

Abstract

In the current race towards miniaturisation, there is a growing interest in understanding the dynamics and motion at the submicron and nanoscale. Generally, the laws of physics ruling these inertia-free domains are significantly different from those governing the macroscopic world. Therefore, regardless of the possibility of short-term applications, the in-depth research of either novel or existing modes of motion is greatly required to comprehend and overcome the limits of design at these scales. Within this context, the experimental challenges are mainly centred around the synthesis of nanostructures with specific anisotropic geometries, the availability of tailored analytical tools to assess the tracking, and the achievement of spatial and temporal motion control. Thus, to contribute to the quest for insights into the movement of objects at small length scales, the aim of this thesis is the synthesis, tracking, and motion characterisation of nanostructures in uniaxial fields.

In this regard, this thesis addresses the motion of two systems consisting of uncoated poly(styrene) nanospheres and asymmetric Pt-[CoFe₂O₄]_n nanostructures dispersed in aqueous media. The tracking and motion characterisation of both systems is conducted using dark-field light scattering microscopy as an optical technique, coupled to a single-particle tracking method and a self-programmed calculation routine. The motion is described and categorised using physical observables extracted by either the calculation of the mean square displacement, with temporal resolution, or the track-angle probability distribution, with spatial resolution.

On the one hand, commercially available poly(styrene) nanospheres, with nominal sizes smaller than 220 nm, are employed to examine the influence of uniaxial laser radiation fields on particle motion. The particles are dispersed in a light-absorbing dye solution composed of *p*-nitrophenol and irradiated with a 405 nm laser beam. Under these conditions, the effect of the concentration of dye, its ionisation degree, and particle size is systematically investigated. Since *p*-nitrophenol presents characteristic absorption bands between ~200 nm to 450 nm, it is found that a fraction of the laser radiation is absorbed by the medium and thermalised, which induce the formation of thermal convective flows. The expected velocity profiles due to convection are estimated using a scaling analysis and correlated to the particle velocities. Remarkably, the generated flows show to enhance both steering and particle motion.

On the other hand, the motion of Pt-[CoFe₂O₄]_n nanostructures, in a size range smaller than ~30 nm, is investigated under uniaxial magnetic fields. The nanostructures are prepared via heteroepitaxial seeded growth of CoFe₂O₄ moieties on a Pt seed. In this way, configurable architectures with one to eight heterojunctions are obtained in a variety of flower-like geometries. Besides, ligand exchange and surface functionalisation procedures are conducted to yield water-dispersible nanostructures. Within the frame of this thesis, the motion of the asynthesised nanostructures is evaluated in uniaxial magnetic fields to confer directional control and minimise the influence of the rotational diffusion

at this size regime. Furthermore, the motion of these nanostructures in self-generated diffusiophoretic fields is explored using *p*-nitrophenol and sodium borohydride as chemical fuel. Interestingly, it is found that depending on their architecture and magnetisation direction, the nanostructures show induced-assembly and undergo pure diffusion under uniaxial magnetic fields.

The main asset of this thesis is the gained knowledge on particle motion at an individual and ensemble level, considering not only particle interactions but also field-generated assemblies. The obtained results are of significant relevance from both experimental and fundamental point of views. The synthetic and calculation procedures proposed and implemented throughout this thesis can be used as a reference to study the motion of similar synthetic or biological systems at the nanoscale.

Kurzzusammenfassung

Im aktuellen Wettlauf um die Miniaturisierung komplexer Bausteine und Strukturen wächst das Interesse am Verständnis der Dynamik und Bewegung von Objekten im Submikro- und Nanobereich. Dabei unterscheidet sich das dynamische Verhalten auf dieser Größenskala deutlich von dem in der makroskopischen Welt. Die eingehende Erforschung der zugrunde liegenden Bewegungsmodi ist daher von großer Bedeutung, um die bisherigen Grenzen ihrer gerichteten Kontrolle zu verstehen und zu überwinden. Die experimentellen Herausforderungen umfassen dabei sowohl die Synthese von Nanostrukturen mit spezifischer anisotroper Geometrie als auch die Entwicklung von maßgeschneiderten analytischen Methoden zur Verfolgung ihrer Dynamik mit räumlicher und zeitlicher Auflösung.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, zu den Erkenntnissen über die Bewegung von Objekten auf kleinen Längenskalen durch die Untersuchung der Synthese, Verfolgung und Bewegungscharakterisierung von Nanostrukturen in uniaxialen Feldern beizutragen. Es werden zwei unterschiedliche Kolloidsysteme untersucht: Einerseits Poly(styrol)-basierte Kugeln und andererseits anisotrope Pt-[CoFe₂O₄]_n Nanoobjekten, die in wässrigem Medium dispergiert sind. Eine detaillierte Analyse der Teilchenbewegung erfolgt für beide Systeme mittels Dunkelfeld-Lichtstreuungsmikroskopie als optischem Verfahren, gefolgt von Einzelpartikelverfolgung und statistischer Auswertung. Um die Bewegung der Nanoobjekte mit Hilfe von physikalischen Observablen zu beschreiben und zu kategorisieren, werden der zeitliche Verlauf der mittleren quadratischen Verschiebung der Einzelobjekte und die räumliche Verteilung der Spurwinkel-Wahrscheinlichkeitsverteilung herangezogen.

