

Hydrodynamische Eigenschaften von magnetischen Nickelnanostäben in kolloidaler Suspension

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät II
- Physik und Mechatronik -
der
Universität des Saarlandes

von

Annegret Günther

Saarbrücken
2011

Tag des Kolloquiums: 16. Dezember 2011

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Helmut Seidel

Mitglieder des
Prüfungsausschusses:

Prof. Dr. Rainer Birringer
Prof. Dr. Christian Wagner
Prof. Dr. Uwe Hartmann
Dr. Frank Müller

*„Wer kämpft, kann verlieren.
Wer nicht kämpft, hat schon verloren.“*
Bertolt Brecht

Im Gedenken an meinen Vater Gerd Günther.
* 04. März 1944
† 21. August 2004

Kurzzusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die hydrodynamischen Eigenschaften magnetischer Nickelnanostäbe in kolloidaler Suspension an Hand ihrer Rotationsdiffusionskoeffizienten zu charakterisieren. Nickelnanostäbe mit Durchmessern von 21 - 31 nm und Längen von 80 - 239 nm wurden durch elektrochemische Befüllung von nanoporösen Aluminiumoxid-templaten hergestellt. Auf Grund ihrer zylindrischen Form sind die Nickelnanostäbe mit den hier gegebenen Größenabmessungen uniaxial, ferromagnetische Eindomänenpartikel und weisen eine ausgeprägte anisotrope Polarisierbarkeit auf. Diese zwei charakteristischen Eigenschaften ermöglichen die Untersuchung der Rotationsdiffusion der Stäbe mit Hilfe optischer Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld. Zusätzlich wurden zwei etablierte Standardmethoden für eine unabhängige Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten verwendet, nämlich die AC Magnetisierungsmessung und die dynamische Lichtstreuung. Die Ergebnisse aus allen drei Messmethoden sind untereinander konsistent und liegen um einen Faktor von ≈ 2 unterhalb theoretisch erwarteter Werte. Aus der dynamischen Lichtstreuung lässt sich zusätzlich zu dem Rotationsdiffusionskoeffizienten der Translationsdiffusionskoeffizient der Stäbe bestimmen. Dieser wurde ebenfalls mit einer zweiten Methode, dem Single Particle Tracking, bestimmt. Die mit beiden Methoden bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten sind für Werte unterhalb $4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ untereinander konsistent und liegen ebenfalls um einen Faktor von ≈ 2 unterhalb theoretisch erwarteter Werte.

Abstract

The main objective of the present study was the characterization of the hydrodynamic properties of colloidal suspensions of magnetic nickel nanorods in terms of the rotational diffusion coefficients. Nickel nanorods with diameters of 21 - 31 nm and length between 80 - 239 nm were prepared by electrodeposition of Ni into nanoporous alumina templates. Due to their cylindrical shape, nanorods of the given size are uniaxial ferromagnetic single domain particles and exhibit a distinct anisotropic polarizability. These two characteristic properties allow to investigate the rotational diffusion of the rods with magnetic field - dependent optical transmission measurements in a rotating field. Additionally, the rotational diffusion coefficients were determined with two well - established standard methods, i. e. AC magnetization measurement and dynamical light scattering. The results from all three methods were consistent and reduced by a factor of ≈ 2 when compared with theoretically expected values. In addition to the rotational diffusion coefficient, dynamical light scattering also provides the translational diffusion coefficient of the rods. This coefficient was independently determined by Single Particle Tracking. The results from these two methods were consistent for values less than $4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ and were also reduced by a factor of ≈ 2 as compared to theoretical predictions.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Synthese der kolloidalen Suspensionen	5
2.1 Herstellung der porösen Aluminiumoxidschichten	5
2.1.1 Anodisierungsprozess	5
2.1.2 Abdünnen des Barrierenoxids und Aufweiten der Poren	9
2.2 Gepulste elektrochemische Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten	10
2.3 Herauslösen der Stäbe aus der Aluminiumoxidmatrix	12
2.4 Experimentelle Umsetzung	13
2.4.1 Erste Anodisierung	13
2.4.2 Zweite Anodisierung	14
2.4.3 Abdünnen des Barrierenoxids und Aufweiten der Porenkanäle	14
2.4.4 Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten	14
2.4.5 Herauslösen der Stäbe aus der Aluminiumoxidmatrix und Herstel- lung der kolloidalen Suspension	15
3 Theoretische Grundlagen	19
3.1 Brownsche Molekularbewegung	19
3.1.1 Langevingleichung	21
3.1.2 Rotationsrelaxation nach Debye	24
3.1.3 Diffusionskoeffizienten	27
3.2 Magnetische Eigenschaften der Nickelnanostäbe	32
3.2.1 Nanostab als uniaxiales Eindomänenpartikel	35
3.2.2 Superparamagnetismus	36
3.2.3 Brownsche Relaxation und Magnetisierungsverhalten der Stäbe	37
3.2.4 Dipolare Wechselwirkung	38
3.3 Magnetoviskosität	39
3.4 Optische Eigenschaften	41
3.4.1 Poyntingvektor	41
3.4.2 Extinktion	41
3.4.3 Quasistatisches Regime	42
3.4.4 Polarisierbarkeit eines Stabes	43
3.4.5 Unvollständige Ausrichtung der Stäbe bei beliebigen Feldern	46

4 Experimentelle Messmethoden	51
4.1 Elektronenmikroskopie	51
4.1.1 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	51
4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)	53
4.2 Magnetisierungsmessungen mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM)	55
4.3 Statische, magnetfeldabhängige optische Transmissionsmessung	57
4.4 AC Magnetisierungsmessung	59
4.4.1 AC Magnetisierung bei Überlagerung mit einem konstanten DC-Bias-Magnetfeld	64
4.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)	65
4.6 Optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld	76
4.7 Single Particle Tracking (SPT)	80
4.8 Rheometer	87
4.9 Piezo Axial Vibrator System (PAV)	87
5 Ergebnisse und Diskussion	89
5.1 Charakterisierung der Stäbe	89
5.1.1 Strukturelle Charakterisierung	89
5.1.2 Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe	91
5.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten	93
5.2.1 AC Magnetisierungsmessung	93
5.2.2 Dynamische Lichtstreuung	95
5.2.3 Optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld	98
5.2.4 Single Particle Tracking	99
5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion	101
5.3 Viskositätsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten	107
5.4 Magnetoviskoser Effekt	108
6 Zusammenfassung und Ausblick	111
A Single Particle Tracking in einem äußeren Magnetfeld	117
Literaturverzeichnis	123

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung der Prozesse während der Anodisierung von Aluminium mit den verschiedenen Stadien des Porenwachstums	6
2.2	Der Strom als Funktion der Zeit während einer Anodisierung	7
2.3	Hexagonale Anordnung der Porenkanäle	8
2.4	Auswirkungen des Abdünnvorgangs und der darauffolgenden Aufweitung auf die Poren in der Aluminiumoxidmatrix	9
2.5	Strompulse und zugehöriger Spannungsverlauf während der Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten	11
2.6	Schematische Darstellung der Auflösung der Aluminiumoxidmatrix und Anlagerung des Surfactants PVP an die Nickelstäbe	16
3.1	Orientierung eines Moleküls mit Dipolmoment \mathbf{p}_d in einem elektrischen Feld \mathbf{E}	25
3.2	End - Effekt - Korrekturterme für den Rotationsdiffusionskoeffizienten von drei verschiedenen theoretischen Modellen als Funktion des Aspektverhältnisses Θ	31
3.3	Darstellung des Streufeldes und der Magnetisierung eines homogen magnetisierten Balkens	33
3.4	Domänenstruktur in einem ferromagnetischen Eisen - Einkristall	34
3.5	Hysteretischer Verlauf einer Magnetisierungskurve eines Ferromagneten mit den charakteristischen Kenngrößen	34
3.6	Die beiden ausgezeichneten Stabanordnungen auf Grund der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Stäben	38
3.7	Schematische Darstellung zur Beschreibung des magnetoviskosen Effektes	39
3.8	Elektrisches Feld E einer elektromagnetischen Welle in einem Partikel für den allgemeinen Fall und der quasistatischen Näherung	42
3.9	Der zylinderförmige Stab wird zur Berechnung der Polarisierbarkeit mit einem Rotationsellipsoid angenähert	43
3.10	Orientierungsverteilung der Stäbe, die um den Winkel ϑ von der vorgegebenen Feldrichtung abweichen	48
4.1	Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissionselektronenmikroskop	52
4.2	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Nickelanostäbe . .	53
4.3	Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops	54
4.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Nickelanostäbe	55
4.5	Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample Magnetometers	55
4.6	Magnetisierungskurve einer kolloidalen Suspension	56

