarbeiter konjugierten Katalase-Enzyme an aufgerollte Titan-Gold-Mikroröhren, die durch katalytische Zersetzung von H_2O_2 angetrieben werden (Ab-

bildung 10).^[64] Da sich der Katalysator (Platin oder Enzym) im Innenraum des Mikromotors befindet, erfährt der durch die Reaktion erzeugte Sauerstoff eine gehinderte Diffusion, einhergehend mit einer bevorzugten Nukleationsstelle. Dies führt im Endeffekt dazu, dass sich der Motor durch einen Rückstoßmechanismus aufgrund der Blasenbildung bewegt. Die Mikroröhren wurden so modifiziert, dass sie magnetisch gelenkt werden können,^[65] als künstliche Wasserläufer^[66] und Mikropumpen^[67] agieren und Frachten transportieren.^[68] Wang und Mitarbeiter entwarfen Sensoren, die selektiv spezifische Nucleinsäuren^[69] und Krebszellen^[70] aus komplexen biologischen Mischungen isolieren und transportieren können (Abbildung 11). Schmidt und Sanchez beschrieben ein Mikrotriebwerk, das unter der Wirkung eines Magnetfeldes Frachten aufnehmen und an gewünschte Orte transpor-

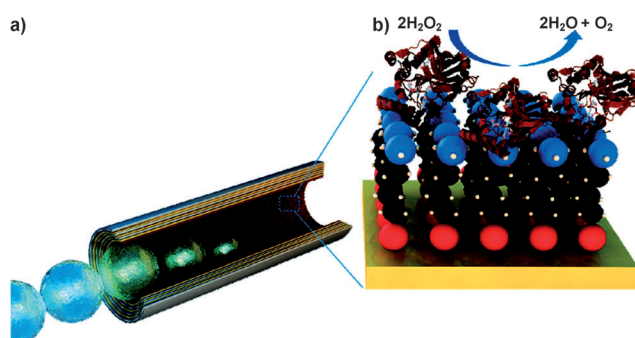


Abbildung 10. a) Aufbau eines biokatalytischen Mikrotriebwerks mit Katalase-Enzymen, die im Innern der aufgerollten Mikroröhre kovalent funktionalisiert sind. b) Modifizierte Oberfläche der inneren Au-Schicht und enzymatische Zersetzung von Wasserstoffperoxid (Treibstoff). Aus Lit. [64].

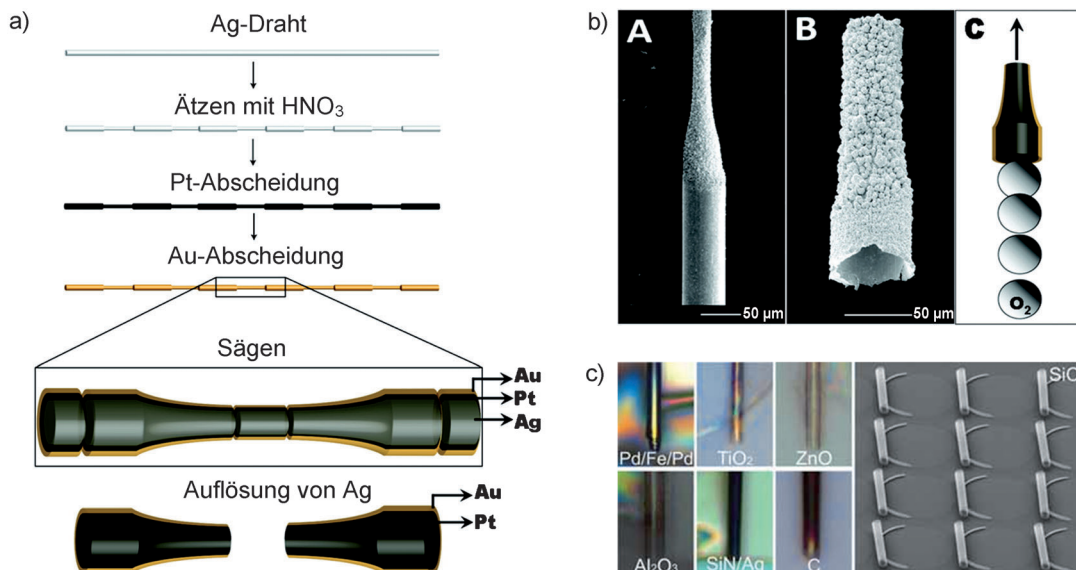


Abbildung 9. a) Templatunterstützte Bildung röhrenförmiger Mikrotriebwerke. Schlüsselschritte sind die Herstellung des Ag-Templats, die Galvanisierung der Pt- und Au-Schichten, das Zersägen des ummantelten Drahtes und die Auflösung des Ag-Segments. b) SEM-Bilder A) des geätzten Ag-Drahtes von 50 µm Durchmesser und B) des röhrenförmigen Pt-Au-Mikrotriebwerks nach Auflösung von Ag. c) Die Mikrorakete wird durch den Ausstoß von O_2 -Blasen angetrieben, die durch die katalytische Zersetzung von H_2O_2 erzeugt werden. c) Photographien von aufgerollten Nanomembranen und SEM-Bild einer Anordnung von aufgerollten $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ -Nanomembranen. Aus Lit. [63].