Anhand von kommerziell erhältlichen Polystyrol-Nanokugeln unterschiedlicher Größe bis zu 220 nm wird der Einfluss von uniaxialer Laserstrahlung auf die Direktionalität ihrer Teilchenbewegung in wässriger Dispersion untersucht. Dazu werden die Partikel in einer lichtabsorbierenden Farbstofflösung aus *p*-Nitrophenol dispergiert und einem Laserstrahl (405 nm) beleuchtet. Unter diesen Bedingungen wird der Einfluss der Farbstoffkonzentration, des pH-Werts des Mediums sowie der Teilchengröße systematisch untersucht. Dabei wird beobachtet, dass unter diesen Bedingungen sowohl die Diffusionsgeschwindigkeit als auch die Direktionalität durch die Anwesenheit des Farbstoffs verstärkt wird. Anhand der charakteristischen Absorptionsbanden von *p*-Nitrophenol zwischen ~200 nm und 450 nm und der experimentellen Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass die Absorption eines Teils der Laserstrahlung durch den im Medium gelösten Farbstoff die Bildung von thermischen Konvektionsströmungen induziert. Das aufgrund des Konvektionsstroms zu erwartende Geschwindigkeitsprofil wird mittels einer Skalierungsanalyse abgeschätzt und dadurch qualitativ bestätigt.

Weiterhin wird die Bewegung von Pt-[CoFe₂O₄]_n-Nanoobjekten in einem Größenbereich unterhalb von ~30 nm in uniaxialen Magnetfeldern untersucht. Die Nanoobjekte werden durch das Anwachsen von nanoskopischen CoFe₂O₄-Würfeln Anteilen auf einen zentralen Pt-Kern hergestellt. Auf diese Weise werden verschiedene Architekturen mit ein bis acht CoFe₂O₄-Würfeln in einer Vielzahl von blumen- oder propellerartigen Ge-

ometrien erhalten. Um die Nanoobjekte in wässrige Medium zu überführen, werden Ligandenaustausch- und Oberflächenfunktionalisierungsverfahren durchgeführt. Anhand dieser Dispersionen wird schließlich die Bewegung der Nanostrukturen in uniaxialen Magnetfeldern untersucht, um die Möglichkeit einer magnetfeldgesteuerten Richtungskontrolle zu evaluieren. Darüber hinaus wird die Bewegung dieser Nanostrukturen unter Verwendung von *p*-Nitrophenol und Natriumborhydrid als chemischem Treibstoff untersucht. Interessanterweise kann festgestellt werden, dass die Nanostrukturen in Abhängigkeit von ihrer Architektur und Magnetisierungsrichtung eine induzierte Anordnung zeigen.

Die Kernaussagen dieser Arbeit umfassen ein besseres Verständnis der Teilchenbewegung einzelner Partikel einerseits und von Partikel-Ensembles andererseits, wobei nicht nur Teilchenwechselwirkungen, sondern auch feldinduzierte Anordnungen beobachtet und analysiert werden. Die erzielten Ergebnisse sind sowohl aus experimenteller Sicht als auch zur Verfeinerung vorhandener theoretischer Modelle von großer Bedeutung. Die in dieser Arbeit vorgeschlagenen und implementierten synthetischen und rechnerischen Verfahren können als Referenz für die Untersuchung der Bewegung von ähnlichen synthetischen oder biologischen Systemen im Nanomaßstab verwendet werden.