4.7	Magnetisierungskurve eines Ferrogels	57
4.8	Experimenteller Aufbau zur statischen Messung der magnetfeldabhängigen optischen Transmission	58
4.9	Magnetfeldabhängige Transmissionsmessung an einer kolloidalen Suspension	59
4.10	Schematischer Aufbau eines Extraktionsmagnetometers	60
4.11	AC Magnetisierungsmessung an einer kolloidalen Suspension	63
4.12	Schematischer Aufbau der dynamischen Lichtstreuung	65
4.13	Streugeometrie bei der dynamischen Lichtstreuung	67
4.14	Beschreibung der Rotationsdiffusion eines sphärischen Dipols durch einen Random Walk auf der Oberfläche einer Einheitskugel	71
4.15	Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Goldnanostab Kolloids	73
4.16	Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel gemessen an einem Goldkolloid	74
4.17	Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel an einer kolloidalen Suspension	75
4.18	Experimenteller Aufbau für die optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld	77
4.19	Phasenverschiebung zwischen der transmittierten Intensität und dem rotierenden Magnetfeld	78
4.20	Frequenzabhängigkeit der Phasenverschiebung ϕ für drei verschiedene Feldamplituden $\mu_0 H_0$	79
4.21	Steigungen $\partial\phi/\partial\omega$ als Funktion der inversen Feldamplitude $1/(\mu_0 H_0)$	80
4.22	Schematischer Aufbau des Single Particle Trackings	81
4.23	Aufnahmen der Streulichtkegel einzelner Stäbe zur Auswertung mittels des Single Particle Trackings.	83
4.24	Die in das <i>Labview</i> Programm eingelesene Trajektorie aus Abb. 4.23 (c) eines einzelnen Stabes	84
4.25	Das mittlere Verschiebungsquadrat des Ortes als Funktion der Zeit	84
4.26	Das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion der Zeit, wobei die Stäbe einer gewissen Drift unterliegen	85
4.27	Häufigkeitsverteilung der Translationsdiffusionskoeffizienten, die mittels des Single Particle Trackings bestimmt wurden	86
4.28	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Latex Kugeln von <i>Alfa Aesar</i>	86
4.29	Kegel-Platte Geometrie des Rheometers zur Bestimmung der Scherviskosität der Proben	87
4.30	Schematische Darstellung des Piezo Axial Vibrator Systems	88
5.1	TEM- Aufnahme der Nickelnanostäbe und die dazugehörigen Verteilungen der Stablängen und Durchmesser	90
5.2	REM- Aufnahme der Nickelnanostäbe und die dazugehörigen Verteilungen der Stablängen und Durchmesser	90
5.3	Aus den AC Magnetisierungsmessungen extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$	94
5.4	Relative Verschiebung der charakteristischen Frequenz bei Überlagerung mit einem DC- Bias- Feld an einer kolloidalen Suspension	95

5.5	Aus den DLS Messungen extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$	97
5.6	Aus den DLS Messungen extrahierte Translationsdiffusionskoeffizienten D_T als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{T,Theo}$	98
5.7	Aus den Transmissionsmessungen in einem rotierenden Magnetfeld extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$	99
5.8	Die mit dem SPT bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{T,Theo}$	100
5.9	Vergleich der Rotationsdiffusionskoeffizienten, die aus den AC Magnetisierungsmessungen bestimmt wurden und die, die aus den DLS Messungen extrahiert wurden	102
5.10	Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R , die aus AC Magnetisierungsmessungen, DLS Messungen und AC Transmissionsmessungen extrahiert wurden, als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$	103
5.11	Die mit dem SPT bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,SPT}$ als Funktion der Werte $D_{T,2,DLS}$, die mit der DLS ermittelt wurden . . .	104
5.12	TEM Aufnahmen von Stäben mit fluktuierenden Durchmessern und mit Stacheln und Verzweigungen	105
5.13	Rotationsdiffusionskoeffizient D_R in Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1}	107
5.14	Translationsdiffusionskoeffizient D_T in Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1}	108
5.15	Relative Viskositätsänderung $\eta-\eta_0/\eta_0$ als Funktion des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$ für drei Proben	109
5.16	Relative Viskositätsänderung $\eta-\eta_0/\eta_0$ als Funktion der Frequenz f bei einem konstanten Magnetfeld $\mu_0 H = 45$ mT für drei Proben	109
A.1	Schematischer Aufbau zum Single Particle Tracking in einem äußeren Magnetfeld	117
A.2	Aufnahmen der Streulichtkegel einzelner Stäbe zur Auswertung mittels des Single Particle Trackings, bei denen sich die Probe in einem Magnetfeldgradienten befindet.	119
A.3	Anfangs- und Endpositionen der detektierten Stäbe in einem Magnetfeldgradienten	120
A.4	Die mit dem SPT bestimmte Geschwindigkeit v der Stäbe als Funktion des Magnetfeldgradienten ∇H	120
A.5	Häufigkeitsverteilungen der x - und y - Koordinaten einer Probe im homogenen Magnetfeld	122

Tabellenverzeichnis

4.1	Auflistung der mittels der DLS experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_T und D_R eines Goldnanostab Kolloids, sowie die theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ und $D_{R,Theo}$ für verschiedene hydrodynamische Durchmesser d_{Hyd}	74
5.1	Auflistung von $\langle l_{TEM} \rangle$, $\langle d_{TEM} \rangle$, $\langle l_{REM} \rangle$, $\langle d_{REM} \rangle$, Θ und die dazugehörigen Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,Theo}$ und Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$	91
5.2	Auflistung von m_S , μ und ϕ , die aus den Magnetisierungsmessungen extrahiert wurden, sowie d_{DC} , N_{Tot} , n_A und μ_{DC} , die mit den statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessungen bestimmt wurden	92
5.3	Auflistung der Fitparameter X , β , ω_{CC} , ω_D , die aus den AC Magnetisierungsmessungen extrahiert wurden, sowie die daraus berechneten $D_{R,CC}$ und $D_{R,D}$	94
5.4	Auflistung der Fitparameter X , $D_{T,1}$, $D_{R,1}$, γ , $D_{T,2}$ und $D_{R,2}$ zur Anpassung der DLS Daten	96
5.5	Auflistung der mittels der Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld experimentell bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R	99
5.6	Auflistung der mittels Single Particle Tracking experimentell bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T	100

Kapitel 1

Einleitung

Die Rheologie ist die Wissenschaft, die sich mit der Deformation und den Fließeigenschaften von Materialien beschäftigt [1, 2]. Unter den vielen verschiedenen Materialklassen, die in der Rheologie untersucht werden, liegt ein besonderer Schwerpunkt auf den sogenannten komplexen Fluiden, die sich aus einer flüssigen Matrix und darin befindlichen supramolekularen Strukturen, wie z. B. Polymeren, Tröpfchen oder Partikeln, zusammensetzen [2, 3]. Emulsionen, Suspensionen oder auch Polymerlösungen, die im alltäglichen Leben eine große Rolle spielen, gehören damit zur Klasse der komplexen Fluide. Setzt man diese Fluide einer externen Belastung aus (z. B. einer Scherung), so wird die Deformationsenergie von der Mikrostruktur frequenz- bzw. zeitabhängig sowohl aufgenommen wie auch dissipiert, was bedeutet, dass diese Materialien sowohl einen elastischen wie auch einen viskosen Response auf die Deformation zeigen [1–5]. Ein solches Verhalten wird als Viskoelastizität bezeichnet und kann frequenzabhängig mit konventionellen Rheometern an makroskopischen Proben (einige Milliliter) untersucht werden. Da es aber häufig von Interesse war und zunehmend ist, lokale viskoelastische Eigenschaften zu untersuchen, wie z. B. Inhomogenitäten innerhalb einer Zelle, und/oder die zu untersuchenden Probenmengen oft sehr gering sind [4], hat sich das Feld der Mikrorheologie entwickelt.

Die Mikrorheologie macht es sich zu Nutze, dass die passive sogenannte Brownsche Molekularbewegung oder eine durch äußere Kräfte induzierte aktive Bewegung von wohldefinierten kolloidalen Strukturen in direktem Zusammenhang mit den viskoelastischen Eigenschaften der umgebenden flüssigen Matrix steht [5]. Somit können prinzipiell die rheologischen Charakteristika eines Materials über die in dem Material eingebetteten kolloidalen Strukturen bestimmt werden [2], wobei als kolloidale Strukturen meist sphärische Proben im Submikrometerbereich bis hin zu einigen Mikrometern verwendet werden. Die ersten mikrorheologischen Anwendungen wurden 1922 von Freundlich und Seifriz [6] und Heilbronn [7] vorgestellt. Diese konnten über äußere Magnetfelder mikrometergroße, sphärische Eisenpartikel in ihre Proben einführen, und über die getriebene Bewegung der magnetischen Partikel die rheologischen Eigenschaften ihrer biologischen Proben untersuchen. In weiterführenden Arbeiten gelang es mit dieser Methode die rheologischen Eigenschaften von Cytoplasma und „normalem Schleim“ zu charakterisieren [8, 9].

Mit der Entwicklung hochauflösender, schneller Videomikroskopie und dem wachsenden Interesse an intrinsischen Materialeigenschaften wurde eine Vielzahl an verschiedenen Methoden zur mikrorheologischen Probenuntersuchung vorgestellt. Mason et al.

[5, 10, 11] bestimmten die mittlere quadratische Ortsverschiebung (Mean Square Displacement, MSD) von unmagnetischen sphärischen Kolloiden in konzentrierten Suspensionen, sphärischen Kolloiden in komplexen Polymerlösungen und Tröpfchen in konzentrierten Emulsionen mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung und der diffusen Wellen Spektroskopie [12]. Dabei konnten sie zeigen, dass das gemessene MSD über eine generalisierte Stokes-Einstein Gleichung mit den rheologischen Eigenschaften dieser komplexen Fluide korreliert. Während bei diesen Methoden über ein Partikelensemble in dem gemessenen Probenvolumen gemittelt wird, kann bei der Lasermikroskopie die Bewegung einzelner Partikel verfolgt werden und daraus die rheologischen Parameter der umgebenden Matrix bestimmt werden [13–15]. Mit der Verfügbarkeit von Videomikroskopen und sogenannten „Particle Tracker“ Programmen entwickelte sich das „Single Particle Tracking“, bei dem die Trajektorie der passiven Brownschen Molekularbewegung eines einzelnen Partikels aufgenommen wird, und daraus das MSD bestimmt wird [16]. Mit der Verfolgung einzelner Partikel wurde es auch möglich lokale Inhomogenitäten in einem Material zu detektieren, was mit der konventionellen Rheologie nicht möglich ist [2]. Eine aktive Bewegung der Partikel lässt sich z. B. mit Hilfe optischer Pinzetten realisieren, mit der die Partikel gefangen und transportiert werden können [5, 13, 17–19]. Einen Überblick über die verschiedenen Methoden der Mikrorheologie findet sich in dem Übersichtsartikel von Squires [2].