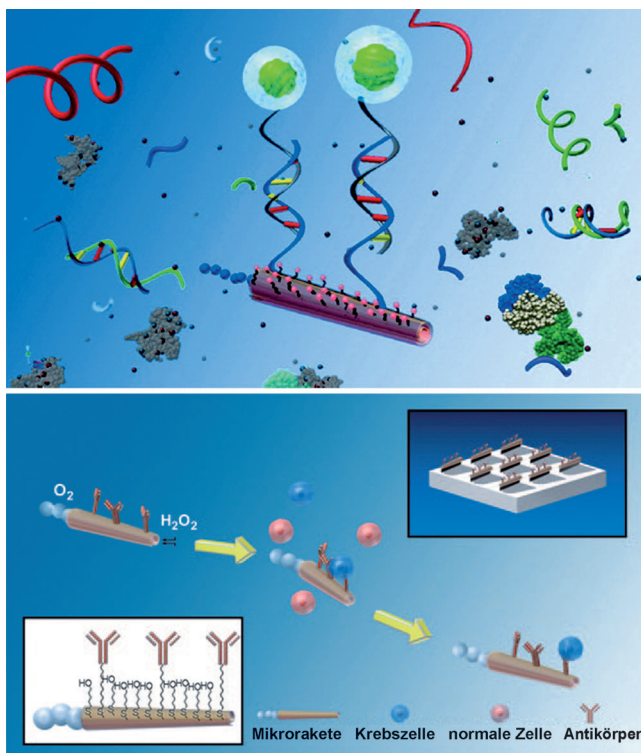


Abbildung 11. Oben: Prinzip des bewegungs-basierten selektiven Einfangs von Nukleinsäuren aus einer biologischen Probe mithilfe eines mit einer Einfangs-sonde modifizierten Nanoroboters. Unten: selektiver Einfang und Isolierung von Krebszellen mithilfe von Mikroraketen. Aus Lit. [69, 70].

tiert.^[68c] Aufgrund ihrer speziellen Korkenzieher-artigen Trajektorie können sich diese künstlich angetriebenen Nanomotoren in Biomaterialien wie Zellen einbohren (Abbildung 12). Das Verhalten dieser Mikroröhren kann fein abgestimmt werden, z.B. über die Temperatur,^[71] durch Bestrahlen mit Weißlicht^[72] oder durch Abscheidung von Polyanilin auf der Membran.^[73] Bewegung durch Blasen-antrieb wurde auch von den Arbeitsgruppen um Feringa^[29c] und Chattopadhyay^[74] demonstriert.

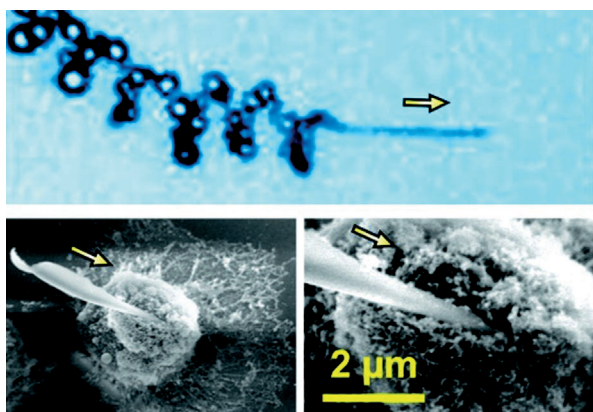


Abbildung 12. Oben: Korkenzieher-artige Trajektorie von aufgerollten Mikroröhren, die durch katalytische Zersetzung von Wasserstoffperoxid angetrieben werden. Unten: SEM-Bilder, die zeigen, wie sich die Mikrotriebwerte in Zellen einbohren können. Aus Lit. [68c].

3.3. Antrieb durch elektrolytische Diffusiophorese

Ein anderer leistungsfähiger Transportmechanismus ist die elektrolytische Diffusiophorese. Dieser Mechanismus tritt auf, wenn ein Gradient von Elektrolyten entlang einer geladenen Oberfläche erzeugt wird. Es gibt zwei Effekte, die zum Antrieb eines Partikels beitragen: ein elektrophoretischer Effekt und ein chemophoretischer Effekt. Die Geschwindigkeit der diffusiophoretischen Bewegung kann näherungsweise durch Gleichung (4) ausgedrückt werden.^[75]

$$U = \underbrace{\left[\frac{d \ln C}{dx} \right] \left[\frac{D_C - D_A}{D_A - D_C} \right] \left[\frac{k_B T}{e} \right] \left[\frac{\epsilon (\zeta_p - \zeta_w)}{\eta} \right]}_{\text{Term des elektrischen Feldes}} + \underbrace{\left[\frac{d \ln C}{dx} \right] \left[\frac{2 \epsilon k_B^2 T^2}{\eta e^2} \right] \left\{ \ln \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{e \zeta_w}{4 k_B T} \right) \right] - \left[1 - \tanh^2 \left(\frac{e \zeta_p}{4 k_B T} \right) \right] \right\}}_{\text{chemophoretischer Term}} \quad (4)$$

Hier ist U Partikelgeschwindigkeit, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, κ^{-1} die Debye-Länge, η die Viskosität der Lösung, e die Ladung eines Elektrons, $d \ln(C)/dx$ der Gradient des Elektrolyten, D_C der Diffusionskoeffizient des Kations, D_A der Diffusionskoeffizient des Anions, ζ_p das Zeta-Potential des Partikels und ζ_w das Zeta-Potential der Wand. Wie aus Gleichung (4) abzulesen ist, resultiert die Elektrophorese aus einer Differenz in der Diffusivität zwischen dem Kation und dem Anion, wodurch ein elektrisches Feld erzeugt wird. Das Feld wirkt sowohl elektrophoretisch auf die in der Nähe befindlichen Partikel als auch osmophoretisch auf die in der Doppelschicht der Wand adsorbierten Ionen. Auch verursacht der Konzentrationsgradient der Elektrolyte einen Gradienten in der Dicke der elektrischen Doppelschicht, sodass ein „Druckunterschied“ entlang der Wand resultiert. Im Ergebnis wird die Lösung von einem Bereich hoher Elektrolytkonzentration zu einem Bereich niedriger Konzentration fließen, was man als chemophoretischen Effekt bezeichnet. Die Kombination von elektrophoretischen und chemophoretischen Effekten führt in der Summe zu einem diffusiophoretischen Fluss, der die Bewegung von Partikeln antreibt. Wenn sich benachbarte Partikel genügend nahe kommen, stößt der diffusiophoretische Fluss, der durch den chemischen Konzentrationsgradienten erzeugt wird, die Nachbarpartikel vom aktiven Partikel weg oder zieht diese an das aktive Partikel heran, was zu verschiedenen Arten von kollektivem Verhalten wie chemotaktischer Schwarmbildung oder Prädation führt.^[76] Solches kollektive Verhalten könnte zur Entwicklung neuartiger rekonfigurierbarer Materialien genutzt werden. Sen und Mitarbeiter berichteten über ein Mikromotorsystem, in dem Silberchlorid-Mikropartikel bei Bestrahlung mit UV-Licht Schwärme bilden (Abbildung 13).^[76,77] Diese Partikel können Aggregate bilden, die zeitlich und räumlich reversibel sind. Das emergente kollektive Verhalten mikro- und nanoskaliger aktiver Partikel wurde durch einen selbst-diffusiophoretischen Mechanismus erklärt.^[78] Jedes aktive Partikel „sekretiert“ Chemikalien (Kationen und Anionen), die als Signale für andere

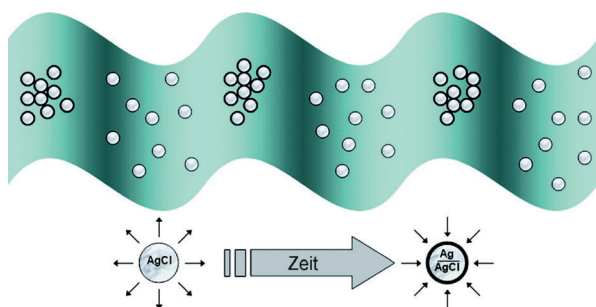


Abbildung 13. Reversible Schwarmbildung von Silberchlorid-Mikropartikeln in der Gegenwart von UV-Licht. Aus Lit. [77].

benachbarte Partikel dienen. In Gegenwart von UV-Licht und einem Oxidationsmittel treten kollektive Oszillationen ihrer Bewegung auf.^[77] Die kollektiven Bewegungen dieser angetriebenen Nanopartikel organisieren sich zu aggregierten Oszillatoren mit beträchtlichen räumlich-zeitlichen Korrelationen zwischen den Aggregaten. Eine Variante dieses Systems, das eine regelmäßige Anordnung von lithographisch gemusterten Silberscheiben aufweist, zeigt eine Propagation von binären „An/Aus“-Wellen von Ag/AgCl durch das Gitter.^[77] Sen und Mitarbeiter entwickelten auch ein Motorsystem, das die photokatalytischen Eigenschaften von TiO₂-Partikeln nutzt, um Bewegung und reversible Schwarmbildung zu erzeugen.^[79] Ein ähnliches kollektives Verhalten von Gold-Nanopartikeln mittels Wasserstoffperoxid und Hydrazin wurde durch Wang und Mitarbeiter beschrieben.^[80] In einer weiteren Studie stellten Sen und Velegol asymmetrische Motoren her, die ebenfalls in H₂O₂ schwimmen können und bei Bestrahlung mit UV-Licht Phototaxis zeigen.^[81]

3.4. Antrieb durch nicht-elektrolytische Diffusiophorese

Nicht-elektrolytische Diffusiophorese ist eine Bewegung, die durch einen Gradienten ungeladener gelöster Stoffe entlang einer Oberfläche erzeugt wird. Diese gelösten Stoffe wechselwirken mit der Oberfläche mit einem bestimmten Potential, das durch die Gibbs'sche Absorptionslänge K und die Länge der Partikel-Solut-Wechselwirkung L bestimmt ist. Gleichung (5) beschreibt die Geschwindigkeit eines Partikels im Gradienten.

$$U = \frac{kT}{\eta} KL \nabla C \quad (5)$$

Hier ist k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur der Lösung, η die Viskosität der Lösung und ∇C die Konzentration des gelösten Stoffes.^[78] Die Richtung der Partikelbewegung hängt davon ab, ob die Partikel-Solut-Wechselwirkung abstoßend oder anziehend ist. Der Osmophoresemechanismus basiert also darauf, dass der katalytische Motor an einer Stelle der Lösung mehr Moleküle erzeugt als an einer anderen und dadurch eine osmotische Kraft in seiner Umgebung erzeugt.^[60c, 82] Ein Beispiel ist der von Sen und Mitarbeitern beschriebene, polymerisationsgetriebene Janus-Motor, der der erste Motor dieser Art außerhalb biologischer Systeme ist