Eine besondere Klasse an kolloidalen Partikeln in der Mikrorheologie sind die magnetischen Partikel. Dies zeigt sich schon daran, dass, wie oben erwähnt, die ersten mikrorheologischen Experimente über die Manipulation solcher Partikel durch äußere Magnetfelder durchgeführt wurden [6–9]. Hierbei werden meist sphärische magnetische Partikel verwendet, sogenannte magnetische Beads [20–22]. Ändert man nun aber die Form des magnetischen Partikels von sphärisch zu zylinderförmig, weisen diese magnetischen Stäbe eine Vielzahl besonderer physikalischer Eigenschaften auf, die man sich für die Mikrorheologie zu Nutze machen kann.

Nickelnanostäbe, zum Beispiel, sind unterhalb eines kritischen Durchmessers von ≈ 40 nm uniaxiale, ferromagnetische Eindomänenpartikel [23, 24]. Auf Grund ihrer ausgeprägten Formanisotropie ist das totale magnetische Moment des Stabes vorzugsweise parallel zu der langen Stabachse ausgerichtet, was die physikalische Grundlage für magnetische Datenspeicherung ist [25, 26]. Werden kolloidale Suspensionen mit solchen Nanostäben hergestellt, kann das Volumen eines einzelnen Stabs so klein gehalten werden, dass eine Sedimentation oder Koagulation in der flüssigen Matrix verhindert wird, wobei ihre ferromagnetische Natur jedoch erhalten bleibt. Die Ausrichtung des magnetischen Moments von den in der Flüssigkeit suspendierten Stäbe entlang eines externen Magnetfeldes erfolgt über eine Rotation des gesamten Partikels. Die makroskopische Magnetisierung zeigt also trotz der intrinsischen ferromagnetischen Natur des einzelnen Partikels die Feldabhängigkeit eines superparamagnetischen Ensembles. Dieser Ausrichtungsprozess bietet die Möglichkeit, die Orientierungsverteilungsfunktion der Nanostäbe durch äußere Magnetfelder zu manipulieren und zu kontrollieren.

Neben der Magnetisierung existieren auch noch andere physikalische Eigenschaften, die eine signifikante Anisotropie auf Grund der Zylinderform der Stäbe aufweisen. Beispielsweise ist die elektrische Polarisierbarkeit parallel zur langen Stabachse viel größer als in der senkrechten Richtung. In Kombination mit der magnetischen, feldabhängigen Ausrichtung der Stäbe kann dieser Effekt zur feldmodulierten optischen Transmission der kolloidalen Nanostab-Suspensionen verwendet werden [27, 28]. Während das Extinktionsverhältnis und die statische Feldabhängigkeit der optischen

Transmission nur von den Eigenschaften der Nanostäbe allein bestimmt sind, spiegelt die Bewegungsdynamik die hydrodynamischen Eigenschaften der Nanostäbe in der flüssigen Matrix wider. Diese können im Grenzfall eines sehr verdünnten Systems auf den Rotationsreibungskoeffizienten der Nanostäbe zurückgeführt werden. Der Reibungskoeffizient hängt dabei von der Form und Größe der Partikel, sowie von der Viskosität der umgebenden flüssigen Matrix ab. Weiterhin bestimmt der Reibungskoeffizient die Rotationsdiffusion, charakterisiert durch den Rotationsdiffusionskoeffizienten, der Stäbe im thermischen Gleichgewicht. Hier zeigt sich also ein direkter Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der kolloidalen Partikel und den makroskopischen rheologischen Eigenschaften der Flüssigkeit.

Befindet sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht, existieren viele interessante Phänomene, die mit der Rotationsreibung in Zusammenhang stehen. Ein sehr bemerkenswertes Beispiel dafür ist der magnetoviskose Effekt, der bei Ferrofluiden beobachtet werden kann [29–32]. In einem Scherfluss induziert der viskose Strömungswiderstand der umgebenden Flüssigkeit ein mechanisches Drehmoment auf die suspendierten Partikel. Dieses bewirkt eine Rotation der Partikel, deren Kreisfrequenz so lange beschleunigt wird, bis sie mit der lokalen Vortizität des Scherflusses übereinstimmt. Wird nun ein externes Magnetfeld senkrecht zu dem Geschwindigkeitsgradienten des Scherflusses angelegt, verhindert das magnetische Drehmoment, welches auf die ferromagnetischen Partikel ausgeübt wird, eine freie Partikelrotation, was zu einem anhaltenden Reibungsbeitrag führt. Die damit einhergehende zusätzliche Energiedissipation resultiert letztendlich in einer Zunahme der makroskopischen Viskosität des Ferrofluids. Die relative Viskositätsänderung nimmt mit dem Rotationsreibungskoeffizienten der Partikel zu [30, 31] und kann daher für Nanostäbe sehr viel größer angenommen werden als für sphärische Partikel [33].

Die Rotationsreibung solcher magnetischer Nanostäbe kann aber auch für die Mikrorheologie ausgenutzt werden. Sind die Stäbe wohl definiert und ihre Rotationsreibung bekannt, kann man sie zur Viskositätsbestimmung von flüssigen Proben mit winzigen Volumina verwenden [34, 35], was gerade bei biologischen oder toxikologischen Proben, die meist nur in sehr geringen Mengen vorliegen, von großem Nutzen sein kann. Ein weiterer Anwendungsbereich für die Nanostäbe sind flüssige Immunoassays [36–40]. Solche Immunoassays erlauben die spezifische Detektion von adsorbierten Biomolekülen durch den damit verbundenen Anstieg des hydrodynamischen Volumens [41–44].

Diese Beispiele zeigen die enorme potenzielle Bedeutung der hydrodynamischen Eigenschaften solcher Nanostäbe, die durch die Rotationsreibungskoeffizienten beziehungsweise Rotationsdiffusionskoeffizienten charakterisiert und quantifiziert werden können. Gelingt es diese charakteristischen Parameter der Nanostäbe zu bestimmen, können die Stäbe in komplexe Materialien eingebaut werden, um damit die lokalen viskoelastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix zu untersuchen.

Das zentrale Ziel dieser Arbeit besteht darin, magnetische Nickelnanostäbe zu synthetisieren, in Wasser zu suspendieren und hinsichtlich ihrer hydrodynamischen Eigenschaften zu charakterisieren. Es wird ein neues experimentelles Verfahren zur Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe vorgestellt - die optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld - welche explizit die Kombination von Ferromagnetismus und optischer Anisotropie ausnutzt. Dabei wird der Rotationsdiffusionskoeffizient aus der Phasenverschiebung zwischen der periodischen Änderung der Feldrichtung in einem rotierenden Magnetfeld und der daraus resultie-

renden Oszillation in der optischen Transmission bestimmt. Um dieses neue Verfahren zu validieren, wird der Rotationsdiffusionskoeffizient der selben Stäbe zusätzlich mit zwei Standardmethoden bestimmt.

Die *AC Magnetisierungsmessung* ist eine etablierte Methode zur Untersuchung der Brownschen Relaxation suspendierter, magnetischer Partikel, die wiederum in direktem Zusammenhang mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten steht. Diese Messung erfordert ein genügend hohes magnetisches Moment der Proben, was bei den in dieser Arbeit hergestellten kolloidalen Suspensionen mit einem maximalen Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-4} gerade so erreicht werden konnte. Dagegen reicht für die optische Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld ein Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-7} aus. Die *dynamische Lichtstreuung* ist die wahrscheinlich meist verwendete Methode, um das hydrodynamische Volumen von kolloidalen Partikeln zu bestimmen. Dabei wird die thermische Bewegung von Partikeln in Bezug auf ihre Translationsdiffusion und Rotationsdiffusion charakterisiert, wobei letztere auf formanisotrope Partikel beschränkt ist. Allerdings ist die Separation von Translation und Rotation sowohl vom Messaufwand als auch von der Datenanalyse sehr aufwendig. Ein wichtiges Kriterium für die Zuverlässigkeit des Rotationsdiffusionskoeffizienten als charakteristische Größe der Nanostäbe ist die Konsistenz der Ergebnisse, die mit den verschiedenen Methoden ermittelt wurden. Außerdem war eine systematische Untersuchung des Einflusses von Stabdurchmesser und Stablänge auf den Rotationsdiffusionskoeffizienten vorgesehen.

Im Verlauf der Arbeit hat sich jedoch gezeigt, dass bei der Synthese der Nickelnanostäbe Stabdurchmesser und Stablänge nicht unabhängig voneinander kontrolliert werden können, so dass zum Beispiel eine stablängenabhängige Messreihe bei gleichbleibendem Stabdurchmesser nicht in idealer Weise möglich ist. Statt dessen werden die experimentellen Ergebnisse sowohl qualitativ als auch quantitativ mit berechneten Werten der Diffusionskoeffizienten nach einem theoretischen Modell verglichen.

Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen liegt auf den Rotationsdiffusionskoeffizienten der Nanostäbe in kolloidaler Suspension. Da die dynamische Lichtstreuung zusätzlich auch den Translationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe liefert, wird dieser ebenfalls mit einer weiteren Methode, dem oben bereits erwähnten Single Particle Tracking, bestimmt und die Ergebnisse mit denen aus der dynamischen Lichtstreuung verglichen.

Auf Grund der unterschiedlichen physikalischen Messprinzipien der Methoden, die zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten eingesetzt werden, liegt ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit darauf, die Rückführbarkeit der jeweiligen Messgröße auf die zugrunde liegenden physikalischen Phänomene darzustellen. Deshalb werden in Kapitel 4 nicht nur die technischen Details der experimentellen Messmethoden vorgestellt, sondern auch explizit dargelegt, wie die jeweiligen Messgrößen aus den physikalischen Prozessen auf mikroskopischer Skala abgeleitet werden können. Die zentralen Gleichungen, die zur Auswertung der experimentellen Messdaten verwendet werden, sind in dem Ergebniskapitel nochmals aufgeführt, so dass dieses auch unabhängig von dem Methodikkapitel nachvollziehbar ist.