(Abbildung 14).^[83] Diese „Mikrospinnen“ werden durch eine Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) angetrieben und bestehen aus SiO₂-Mikrokügelchen mit asymmetrisch immobilisierten Grubbs-Katalysatoren. Im Vergleich zu ihren

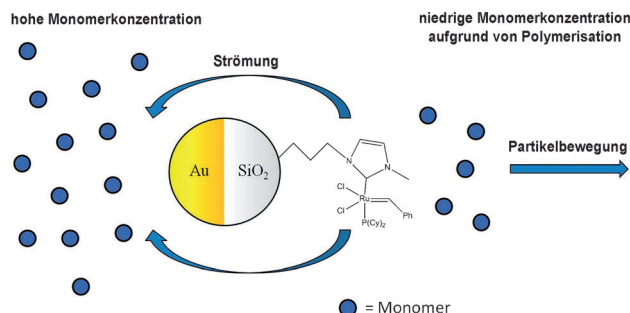


Abbildung 14. Polymerisationsgetriebener Janus-Motor, der zum Antrieb Treibstoff (Monomer) an der mit dem Grubbs-Katalysator funktionalisierten SiO₂-Oberfläche verbraucht. Aus Lit. [83].

stabförmigen Gegenständen rotieren diese Kügelchen aufgrund höherer Brownscher Rotationen relativ schnell in Lösung. Obwohl der Katalysator an nur einer Seite des Kügelchens angebracht sein kann, legt der Motor folglich keine weite Strecke zurück, bevor er sich reorientiert und in eine andere Richtung wandert.

Ein anderes Beispiel für osmophoretische Bewegung ist die in Abbildung 15 gezeigte analytinduzierte Depolymerisationspumpe.^[84] Diese entropiegetriebene Pumpe besteht

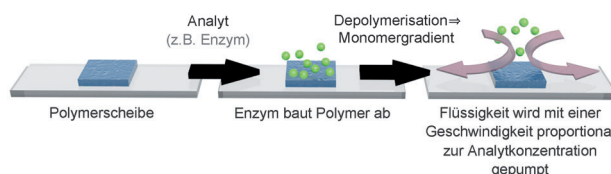


Abbildung 15. Unlösliche Polymerfilme reagieren auf spezifische Analyte (von Enzymen bis hin zu kleinen Molekülen) und Depolymerisieren unter Freisetzung löslicher Monomere. Dieser Vorgang baut einen Konzentrationsgradienten der Produkte auf, der über einen Osmophoresemechanismus Flüssigkeiten und Partikel vom Bulk-Polymer wegpumpt. Aus Lit. [84].

aus einem unlöslichen Polymerfilm, der unter Freisetzung löslicher monomerer Produkte depolymerisiert, wenn er einem spezifischen Analyten ausgesetzt wird. Die Pumpe ist selbstangetrieben: Produkte, die aus der Depolymerisationsreaktion hervorgehen, erzeugen einen Konzentrationsgradienten, der Flüssigkeiten (und Partikel) durch einen Osmophoresemechanismus vom Polymerkörper wegpumpt. Da die von einem einzigen Analytmolekül ausgelöste Depolymerisation einer Polymerkette zu einer großen Zahl von Monomerprodukten führt, handelt es sich um eine beträchtliche Signalverstärkung. Die Pumpen lassen sich auf spezifische Analyte hin einschalten und können auf verschiedenartige Analyte, von kleinen Molekülen bis hin zu Enzymen, gezielt abgestimmt werden.

Jeder der beiden beschriebenen Mechanismen (elektrolytische und nicht-elektrolytische Diffusiophorese) hat seine eigenen Vorzüge. Nicht-elektrolytische Diffusiophorese benötigt keine Oberflächenladung und wirkt auch in Medien von hoher Ionenstärke. Elektrolytische Diffusiophorese ist hingegen bei hohen Ionenstärken ineffektiv, weil die Doppelschicht der Partikeloberfläche kollabiert. Umgekehrt ist die elektrolytische Diffusiophorese in einem Medium von niedriger Ionenstärke der leistungsfähigere Mechanismus, der höhere Partikelgeschwindigkeiten ermöglicht. Beide Mechanismen beruhen darauf, dass die chemische Spezies, die den Gradienten verursacht, durch elektrostatische (elektrolytisch) oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen (nicht-elektrolytisch) zur Oberfläche hin angezogen wird. Sind beide Effekte vergleichbar, so wird die elektrolytische Diffusiophorese stärker sein, weil sie einen zusätzlichen Term für das elektrische Feld aufweist [Gl. (4)].

3.5. Chemotaxis

Chemotaxis ist ein in biologischen Systemen häufig beobachtetes Phänomen, dessen Existenz vor kurzem auch in einigen nicht-biologischen Systemen aufgezeigt wurde.^[30b,83,85] Allerdings ist für letztere Systeme der Mechanismus der Chemotaxis nicht gut verstanden (anders als für lebende Systeme). Nach einer Hypothese von Velegol und Sen^[85] wird sich ein katalytischer Motor, der unterschiedliche Diffusivitäten bei unterschiedlichen Substrat(Treibstoff)-Konzentrationen erfährt, durch Chemotaxis hin zu Bereichen höherer Diffusivität bewegen. Die Bewegung findet in diese Richtung statt, weil der Motor bei höherer Diffusivität eine höhere mittlere Auslenkung erfährt und somit entgegen dem Gradienten weitergetrieben wird. Dies wurde experimentell demonstriert, indem Pt-Au-Nanostäbe in einem Gradienten von Wasserstoffperoxid platziert wurden. Mit der Zeit erhöhte sich die Partikeldichte der Stäbe im Bereich der höchsten Konzentration von Wasserstoffperoxid (wo die Diffusivität am höchsten war). In einem anderen Beispiel wurden die oben beschriebenen Polymerisationsmotoren in einem Konzentrationsgradienten des Monomers platziert, und die Dichte der Motorpartikel erhöhte sich im Bereich der höchsten Monomerkonzentration.^[83] Die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Phänomene der Schwarmbildung und Prädation sind Beispiele von Chemotaxis als Antwort auf Ionengradienten.^[76,77] Bei der abiotischen Chemotaxis scheint es, dass der Substratgradient einigermaßen analog zu einer Brownschen Sperrklinke wirkt; viele molekulare Maschinen in lebenden Systemen funktionieren wie Brownsche Sperrklinken.^[20]

4. Schlussfolgerungen

Das Gebiet der Nano- und Mikromotoren mit Eigenantrieb befindet sich noch in den Anfängen. Vergleicht man den gegenwärtigen Stand der Nano- und Mikromotorforschung mit vertrauteren Technologien, so befinden wir uns irgendwo zwischen dem Rad und der Industriellen Revolution. Die

ersten Beispiele von künstlichen Nano- und Mikroobjekten, die sich durch Umwandlung chemischer Energie in mechanische Kraft selbständig bewegen, sind entdeckt und beschrieben worden. Schon bei sehr geringer Informationseingabe (in Form von chemischen oder Lichtgradienten) zeigen diese Objekte emergentes kollektives Verhalten (einfache Chemotaxis,^[30b,83,85] Schwarmbildung^[76,77,79,80] Prädation^[76]), wie man es ausschließlich biologischen Systemen vorbehalten glaubte. Diese abiotischen Systeme zeigen einen großen Reichtum an Verhaltensweisen, sowohl auf der Ebene des einzelnen Motors als auch des Ensembles. Einige der offenen Fragen, die es zu klären gilt, sind:

1. Was sind die möglichen Mechanismen der Impulserzeugung und wie effizient sind diese in verschiedenen Umgebungen?
2. Gibt es optimale Motorgeometrien, um eine spezifische Orientierung aufrechtzuerhalten?
3. Was führt zu gerichteter Bewegung: Abtastvorgänge, Taxis, Levy-Bewegung?^[86] Die Aufwendung freier Energie ist eindeutig erforderlich; z. B. wird Taxis nur dann beobachtet, wenn der räumlich inhomogenen Diffusion mikroskopische Reversibilität fehlt.
4. Wie sind die Ensemble-Eigenschaften nicht-wechselwirkender superdiffundierender Motoren beschaffen?
5. Wie sind die Mechanismen von Motor-Motor-Wechselwirkungen beschaffen?
6. Wie sind die Ensemble-Dynamiken beschaffen? Gibt es Analogien zu Phasenübergängen? Wie werden nichtlineare Dynamiken realisiert?

Klar ist, dass ein enges Zusammenwirken von Theorie und Experiment nötig ist, um die meisten dieser Fragen zu untersuchen. Einer der spannenden Aspekte dieses Forschungsgebietes ist, dass es die Expertise unterschiedlicher Disziplinen braucht, von der Chemie, über die Physik und Biologie bis hin zu den Ingenieurwissenschaften.

Frei von den üblichen biologischen Randbedingungen haben wir nun die einmalige Gelegenheit, die ultimativen Grenzen der Selbstorganisation in diesen dynamischen Systemen zu untersuchen, die weit weg vom Gleichgewicht operieren. Die Beobachtung von ähnlichen Verhaltensweisen in abiotischen Systemen, wie sie bisher mit biologischen Prozessen in Verbindung gebracht wurden, wirft eine faszinierende Frage auf: Gibt es physikalische Regeln, die beiden Systemen gleichermaßen zugrunde liegen? Eine in dieser Hinsicht verblüffende Beobachtung ist, dass bei Bakterien und Pt-Au-Nanostäben der Impulsübertrag von aktiven Motorpartikeln auf Tracer-Partikel identisch skaliert ist, was bedeutet, dass die Physik der Partikelwechselwirkungen relativ unabhängig vom Antriebsmechanismus ist.^[87]

Ein Objekt, das sich durch Erzeugung einer kontinuierlichen Oberflächenkraft in einer Flüssigkeit fortbewegt, kann auch genutzt werden, um die Flüssigkeit mithilfe dieses katalytischen Mechanismus zu pumpen. Diesem Prinzip folgend wurden durch Immobilisierung von Nano-/Mikromotoren nano-/mikrofluidische Pumpen entwickelt, die Energie katalytisch weiterleiten.^[17,67,79,84,88] Diese Pumpen sind in der Lage, Flüssigkeiten und mikroskalige Partikel autonom zu bewegen. Die Pumpgeschwindigkeiten werde dabei von der

Konzentration des spezifischen Analyten bestimmt, der die Pumpe „einschaltet“.^[84] Man kann sich selbstversorgende nicht-mechanische Pumpen vorstellen, die einen spezifischen Analyten erkennen und als Antwort eine Fracht an einen spezifischen Ort transportieren. Solche autonomen Pumpen werden für eine nächste Generation „intelligenter“ mikro-/nanoskaliger Funktionseinheiten benötigt.