Als Beispiel für eine makroskopische Eigenschaft im Nichtgleichgewicht wird schließlich der magnetoviskose Effekt der kolloidalen Suspensionen aus Nanostäben untersucht.

Kapitel 2

Synthese der kolloidalen Suspensionen

Die Synthese von Nanostäben in kolloidaler Suspension erfolgt in drei Prozessschritten. Als erstes werden nanoporöse Aluminiumoxidschichten mittels eines zweistufigen Anodisierungsverfahren nach Masuda [45, 46] hergestellt. Die dabei entstandenen Poren werden dann mit Nickel aus einem Watts-Bad [47] über eine stromgepulste elektrochemische Abscheidung befüllt [48]. Als letztes werden die Nickelnanostäbe aus der Aluminiumoxidmatrix herausgelöst und nach mehreren Waschschrinen in Wasser dispergiert. Diese drei Prozessschritte werden in den folgenden Kapiteln explizit vorgestellt.

2.1 Herstellung der porösen Aluminiumoxidschichten

Aluminium besitzt eine natürliche Oxidschicht von wenigen Nanometern. Mittels des sogenannten Eloxalverfahrens (**e**lektrolytisch **o**xidiertes **A**luminium), bei dem das Aluminium elektrochemisch oxidiert wird, ist es unter bestimmten Bedingungen möglich, eine poröse Oxidschicht von mehreren Mikrometern Dicke herzustellen.

2.1.1 Anodisierungsprozess

In Abb. 2.1 (a) ist der Prozessablauf während der Anodisierung von Aluminium schematisch dargestellt. Als Elektrolyt werden leitfähige Säuren verwendet, was zur Folge hat, dass nahezu die komplette Spannung an der Oxidschicht abfällt. Dadurch entsteht ein elektrisches Feld, welches es den Ionen ermöglicht durch die Oxidschicht zu diffundieren, so dass die Oxidation nicht zum Erliegen kommt (s. Abb. 2.1).

Die einzelnen chemischen Reaktionen, die bei der Anodisierung stattfinden, werden im Folgenden erläutert.

An der Grenzfläche Elektrolyt - Aluminiumoxid (Al_2O_3) (s. Abb. 2.1 (a)) kommt es zur Aufspaltung von Wassermolekülen:



Auf Grund des elektrischen Feldes (s. Abb. 2.1 (b)) diffundieren die Hydroxid (OH^-)- und Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) durch das Oxid zur Grenzfläche Al_2O_3 - Aluminium (Al),

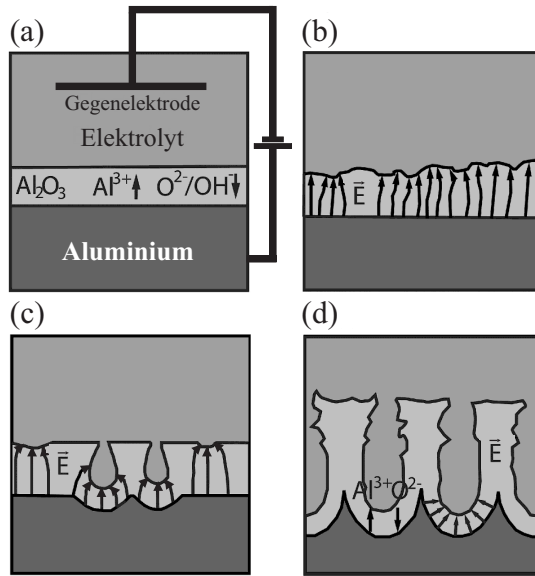


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Prozesse während der Anodisierung von Aluminium (aus [49–51]). (a) Wachstum eines kompakten Barrierenoxids. (b) Entstehung von Inhomogenitäten an der Oberfläche des Barrierenoxids. (c) Bildung einzelner Poren. (d) Stabiles Porenwachstum.

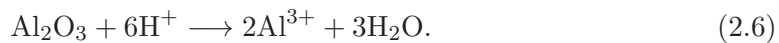
an der sich Al³⁺-Kationen bilden (s. Abb. 2.1 (a)):



Die OH⁻- und O²⁻-Ionen reagieren dort mit den entstandenen Al³⁺-Kationen zu Aluminiumoxid:



Allerdings reagieren nicht alle Al³⁺-Kationen zu Al₂O₃, ein Teil geht in den Elektrolyten über [52]. Werden starke Säuren als Elektrolyt verwendet, kommt es gleichzeitig zur Auflösung des Oxids an der Grenzfläche Elektrolyt-Al₂O₃:



Die bei diesen Reaktionen entstandenen H⁺-Ionen wandern infolge des angelegten Potentials zur Gegenelektrode und reagieren dort zu gasförmigen Wasserstoff:



Aus den obigen chemischen Reaktionen wird ersichtlich, dass das Verhältnis von Oxidbildung (Gleichungen (2.4) bzw. (2.5)) und Oxidauflösung (Gleichung (2.6)) entscheidend für den ablaufenden Prozess ist. Werden Elektrolyte eingesetzt, die die Oxidschicht nicht auflösen (Essig- oder Weinsäure), sinkt das elektrische Feld innerhalb des Oxids mit steigender Oxiddicke, so dass die Diffusion der Ionen bei einer kritischen Oxiddicke stagniert. Hierbei entsteht eine nicht-poröse Oxidschicht, deren Dicke auf ca. 1 μm begrenzt ist [53]. Verwendet man dagegen einen Elektrolyten, der das Oxid stark auflöst, kommt es zur Elektropolitur (s. Kapitel 2.4.1) des Aluminiums [54].

Damit es zu der Bildung einer porösen Oxidschicht kommt, muss ein Elektrolyt gewählt werden, der das Oxid nur mäßig auflöst. Typische Vertreter hierfür sind Schwefel-, Phosphor- oder Oxalsäure [49, 55]. Die Reaktionen zur Oxidbildung (Gleichungen (2.4) bzw. (2.5)) laufen dann stärker ab als die Oxidauflösung (Gleichung (2.6)) und es stellt sich ein stabiles Gleichgewicht zwischen den Reaktionen ein, so dass mehr Oxid gebildet als zersetzt wird. Es entsteht eine poröse Oxidschicht von bis zu $100\ \mu\text{m}$ Dicke.

Das Wachstum der Oxidschicht teilt sich dabei in vier Regime auf, die in Abb. 2.1 schematisch dargestellt sind. Darüberhinaus lassen sich die verschiedenen Regime auch an dem Stromverlauf während des Anodisierungsprozesses verfolgen (s. Abb. 2.2).

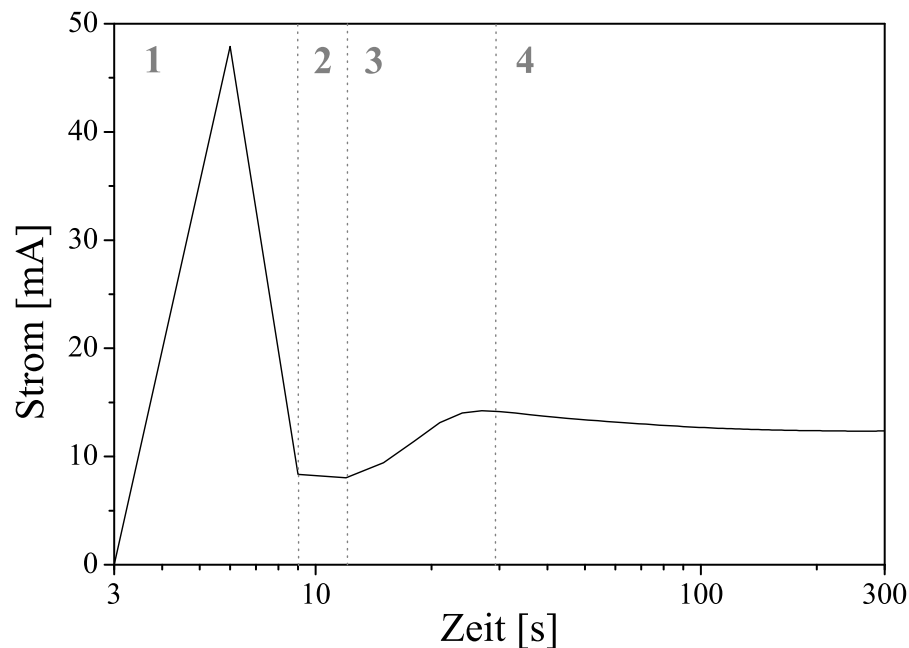


Abbildung 2.2: Der Strom als Funktion der Zeit während einer Anodisierung in Schwefelsäure bei einer Spannung von 15 V (aus [56]). Das Wachstum des porösen Oxids unterteilt sich in 4 verschiedene Regime (s. Text), die durch die vertikalen Linien gekennzeichnet sind.

Beim Start der Anodisierung (Anlegen der Spannung) ist zunächst nur das natürlich gewachsene Aluminiumoxid vorhanden, wodurch der Strom auf Grund des geringen Widerstandes des Oxids zunächst bis auf ein Maximum ansteigt (s. 1. Regime Abb. 2.2). Dann kommt es zur Bildung einer kompakten Oxidschicht, dem sogenannte Barrierenoxid, was zur Folge hat, dass der Strom auf Grund des höheren Widerstandes der Schicht abnimmt (s. 1. Regime Abb. 2.2).

Wegen der Oberflächenrauigkeit des Barrierenoxids kommt es im 2. Regime an Oxidvertiefungen zu einer Bündelung der Feldlinien (Abb. 2.1 (b)). Dies führt bei schwach ätzenden Elektrolyten wie z. B. Schwefelsäure zu einer erhöhten Wasseraufspaltung an diesen Stellen (Reaktionsgleichungen (2.1) und (2.2)), und somit zu einer vermehrten Oxidauflösung (Gleichung (2.6)) [57]. Auf der Oberfläche des Barrierenoxids entstehen unsystematisch Mulden (s. Abb. 2.1 (b)). Während dieses Prozesses bleibt der Strom

weitestgehend konstant bei einem Minimum (2. Regime Abb. 2.2).

An den Böden dieser Mulden bleibt die Fokussierung der Feldlinien erhalten und die Oxidauflösung schreitet weiter fort, d. h. der Widerstand der Oxidschicht nimmt ab, wie an dem Anstieg des Stroms in dem 3. Regime in Abb. 2.2 zu erkennen ist. Es kommt zum Start des Porenwachstums (s. Abb. 2.1 (c)). Ist an den Porenböden genügend Oxid aufgelöst, so dass eine Ionendrift durch das verbleibende Barrierenoxid stattfinden kann, setzt dort parallel zu der Oxidauflösung das Oxidwachstum ein (s. Abb. 2.1 (d)). Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Oxidauflösung und -wachstum ein, die Dicke des Barrierenoxids und somit auch der Strom bleiben weitestgehend konstant (4. Regime Abb. 2.2), und es kommt zu einem stabilen Porenwachstum (Abb. 2.1 (d)).

Bei dem gesamten Prozess der Anodisierung kommt es durch Einlagerung von Sauerstoff bei der Oxidbildung zu einer Volumenzunahme, was mechanische Spannungen in dem Material zur Folge hat. Um diese Spannungen zu minimieren, ordnen sich die Porenböden, die in dem 2. Regime entstehen (s. Abb. 2.1 (b) und (c)), an der Wachstumsfront in einer hexagonalen Struktur an [58], die in Abb. 2.3 schematisch dargestellt ist.

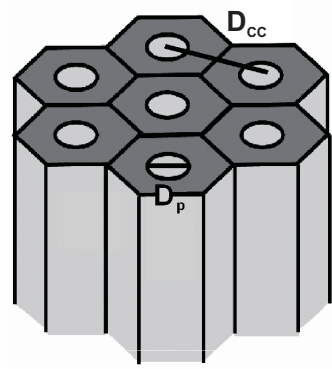


Abbildung 2.3: Hexagonale Anordnung der Porenkanäle beim Oxidwachstum zur Spannungsminimierung im Material (aus [51, 59]). Die zylindrischen Kanäle mit dem Porendurchmesser D_p sind von einer hexagonalen Oxidstruktur ummantelt. Der Abstand zwischen den Mittelpunkten einzelner Poren wird hier als Center - to - Center - Abstand D_{CC} bezeichnet.

Der Center - to - Center - Abstand D_{CC} der entstandenen hexagonalen Struktur (Abb 2.3) lässt sich über den empirischen Zusammenhang [50]

$$D_{CC} = 2.5 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot U_{Ox} \quad (2.8)$$

abschätzen, wobei U_{Ox} die angelegte Anodisierungsspannung ist.

Die Porenkanäle an der Oxidoberfläche sind ungeordnet und inhomogen (s. Abb. 2.1 (d)), während der Ordnungsgrad der hexagonalen Struktur an der Wachstumsfront mit der Anodisierungsdauer zunimmt [59]. Dies hat bei der nachfolgenden Befüllung zur Folge, dass die so entstandenen Stäbe sehr stark von einer perfekten Zylinderform abweichen. Eine Lösung für dieses Problem bietet die zweistufige Anodisierung nach Masuda et al. [45, 46].

Zweistufige Anodisierung

Zunächst wird eine erste Anodisierung des Aluminiums wie oben beschrieben durchgeführt. Dabei entsteht an der Wachstumsfront des Oxids eine hochgeordnete hexagonale Porenstruktur. Das gesamte Aluminiumoxid wird dann chemisch selektiv aufgelöst, wobei auf dem Aluminium ein Abdruck der hochgeordneten Porenstruktur verbleibt. Dieses Aluminium wird anschließend unter den gleichen Bedingungen (Elektrolyt, Temperatur)¹ wie bei der ersten Oxidation zum zweiten Mal anodisiert. Hierbei startet das Porenwachstum nun nicht mehr an zufälligen Vertiefungen im kompakten Aluminiumoxid wie bei der ersten Anodisierung (s. Abb. 2.1 (b)), sondern an den hexagonal geordneten Abdrücken, die die erste Porenstruktur auf dem Aluminium hinterlassen hat. Dies resultiert in einem durchgehend homogenen, hochgeordneten, hexagonalen Porenwachstum.

2.1.2 Abdünnen des Barrierenoxids und Aufweiten der Poren

Ein weiteres Problem bei der Befüllung der porösen Aluminiumtemplate ist die kompakte, elektrisch isolierende Barrierenoxidschicht, die zwischen dem leitenden Aluminium und den Poren gelegen ist (s. Abb. 2.4 (a)).

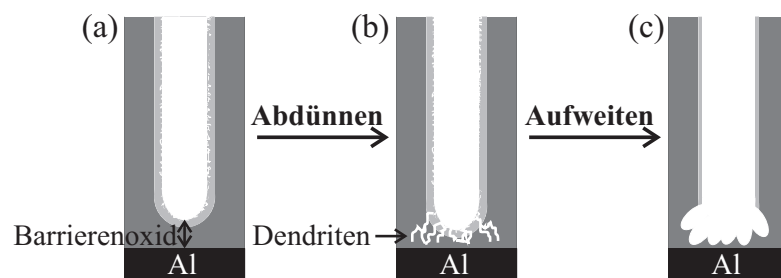


Abbildung 2.4: Auswirkungen des Abdünnvorgangs und der darauffolgenden Aufweitung auf die Poren (weiß) in der Aluminiumoxidmatrix (grau). (a) Gewachsene Pore nach der 2. Anodisierung. Zwischen dem Aluminium und dem Porenboden befindet sich das Barrierenoxid. Die Pore ist von 2 Aluminiumoxidkomponenten umgeben (s. Text). (b) Nach dem Abdünnprozess ist die Barrierenoxiddicke verringert und es haben sich Dendriten gebildet. (c) Das Aufweiten der Poren vergrößert den Porendurchmesser, homogenisiert die Porenwände sowie die Dendriten und verringert die Barrierenoxiddicke weiter.

Das Abscheiden von Metallen kann also nur realisiert werden, wenn eine genügend hohe Spannung angelegt wird, so dass Elektronen das Barrierenoxid durchtunneln können. Dazu ist es von Nöten, die Dicke des Barrierenoxids so gering wie möglich zu halten. Allerdings darf die Barrierenoxidschichtdicke auch nicht zu gering sein, damit die mechanische Integrität der Porenstruktur noch garantiert ist. Um einen möglichst hohen Befüllgrad der Poren zu erreichen, muss das bei der Anodisierung entstandene Barrierenoxid daher noch weiter abgedünnt werden. Nielsch et al. [48] entwickelten dazu einen strombegrenzten Abdünnvorgang. Hierbei wird am Ende der zweiten Anodisierung der Strom sukzessive reduziert. Nach jeder Stromreduzierung wird so lange gewartet, bis die

¹Die Anodisierungsspannung kann zwischen erster und zweiter Anodisierung in gewissem Maße variiert werden (s. Kapitel 2.4.2).

Spannung sich stabilisiert hat, und sich somit ein neues Gleichgewicht zwischen Oxidauflösung und -bildung eingestellt hat. Eine Änderung der Spannung impliziert eine Änderung der Barrierenoxiddicke d_{Ox} , für die der empirische Zusammenhang [50]

$$d_{Ox} = \sigma \cdot U_{Ox} \quad (2.9)$$

gefunden wurde. Dabei ist σ eine Proportionalitätskonstante, die von dem verwendeten Elektrolyten abhängt. Diese sukzessive Reduzierung des Stroms wird solange durchgeführt, bis ein Anodisierungspotential von 6-7 V erreicht ist, was einer Barrierenoxiddicke von weniger als 10 nm entspricht [50]. Die sich bei diesem Abdünnvorgang ständig ändernde Spannung hat eine Modifikation der Porenflächendichte c_P zur Folge, die gegeben ist als [55]

$$c_P \hat{=} \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{D_{CC}^2} \sim \frac{1}{U_{Ox}^2}. \quad (2.10)$$

Deshalb spalten sich die Poren während des Abdünnprozesses an den Porenböden in Sekundärporen, Tertiärporen usw. auf (s. Abb. 2.4 (b)). Die Anzahl dieser sogenannten Dendriten ist abhängig von der Anzahl der Stromreduzierungen [50]. Auch wenn die Dendriten auf die folgende Befüllung der Poren vermutlich einen positiven Effekt haben [50], sind sie bei den Stäben eine unerwünschte Abweichung von der perfekten Zylinderform.

Eine Reduktion der Dendriten konnte durch das schnelle spannungsbegrenzte Abdünnverfahren erreicht werden [27, 60, 61]. Hierbei wird die Anodisierungsspannung nach der zweiten Anodisierung schrittweise bis auf die gewünschte Spannung reduziert, wobei jeder Spannungswert nur sehr kurz gehalten wird. Dadurch ist die Wachstumsdauer der einzelnen Dendriten stark eingeschränkt, und die Dendriten an den abgeschiedenen Nickelstäben deutlich kürzer.

Neben den Dendriten weisen die Poren zusätzlich noch Inhomogenitäten an den Porenwänden auf, die in Abb. 2.4 (a) und (b) ebenfalls angedeutet sind und während des Porenwachstums entstehen. Um diese Inhomogenitäten zu verringern wird der Aufbau der Oxidmatrix näher betrachtet: Diese besteht aus zwei unterschiedlichen Oxidkomponenten. Die erste, äußere Schicht (hellgraue Oxidschicht in Abb. 2.4), die die Pore direkt umgibt, weist Kontaminationen wie Säurebestandteile aus dem Elektrolyten auf. Die zweite, innere Komponente (dunkelgrau in Abb. 2.4) ist dagegen kaum verunreinigt und bildet die Majorität der Oxidmatrix. Diesen Schichtaufbau macht man sich zur Homogenisierung der Porenwände zu Nutze. Wegen der Kontaminationen in der ersten Oxidschicht löst sich diese in einer geeigneten Säure schneller auf als die Hauptkomponente [62], und die Porenwände können geglättet werden (s. Abb. 2.4 (c)). Dieser Prozess führt gleichzeitig zu einer Aufweitung der Poren, d. h. zu einer Vergrößerung des Porendurchmessers. Zusätzlich kommt es hierbei zu einer Homogenisierung der Dendriten und zu einer weiteren Verringerung des Barrierenoxids, wie in Abb. 2.4 (c) dargestellt.