Um wieder zu unserem Leitmotiv der phantastischen Reise zurückzukehren: Natürlich stehen wir erst am Anfang – aber dennoch beginnen wir zu verstehen, wie man Energie und Information auf der Nanoskala manipulieren kann.^[89] Eine tiefes Verständnis dieser Aspekte wird uns befähigen, wirklich intelligente Systeme herzustellen und Technologien zu erzeugen, die lebenden Organismen den Rang streitig machen.

Wir danken allen Studenten und Forschern der Penn State University, die an den Studien zu katalytischen Motoren beteiligt waren, für die vielen fruchtbaren Diskussionen. Außerdem bedanken wir uns bei der NSF (DMR-0820404, CBET-1014673) und dem AFOSR (FA9550-10-1-0509) für die Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 14. März 2012,
veränderte Fassung am 4. Mai 2012

- [1] a) *Fantastic Voyage*, S. David, Producer, Twentieth Century Fox Film Corporation, **1966**; b) M. Crichton, *Prey*, Harper Collins, New York, **2002**.
- [2] E. Masayoshi, O. Takahito, *J. Phys. D* **2005**, 38, R223.
- [3] R. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, 23, 22–36.
- [4] R. A. Freitas, *Int. J. Surg.* **2005**, 3, 243–246.
- [5] K. Ishiyama, M. Sendoh, K. I. Arai, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, 242–245, 41–46.
- [6] B. J. Nelson, I. K. Kaliakatsos, J. J. Abbott, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2010**, 12, 55–85.
- [7] T. Hogg, R. A. Freitas, *Nanomedicine* **2010**, 6, 298–317.
- [8] S. Klumpp, *Physica A* **2005**, 352, 53–112.
- [9] a) M. Schliwa, G. Woehlke, *Nature* **2003**, 422, 759–765; b) C. Mavroidis, A. Dubey, M. L. Yarmush, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **2004**, 6, 363–395.
- [10] B. Alberts, D. Bray, K. Hopkin, A. Hohnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter, A. Johnson, *Essential Cell Biology*, Garland, London, **2010**.
- [11] M. J. McBride, *Annu. Rev. Microbiol.* **2001**, 55, 49–75.
- [12] L. A. Dunbar, M. J. Caplan, *Eur. J. Cell Biol.* **2000**, 79, 557–563.
- [13] J. Lyklema, *Colloids Surf. A* **2003**, 222, 5–14.
- [14] T. Vickrey, J. Garcia-Ramirez, *Sep. Sci. Technol.* **1980**, 15, 1297–1304.
- [15] S. Iacopini, R. Rusconi, R. Piazza, *Eur. Phys. J. E* **2006**, 19, 59–67.
- [16] M. M. J. Lin, D. C. Prieve, *J. Colloid Interface Sci.* **1983**, 95, 327–339.
- [17] W. F. Paxton, P. T. Baker, T. R. Kline, Y. Wang, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14881–14888.
- [18] W. Liu, X. Sun, H. Han, M. Li, X.-Z. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 163122–163123.
- [19] M. N. Vinathan, *Solid State Commun.* **2006**, 139, 557–561.
- [20] a) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 72–196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 72–191; b) R. D. Astumian, *Annu. Rev. Biophys.* **2011**, 40, 289–313; c) R. D. Astumian, *Science* **1997**, 276, 917–922; d) R. D. Astumian, *Sci. Am.* **2001**, 285(1), 56–64; e) P. Reimann, *Phys. Rep.* **2002**, 361, 57–265.
- [21] a) G. Taylor, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1923**, 55; b) http://www.youtube.com/watch?v=p08_KITKP50 (März 2012).
- [22] E. M. Purcell, *Am. J. Phys.* **1977**, 45, 3–11.
- [23] a) Y. Mei, A. A. Solovev, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2109–2119; b) T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *Small* **2010**, 6, 159–167; c) T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes, G. A. Ozin, *ACS Nano* **2010**, 4, 1782–1789; d) S. J. Ebbens, J. R. Howse, *Soft Matter* **2010**, 6, 726–738; e) J. Wang, *ACS Nano* **2009**, 3, 4–9; f) Y. Hong, D. Velegol, N. Chaturvedi, A. Sen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1423–1435; g) A. Sen, M. Ibele, Y. Hong, D. Velegol, *Faraday Discuss.* **2009**, 143, 15–27; h) S. Sánchez, M. Pumera, *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1402–1410.
- [24] A. Goel, V. Vogel, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 465–475.
- [25] J. Kim, J. Park, S. Yang, J. Baek, B. Kim, S. H. Lee, E.-S. Yoon, K. Chun, S. Park, *Lab Chip* **2007**, 7, 1504–1508.
- [26] B. Behkam, M. Sitti, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 023902.
- [27] R. K. Soong, G. D. Bachand, H. P. Neves, A. G. Olkhovets, H. G. Craighead, C. D. Montemagno, *Science* **2000**, 290, 1555–1558.
- [28] C. Brunner, C. Wahnes, V. Vogel, *Lab Chip* **2007**, 7, 1263–1271.
- [29] a) H. Jia, G. Zhu, P. Wang, *Biotechnol. Bioeng.* **2003**, 84, 406–414; b) N. Mano, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11574–11575; c) D. Pantarotto, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2008**, 1533–1535.
- [30] a) H. S. Muddana, S. Sengupta, T. E. Mallouk, A. Sen, P. J. Butler, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2110–2111; b) H. Yu, K. Jo, K. L. Kounovsky, J. J. d. Pablo, D. C. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5722–5723.
- [31] D. Brady, J. Jordaan, *Biotechnol. Lett.* **2009**, 31, 1639–1650.
- [32] J. L. Anderson, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1986**, 469, 166–177.
- [33] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13424–13431.
- [34] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2005**, 441–443.
- [35] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 674–676; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 652–654.
- [36] a) L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London* **1890**, 47, 364–367; b) S. Nakata, S.-i. Hiromatsu, H. Kitahata, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10557–10559; c) O. Sano, K. Kutsumi, N. Watanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, 64, 1993–1999; d) Y. Sumino, N. Magome, T. Hamada, K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 068301; e) M. M. Hanczyc, T. Toyota, T. Ikegami, N. Packard, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9386–9389; f) I. Lagzi, S. Soh, P. J. Wesson, K. P. Browne, B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1198–1199.
- [37] a) W. F. Paxton, A. Sen, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6462–6470; b) J. L. Moran, J. D. Posner, *J. Fluid Mech.* **2011**, 680, 31–66.
- [38] Y. Wang, R. M. Hernandez, D. J. Bartlett, J. M. Bingham, T. R. Kline, A. Sen, T. E. Mallouk, *Langmuir* **2006**, 22, 10451–10456.
- [39] N. Kocherginsky, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **2009**, 99, 20–41.
- [40] R. Liu, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20064–20067.
- [41] a) G. Loget, A. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 15918–15919; b) G. Loget, A. Kuhn, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 535.
- [42] U. K. Demirok, R. Laocharoensuk, K. M. Manesh, J. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9489–9491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9349–9351.
- [43] R. Laocharoensuk, J. Burdick, J. Wang, *ACS Nano* **2008**, 2, 1069–1075.
- [44] a) D. Kagan, P. Calvo-Marzal, S. Balasubramanian, S. Sattayasamitsathit, K. M. Manesh, G.-U. Flechsig, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12082–12083; b) S. Sattayasamitsathit, W.