2.2 Gepulste elektrochemische Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten

Selbst durch die im vorherigen Kapitel vorgestellten Methoden zur Verringerung des Barrierenoxids, stellt die Abscheidung von Metallen in die Poren auf die elektrisch isolierende Barrierenoxidschicht eine Herausforderung dar. Oftmals wird dieses Problem

umgangen, indem die poröse Aluminiumoxidschicht von dem Aluminium mittels Quecksilberchlorid abgelöst wird [63–65]. Das kompakte Barrierenoxid wird anschließend chemisch weggeätzt, so dass die Poren von beiden Seiten offen zugänglich sind. Anschließend wird eine leitende Elektrode auf eine Seite der Oxidschicht gesputtert [63–65]. Dies hat den Vorteil, dass Metalle direkt über eine DC-Abscheidung in die Poren auf die elektrisch leitende Elektrode abgeschieden werden können [64–66]. Allerdings ist diese Vorgehensweise sehr aufwendig. Eine Alternative zu der DC-Abscheidung ist das AC-Abschideverfahren, welches 1937 von Caboni vorgestellt wurde [67, 68]. Hierbei ist es erstmals gelungen, Metalle direkt auf das Barrierenoxid poröser Aluminiumoxidschichten abzuscheiden, allerdings mit einem eher niedrigen Füllgrad der Poren. Auf Grundlage dieses Verfahrens wurde die elektrochemische Abscheidung mittels konstanter Strompulse konzipiert [69, 70], die von Nielsch [48, 50] bis zu der hier angewandten Prozedur weiterentwickelt wurde.

Der Aufbau zur stromgepulsten Abscheidung entspricht schematisch dem Aufbau zur Anodisierung, der in Abb. 2.1 (a) dargestellt ist, wobei ein Elektrolyt verwendet wird, der die gewünschten Metallionen enthält. Allerdings wird hier keine konstante Spannung angelegt, sondern es werden Sequenzen aus mehreren Strompulsen angewendet. In Abb. 2.5 ist eine solche Pulssequenz zu sehen.

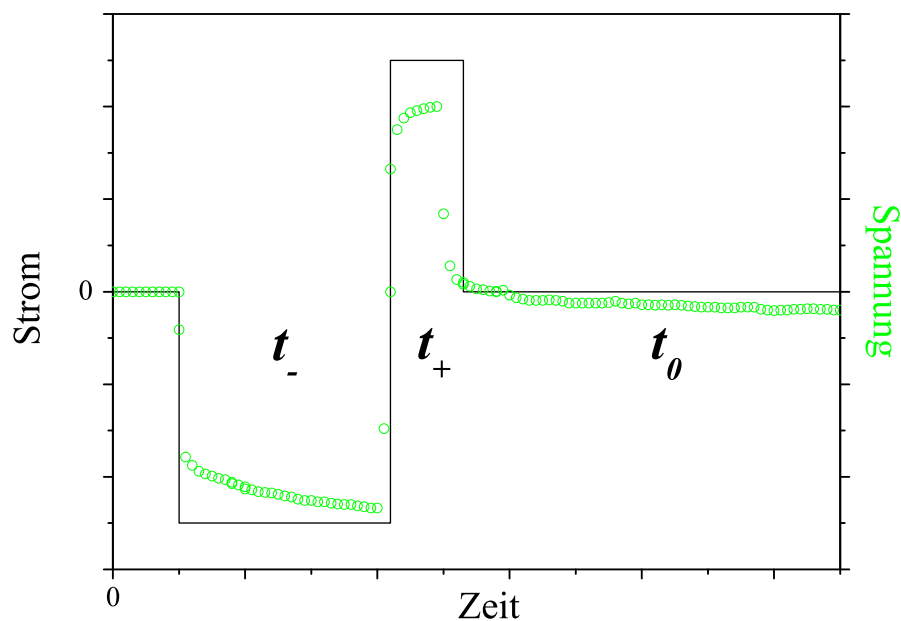


Abbildung 2.5: Strompulse (schwarze Linie) und zugehöriger Spannungsverlauf (grüne Kreise) während der Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten (aus [56]). Eine Pulssequenz besteht aus einem negativen Strompuls für die Dauer t_- , gefolgt von einem positiven Strompuls t_+ und einem sehr langen Ruhepuls t_0 , in dem kein Strom fließt.

Während des ersten negativen Pulses t_- (Potential an dem Aluminiumtemplat negativ gegenüber der Gegenelektrode) wird das Metall an den Porenböden abgeschieden. Betrachtet man den Spannungsverlauf während dieses Pulses in Abb. 2.5 (grüne Kreise bei t_-), kann man einen leichten Anstieg beobachten. Neben dem durch die Abscheidung

verursachten Metallionen - Konzentrationsgradienten in den Poren, lässt sich dies durch das Verhalten des Barrierenoxids während der Abscheidung erklären. Die Anordnung Aluminiumtemplat - Barrierenoxid - Elektrolyt verhält sich dabei wie ein Kondensator, dessen Kapazität während t_- aufgeladen wird.

Der darauffolgende positive Puls t_+ dient zur Entladung der Kapazität des Barrierenoxids und zum Ausgleich von Barrierenoxidinhomogenitäten durch Additive im Elektrolyten. Die Dauer von t_+ muss dabei aber sehr kurz gehalten werden, da es ansonsten zur partiellen Auflösung des abgeschiedenen Metalls kommt und somit zu Unregelmäßigkeiten an den Außenwänden der Metallstäbe [61]. Die anschließende Ruhepause dient zum Ausgleich des Metallionen - Konzentrationsgradienten. In dieser Zeit diffundieren die Metallionen thermisch aktiviert zu den Porenböden und gleichen dort die durch die Abscheidung entstandene Verarmung an Ionen aus. Da dies einige Zeit in Anspruch nimmt, muss der Ruhepuls t_0 lange genug gewählt werden. Bei einem zu kurz eingestellten t_0 , kommt es bei dem nächsten Abscheidepuls t_- schnell zu einer Erschöpfung an Metallionen. Dies hat zur Folge, dass die Abscheidung stagniert und Wasserstoffbildung zur maßgeblichen Reaktion wird, was eine Änderung des pH-Wertes des Elektrolyten nach sich zieht und damit unerwünschte Nebenreaktionen auslöst. Für eine homogene Porenbefüllung ist daher ein konstanter pH-Wert erforderlich. Wird der Ruhepuls zeitlich lange genug gewählt, so sind die Voraussetzungen bei jedem Abscheidepuls gleich, und die Menge an abgeschiedenem Metall, und damit die Länge der Stäbe, kann über die Anzahl der Pulssequenzen gesteuert werden.

2.3 Herauslösen der Stäbe aus der Aluminiumoxidmatrix

Der letzte Prozessschritt zur Herstellung von magnetischen Nanostäben in einer kolloidalen Suspension ist das Herauslösen der Nanostäbe aus der Aluminiumoxidmatrix. Dabei wird das Oxid chemisch aufgelöst, wobei bei der Wahl des Lösungsmittels darauf zu achten ist, dass dieses nur das Oxid und nicht die metallischen Stäbe angreift. Diese Bedingung wird meist von basischen Lösungsmitteln erfüllt. Weiterhin muss verhindert werden, dass die Stäbe beim Herauslösen durch attraktive Van - der - Waals - Wechselwirkungen und magnetischen Dipol - Dipol - Wechselwirkungen agglomerieren. Dies hätte zur Folge, dass die Stabilität der kolloidalen Suspension nicht mehr gewährleistet werden kann, da die Stäbe im Idealfall nur durch thermische Energie in Lösung gehalten werden. Überschreitet die Masse der Stäbe bzw. der Agglomerate jedoch einen kritischen Wert, so fallen diese auf Grund der Gravitationskraft aus. Weiterhin können physikalische Eigenschaften der Kolloide nur theoretisch beschrieben werden, wenn das Kolloid überwiegend monodispers ist, und Form und Masse der zu beschreibenden Teilchen bekannt sind.

Die in dieser Arbeit hergestellten Nickelstäbe sind von einer dünnen Nickeloxidschicht umgeben, welche sowohl in dem basischen Lösungsmittel ($\text{pH} > 10$) wie auch in dem Dispersionsmedium Wasser ($\text{pH} 7$) eine negative Oberflächenladung hat [71]. In Suspension existiert daher eine repulsive Coulomb - Abstoßung zwischen den Stäben. In dem basischen Lösungsmittel zur Auflösung des Aluminiumoxids wird die Abschirmlänge jedoch durch die in Lösung enthaltenden Ionen soweit reduziert, dass die elektrostatische Abstoßung der Stäbe nicht ausreicht, um eine Agglomeration durch die oben genannten Wechselwirkungen zu verhindern. Deshalb wird dem Lösungsmittel ein Surfactant (**Surface Active Agent** $\hat{=}$ oberflächenaktive Substanz) zugegeben [72]. Die Funktionsweise der Surfactant - Moleküle besteht darin, dass sie an der Oberfläche der zu stabilisierenden

Teilchen adsorbieren, und entweder durch ihre Langkettigkeit eine sterische Abstoßung und/oder durch ihre geladenen Enden eine elektrostatische Abstoßung zwischen den Teilchen bewirken. Bei der Wahl des Surfactants ist darauf zu achten, dass dieser eine hohe Affinität zu dem Oberflächenmaterial, an dem er adsorbieren soll, aufweist, dass er resistent gegenüber dem basischen Lösungsmittel ist und eine gute Löslichkeit in diesem besitzt.