- Gao, P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, J. Wang, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2802–2805.
- [45] S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, P. Calvo-Marzal, G.-U. Flechsig, J. Wang, *Small* **2009**, *5*, 1569–1574.
- [46] P. Calvo-Marzal, K. M. Manesh, D. Kagan, S. Balasubramanian, M. Cardona, G.-U. Flechsig, J. Posner, J. Wang, *Chem. Commun.* **2009**, 4509–4511.
- [47] a) W. Gao, S. Sattayasamitsathit, K. M. Manesh, D. Weihs, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14403–14405; b) W. Gao, K. M. Manesh, J. Hua, S. Sattayasamitsathit, J. Wang, *Small* **2011**, *7*, 2047–2051.
- [48] O. S. Pak, W. Gao, J. Wang, E. Lauga, *Soft Matter* **2011**, *7*, 8169–8181.
- [49] N. S. Zacharia, Z. S. Sadeq, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **2009**, 5856–5858.
- [50] J. Wu, S. Balasubramanian, D. Kagan, K. M. Manesh, S. Campuzano, J. Wang, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 36.
- [51] T. R. Kline, W. F. Paxton, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 754–756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 744–746.
- [52] a) D. Kagan, R. Laocharoensuk, M. Zimmerman, C. Clawson, S. Balasubramanian, D. Kang, D. Bishop, S. Sattayasamitsathit, L. Zhang, J. Wang, *Small* **2010**, *6*, 2741–2747; b) S. Sundararajan, P. E. Lammert, A. W. Zudans, V. H. Crespi, A. Sen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1271–1276.
- [53] a) J. Burdick, R. Laocharoensuk, P. M. Wheat, J. D. Posner, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8164–8165; b) S. Sundararajan, S. Sengupta, M. E. Ibele, A. Sen, *Small* **2010**, *6*, 1479–1482.
- [54] P. Calvo-Marzal, S. Sattayasamitsathit, S. Balasubramanian, J. R. Windmiller, C. Dao, J. Wang, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1623–1624.
- [55] J. Orozco, S. Campuzano, D. Kagan, M. Zhou, W. Gao, J. Wang, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7962–7969.
- [56] J. M. Catchmark, S. Subramanian, A. Sen, *Small* **2005**, *1*, 202–206.
- [57] a) L. Qin, M. J. Banholzer, X. Xu, L. Huang, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14870–14871; b) Y. Wang, S.-t. Fei, Y.-M. Byun, P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Sen, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9926–9927; c) Y. He, J. Wu, Y. Zhao, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1369–1375.
- [58] B. R. Martin, D. J. Dermody, B. D. Reiss, M. Fang, L. A. Lyon, M. J. Natan, T. E. Mallouk, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1021–1025.
- [59] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B.-R. Paulke, E. Görnitz, *Langmuir* **2002**, *18*, 5627–5629.
- [60] a) J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 048102; b) L. F. Valadares, Y.-G. Tao, N. S. Zacharia, V. Kitaev, F. Galembeck, R. Kapral, G. A. Ozin, *Small* **2010**, *6*, 565–572; c) H. Ke, S. Ye, R. L. Carroll, K. Showalter, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5462–5467; d) L. Baraban, D. Makarov, R. Streubel, I. Monch, D. Grimm, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano* **2012**, DOI: 10.1021/nn300413p.
- [61] Lit. [32].
- [62] J. G. Gibbs, S. Kothari, D. Saintillan, Y. P. Zhao, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2543–2550.
- [63] a) Y. Mei, G. Huang, A. A. Solovev, E. B. Ureña, I. Mönch, F. Ding, T. Reindl, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4085–4090; b) K. M. Manesh, M. Cardona, R. Yuan, M. Clark, D. Kagan, S. Balasubramanian, J. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1799–1804.
- [64] S. Sanchez, A. A. Solovev, Y. Mei, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13144–13145.
- [65] S. Sanchez, A. A. Solovev, S. M. Harazim, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 701–703.
- [66] A. A. Solovev, Y. Mei, O. G. Schmidt, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4340–4344.
- [67] A. A. Solovev, S. Sanchez, Y. Mei, O. G. Schmidt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 10131–10135.
- [68] a) S. Sanchez, A. A. Solovev, S. Schulze, O. G. Schmidt, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 698–700; b) A. A. Solovev, S. Sanchez, M. Pumera, Y. F. Mei, O. G. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2430–2435; c) A. A. Solovev, W. Xi, D. H. Gracias, S. M. Harazim, C. Deneke, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *ACS Nano* **2012**, *6*, 1751–1756.
- [69] D. Kagan, S. Campuzano, S. Balasubramanian, F. Kuralay, G.-U. Flechsig, J. Wang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2083–2087.
- [70] S. Balasubramanian, D. Kagan, C.-M. Jack Hu, S. Campuzano, M. J. Lobo-Castañón, N. Lim, D. Y. Kang, M. Zimmerman, L. Zhang, J. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4247–4250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4161–4164.
- [71] S. Sanchez, A. N. Ananth, V. M. Fomin, M. Viehriig, O. G. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14860–14863.
- [72] A. A. Solovev, E. J. Smith, C. C. Bof'Bufon, S. Sanchez, O. G. Schmidt, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11067–11070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10875–10878.
- [73] W. Gao, S. Sattayasamitsathit, J. Orozco, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11862–11864.
- [74] a) K. K. Dey, D. Sharma, S. Basu, A. Chattopadhyay, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 121101–121104; b) K. K. Dey, K. K. Senapati, P. Phukan, S. Basu, A. Chattopadhyay, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12708–12715.
- [75] J. L. Anderson, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **1989**, *21*, 61–99.
- [76] M. Ibele, T. E. Mallouk, A. Sen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3358–3362; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3308–3312.
- [77] M. E. Ibele, P. E. Lammert, V. H. Crespi, A. Sen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4845–4851.
- [78] J. L. Anderson, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1986**, *469*, 166–177.
- [79] Y. Hong, M. Diaz, U. M. Córdova-Figueroa, A. Sen, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1568–1576.
- [80] D. Kagan, S. Balasubramanian, J. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 523–526; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 503–506.
- [81] N. Chaturvedi, Y. Y. Hong, A. Sen, D. Velegol, *Langmuir* **2010**, *26*, 6308–6313.
- [82] a) R. Golestanian, T. B. Liverpool, A. Ajdari, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 220801; b) G. Rückner, R. Kapral, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 150603; c) U. M. Córdova-Figueroa, J. F. Brady, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 158303; d) F. Delogu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15909–15913; e) S. Ebbens, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, R. Golestanian, J. R. Howse, *Phys. Rev. E* **2010**, *82*, 015304; f) M. N. Popescu, S. Dietrich, M. Tasinkevych, J. Ralston, *Eur. Phys. J. E* **2010**, *31*, 351–367.
- [83] R. A. Pavlick, S. Sengupta, T. McFadden, H. Zhang, A. Sen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9546–9549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9374–9377.
- [84] H. Zhang, K. Yeung, J. S. Robbins, R. A. Pavlick, M. Wu, R. Liu, A. Sen, S. T. Phillips, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2450–2454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2400–2404.
- [85] Y. Hong, N. M. K. Blackman, N. D. Kopp, A. Sen, D. Velegol, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 178103.
- [86] P. Dhar, T. M. Fischer, Y. Wang, T. E. Mallouk, W. F. Paxton, A. Sen, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 66–72.
- [87] G. Mino, T. E. Mallouk, T. Darnige, M. Hoyos, J. Dauchet, J. Dunstan, R. Soto, Y. Wang, A. Rousselet, E. Clement, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 048102.
- [88] a) A. Nisar, N. Afzulpurkar, B. Mahaisavariya, A. Tuantranont, *Sens. Actuators B* **2008**, *130*, 917–942; b) T. R. Kline, W. F. Paxton, Y. Wang, D. Velegol, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17150–17151; c) M. E. Ibele, Y. Wang, T. R. Kline, T. E. Mallouk, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7762–7763; d) I. K. Jun, H. Hess, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4823–4825.
- [89] <http://science.energy.gov/bes/efrc/research/grand-challenges/>.