Ist die Aluminiumoxidmatrix vollständig aufgelöst, befinden sich die Stäbe in dem basischen Lösungsmittel. Nach mehreren Waschschritten (s. Kapitel 2.4.5) können sie dann in destilliertem Wasser zu einer stabilen kolloidalen Suspension dispergiert werden.

2.4 Experimentelle Umsetzung

2.4.1 Erste Anodisierung

Als Grundlage für die Template werden hochreine Aluminiumbleche (99.999%) der Firma *GoodFellow* verwendet. Die Ausgangsbleche von 1.5 mm Dicke sind 30 x 30 cm² groß und werden auf kleinere Stücke von 7.5 x 9 cm² zugeschnitten. Um einen möglichst hohen Ordnungsgrad der Poren bei der folgenden Anodisierung zu erhalten, müssen die hochreinen Template von sämtlichen Kontaminationen gereinigt werden, und die Oberflächenrauigkeit so gering wie möglich gehalten werden [58, 59, 73]. Deshalb werden die Template zunächst in einem Perchlorsäure-Ethanol-Gemisch (1 : 4 - Volumenverhältnis) elektropoliert. Dabei ist das Aluminiumtemplat wie bei der Anodisierung als Anode geschaltet (s. Abb. 2.1 (a)), als Gegenelektrode dient ein Edelstahlblech. Es wird eine konstante Spannung von 15 V für ca. 40 s angelegt. Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, wird mit dem eingesetzten Perchlorsäure-Ethanol-Gemisch hauptsächlich Oxid aufgelöst und damit können sämtliche Oxidrückstände entfernt werden. Ist die natürlich vorhandene Oxidschicht vollständig entfernt, kommt es zur „Glättung“ der Oberflächenrauigkeit des Aluminiumtemplates, da hier, ähnlich wie bei dem Aluminiumoxid, eine Feldlinienfokussierung an den Spitzen der Aluminiumoberfläche existiert [51].

Nach der Elektropolitur werden die Aluminiumtemplate mit destilliertem Wasser abgespült, mit Aceton gereinigt, um Fettrückstände vollständig zu beseitigen, und dann nochmals mit destilliertem Wasser gespült. Fünf der so vorbehandelten Template werden dann zur Anodisierung eingebaut. Als Gegenelektroden werden sechs hochreine Bleifolien (99.9%) von 8 x 9.5 cm² Fläche der Firma *GoodFellow* verwendet. Der schematische Aufbau zur Anodisierung entspricht dem in Abb. 2.1 (a), wobei zur Anodisierung von fünf Templaten, die Aluminiumbleche abwechselnd mit den Bleifolien angeordnet sind. Diese Anordnung wird in ein 3.5 l fassendes rundes Glasgefäß eingebaut, in dem sich 2 molare Schwefelsäure als Elektrolyt befindet. Um eine konstante Temperatur von $\approx 2^\circ\text{C}$ während dem gesamten Anodisierungsprozess zu gewährleisten, ist dieser Aufbau von einem Umlaufkühlungssystem umgeben. Die Aluminiumtemplate werden parallel als Anode geschaltet, die Bleifolien als Kathode und es wird eine konstante Anodisierungsspannung U_{Ox} von 15 V angelegt. Nach einer Anodisierungsdauer von 24 Stunden hat sich an der Wachstumsfront eine hochgeordnete hexagonale Porenstruktur gebildet (s. Abb. 2.3).

2.4.2 Zweite Anodisierung

Wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, existiert nach der ersten Anodisierung zwar an der Wachstumsfront eine geordnete hexagonale Porenanordnung, an der Oxidoberfläche sind die Poren jedoch ungeordnet, und die Porenkanäle inhomogen (s. Abb. 2.1 (d)). Deshalb wird die bei der ersten Anodisierung entstandene poröse Oxidschicht in einer wässrigen Lösung aus 0.2 molarer Chromsäure und 0.12 molarer Phosphorsäure bei 60 °C komplett aufgelöst. Die Dauer dieses Prozesses entspricht der Anodisierungsdauer von 24 Stunden. Auf dem Aluminiumtemplat verbleiben die Abdrücke der geordneten Porenstruktur und dienen bei der zweiten Anodisierung als Keime für ein durchweg geordnetes Porenwachstum.

Nach der Oxidauflösung werden die Template mit destilliertem Wasser von dem Chromsäure - Phosphorsäure - Gemisch gereinigt und zur Anodisierung in denselben Aufbau wie bei der ersten Anodisierung eingebaut. Je nach gewünschtem Porendurchmesser wird hier entweder mit einer Spannung von $U_I = 14$ V oder $U_{II} = 20$ V anodisiert, woraus sich Porendurchmesser $D_{P,I} = 13$ nm und $D_{P,II} = 19$ nm ergeben. Die Oxidschichtdicke kann über die geflossene Ladungsmenge kontrolliert werden. Bei einer Ladungsmenge von 2 C/cm² entsteht eine Oxidschichtdicke von ≈ 800 nm. Die restlichen Parameter, wie Temperatur und Elektrolyt, entsprechen denen der ersten Anodisierung.

2.4.3 Abdünnen des Barrierenoxids und Aufweiten der Porenkanäle

Zum Abdünnen des Barrierenoxids (s. Kapitel 2.1.2) verbleiben die Aluminiumtemplate in dem Aufbau zur Anodisierung. Direkt nach Abschluss der zweiten Anodisierung wird die Spannung sukzessive von der zuvor angelegten Anodisierungsspannung U_I bzw. U_{II} in 1 V - Schritten auf eine Endspannung von 5 V verringert. Jeder Spannungswert wird dabei für 3 s gehalten. Nach der empirischen Formel (2.9) mit $\sigma \approx 1.3$ nm/V [50] entspricht die Endspannung von 5 V einer Barrierenoxiddicke von $d_{Ox} \approx 6.5$ nm. Das Barrierenoxid ist damit dünn genug um bei der Porenbefüllung von Elektronen durchtunnelt zu werden.

Vor der Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten werden noch die bei der Anodisierung entstandenen Fluktuationen entlang der Porenwände und die bei dem Abdünnvorgang entstandenen Dendriten homogenisiert (s. Kapitel 2.1.2). Dazu werden die Template nach der Barrierenoxidabdünnung für 5-15 min bei Raumtemperatur (≈ 20 °C) in 0.1 molare Phosphorsäure gegeben [74]. Die Phosphorsäure wird während dieser Zeit bei einer konstanten Drehzahl von 200 U/min gerührt, um eventuelle Konzentrationsgradienten auszugleichen. Während dieses Prozesses löst sich die kontaminierte äußere Oxidschicht, die die Poren direkt umgibt, teilweise auf (s. Kapitel 2.1.2). Die Porenwände und die Dendriten werden homogenisiert (s. Abb. 2.4 (c)). Die Porendurchmesser werden dabei, je nach angelegter Spannung bei der zweiten Anodisierung und Dauer des Aufweitprozesses, auf 20-30 nm vergrößert.

2.4.4 Befüllung der porösen Aluminiumoxidschichten

Zur Herstellung magnetischer Nickelnanostäbe werden nun die porösen Aluminiumoxidschichten umgehend nach dem Abdünnprozess mit destilliertem Wasser gereinigt und in eine elektrochemische Zelle zur Befüllung eingebaut, wobei als Gegenelektrode Nickel folie verwendet wird. Werden die Template nach dem Abdünnprozess länger gelagert, trocknen die Poren aus, und eine anschließende Befüllung ist nicht mehr möglich. Als

Elektrolyt wird ein Nickel-Watts-Bad mit einem pH-Wert von 4.5 verwendet [47, 48], welches aus 300 g/l $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45 g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 45 g/l H_3BO_3 zusammengesetzt ist. Dieser Elektrolyt gewährleistet eine genügend hohe Konzentration an Nickelionen, so dass die Abscheidung nicht auf Grund einer Nickelionen-Verarmung zum Erliegen kommt. Die Nickelchloridionen sollen eine verminderte Reaktionsfähigkeit der Elektrodenoberflächen verhindern. Die Borsäure fungiert zum einem als pH-Puffer und zum anderen gleicht sie Inhomogenitäten im Barrierenoxid zu Anfang des Abscheideprozesses aus [75]. Der Elektrolyt wird während der Abscheidung auf einer konstanten Temperatur von 35 °C gehalten und mit ca. 600 U/min gerührt.

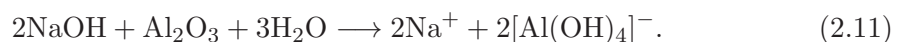
Die Abscheidepulse (s. Kapitel 2.2) werden von einem programmierbaren *Sourcemeater 2601* der Firma *Keithley* generiert. Die Stromdichte beträgt bei allen Pulsen 70 mA/cm². Die Pulsdauern (s. Abb. 2.5) sind dabei abhängig von der Spannung, mit der die Template zum zweiten Mal anodisiert wurden. Bei der Anodisierungsspannung $U_I = 14$ V betragen sie $t_- = 16$ ms, $t_+ = 2$ ms und $t_0 = 0.2$ s. Wurde dagegen bei der Spannung $U_{II} = 20$ V anodisiert, betragen die Pulsdauern $t_- = 8$ ms, $t_+ = 2$ ms und $t_0 = 1$ s. Die Ruhepulse t_0 können auf Grund der geringen Porenängen von ≈ 800 nm noch relativ kurz gehalten werden. Sie geben den Nickelionen genügend Zeit den bei der Abscheidung entstandenen Konzentrationsgradienten auszugleichen, so dass der nächste Abscheidepuls unter den gleichen Bedingungen wie der Vorherige stattfinden kann. Mit 300-1200 Pulssequenzen können Nickelstäbe mit mittleren Stablängen von ≈ 80 -240 nm hergestellt werden, wobei eine Pulssequenz aus dem Abscheidepuls t_- , dem positiven Puls t_+ und dem Ruhepuls t_0 besteht (s. Abb. 2.5).

Die befüllten Template werden mit destilliertem Wasser gereinigt, und können nun einige Zeit gelagert werden, da die Oxidation der Nickelstäbe in der Aluminiumoxidmatrix sehr langsam vonstattengeht.

2.4.5 Herauslösen der Stäbe aus der Aluminiumoxidmatrix und Herstellung der kolloidalen Suspension

Das Herauslösen der Nickelnanostäbe aus der Aluminiumoxidmatrix findet in einer wässrigen Natronlauge statt, da diese die Nickelstäbe nicht angreift. Wie in Kapitel 2.3 erläutert, reicht die elektrostatische Abstoßung zwischen den Stäben nicht aus, um eine Agglomeration während des HerauslöSENS durch attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkungen und magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu verhindern. Deshalb wird der Natronlauge der Surfactant Polyvinylpyrrolidon (PVP) $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$ zugesetzt (s. Abb. 2.6) [76]. Die Pyrrolidongruppe hat eine hohe Polarität, weshalb PVP sowohl in Wasser wie auch in anderen polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich ist [77]. Das langkettige Polymer besitzt eine hohe Affinität zu Nickeloxid, und adsorbiert während der Oxidauflösung mit seinen polaren Kopfgruppen an der Staboberfläche (s. Abb. 2.6). Es werden 200 ml Natronlauge (NaOH) mit pH-Wert 11.5 angesetzt. Dieser werden ≈ 3 g PVP mit einer mittleren Molmasse von 3500 g/mol zugegeben. Die Lösung wird solange gerührt, bis sich das PVP vollständig aufgelöst hat. Dann werden ≈ 50 ml der Lösung in ein schmales Glasgefäß gefüllt, in dem sich ein befülltes Aluminiumoxidtemplat befindet. Zur Herstellung einer kolloidalen Suspension werden die befüllten Aluminiumoxidtemplate einzeln nacheinander aufgelöst.

Im Verlauf des Auflöseprozesses bilden sich Aluminate, die in die Lösung übergehen:



Wie an dieser Reaktionsgleichung zu erkennen ist, wird während der Oxidauflösung Natriumhydroxid verbraucht. Um eine Stagnation des Ätzprozesses zu vermeiden, wird deshalb in regelmäßigen Abständen der pH-Wert der Lösung überprüft, und gegebenenfalls Natronlauge hinzugegeben, bis wieder ein pH-Wert von 11.5 erreicht ist. Auch bei diesem Ätzprozess macht man sich den Aufbau der Oxidschicht zu Nutze (s. Kapitel 2.1.2): Durch die Kontaminationen in der Oxidschicht, die die Stäbe direkt umgibt, löst sich diese in der Natronlauge schneller auf, als das reine Aluminiumoxid. Dadurch haben die Surfactant-Moleküle die Möglichkeit in diesen Freiraum zu diffundieren, und sich um einen kompletten Nickelstab anzulagern, während sich dieser noch in der Oxidmatrix befindet. Dies ist in Abb. 2.6 schematisch dargestellt. Damit dies geschieht ist die Kontrolle des pH-Wertes von äußerster Wichtigkeit. Ist dieser gerade am Anfang des Auflösungsprozesses zu hoch gewählt, geht der Ätzprozess sehr schnell vonstatten, und dem Surfactant bleibt nicht genügend Zeit an der kompletten Staboberfläche zu adsorbieren bevor der Stab in Lösung geht. Kommen sich die Stäbe ohne eine Surfactant-Schutzschicht in Lösung zu nahe, agglomerieren sie auf Grund der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkungen und der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und können in der Regel nicht mehr redispersiert werden.

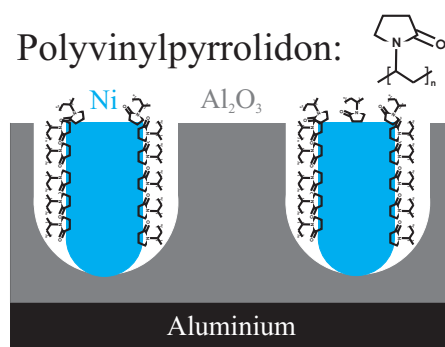


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Auflösung der Aluminiumoxidmatrix und Anlagerung des Surfactants Polyvinylpyrrolidon (PVP) an die Nickelstäbe.

Nach 3-4 Stunden ist die komplette Aluminiumoxidschicht aufgelöst, und die Stäbe, umgeben von der Surfactanthülle, befinden sich in der Natriumhydroxidlösung. Das Aluminiumtemplat wird aus dem Glasbehälter entfernt. Die NaOH-Stäbe-Suspension wird dann für ≈ 10 min einer Ultraschallbehandlung unterzogen, durch die die Stäbe in der gesamten Lösung homogen dispergiert werden. Um die Stäbe nun von der Natronlauge und den darin enthaltenen Verunreinigungen, wie z.B. Aluminate oder überschüssige Surfactant-Moleküle, zu separieren, werden verschiedene Waschstufen vorgenommen.

Zunächst wird die gesamte Lösung nach der Ultraschallbehandlung auf zwei Zentrifugenröhrchen verteilt und für 5 min bei $15560 g$ zentrifugiert ($g = 9.81 \text{ m/s}^2 \hat{=} \text{ Erdbeschleunigung}$). Dabei setzen sich alle Feststoffe an den Böden der Zentrifugenröhrchen ab, so dass die überschüssige Flüssigkeit entfernt werden kann. Der Rest der anfänglichen Natronlauge wird auf einen pH-Wert von 12 erhöht. Von dieser Lösung wird gerade soviel in die Zentrifugenröhrchen gegeben, dass die abgesetzten Stäbe bedeckt sind. Im Ultraschallbad werden die Stäbe nun wieder in der Natronlauge dispergiert, und für ≈ 10 min stehen gelassen. Dies dient dazu eventuelle Rückstände an

Aluminiumoxid komplett aufzulösen. Nach einer weiteren kurzen Ultraschallbehandlung werden die Lösungen aus den zwei Zentrifugenröhrchen in eins zusammengegeben und wiederum für 5 min bei 15560 g zentrifugiert. Der Überschuss wird auch hier entfernt. Die Stäbe werden dann in bidestillierten Wasser mittels Ultraschall (5-10 min) dispergiert und anschließend wieder für nun 20 min bei 15560 g zentrifugiert. Hierbei werden NaOH-Rückstände, sowie überschüssiger Surfactant von den Stäben abgesondert. Die Dispersion in bidestilliertem Wasser und anschließendem Zentrifugieren wird 2-3 mal wiederholt, wobei sich die Reinheit der Lösung und damit auch der Dispersionsgrad der Stäbe mit jedem Waschschrift erhöht. Daher muss die Dauer des Zentrifugierens auch mit jedem weiteren Waschschrift erhöht werden, bis auf ≈ 40 min bei der letzten Zentrifugation. Der verbleibende Bodensatz wird dann in 1.5 ml bidestilliertem Wasser dispergiert und in eine Polystyrolküvette der Grundfläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$ gegeben. Die Küvette wird über Nacht einem magnetischen Feldgradienten von $\approx 60 \text{ mT/cm}$ ausgesetzt. Jegliches magnetisches Material sammelt sich so an der Innenwand der Küvette, und die restliche Lösung samt unmagnetischer Verunreinigungen wie z. B. den Aluminaten kann mit Hilfe einer Pipette abgezogen werden. Das gesammelte magnetische Material wird nun wiederum in 20 ml bidestilliertem Wasser dispergiert und für 2-3 Stunden bei 200 g zentrifugiert. Während dieser „langsamen Zentrifugation“ setzen sich größere Stabagglomerate, die während des Herauslösens nicht vollständig zu vermeiden sind, sowie restliche Aluminate, die durch den Magnetfeldgradienten nicht von den Stäben getrennt werden konnten, ab. Einzelne Stäbe, sowie kleinere Agglomerate bleiben dagegen in der Lösung dispergiert. Diese wird anschließend von dem Bodensatz abgezogen und nochmals einem schnellen Zentrifugenschritt bei 15560 g für eine Stunde unterzogen. Die verbleibenden Stäbe werden abschließend in $400 \mu\text{l}$ bidestilliertem Wasser dispergiert.

Aus einem befüllten Aluminiumoxidtemplat von $\approx 90 \text{ cm}^2$ Fläche (es werden beide Seiten des Templates anodisiert und befüllt), kann so $400 \mu\text{l}$ einer stabilen kolloidalen Suspension mit Nickelnanostäben als magnetischer Phase hergestellt werden, wobei der Volumenanteil an magnetischer Phase bei $\approx 10^{-4}$ liegt. In diesen kolloidalen Suspensionen ist sowohl die sterische als auch die elektrostatische Stabilisierung erforderlich. Die sterische Repulsion, die durch die PVP Schicht erzeugt wird, verhindert, dass die Stäbe insbesondere während der Waschschriffe Van-der-Waals-gebundene Agglomerate bilden. Die attraktive langreichweitige dipolare Wechselwirkung zwischen den magnetischen Partikeln hingegen kann nur durch eine langreichweitige elektrostatische Repulsion verhindert werden. Diese konnte bei einem pH-Wert von ≈ 7 und einer möglichst geringen Salzkonzentration (um eine große Debye Abschirmlänge zu garantieren) erreicht werden.

Um später viskositätsabhängige Messungen an den Fluiden durchzuführen, wurde der Ausgangssuspension verschiedene Anteile an Glycerin zugegeben, was eine Viskositätserhöhung zur Folge hat.

Zum Nachweis der ferromagnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe wurden die kolloidalen Suspensionen zu einem so genannten Ferrogel weiterverarbeitet. In diesem sind die Stäbe fest in einer elastischen Hydrogelmatrix eingebunden. Zur Herstellung des Hydrogels wird Gelatine der Firma *Sigma Aldrich* vom *Typ A* in bidestilliertem Wasser bei Raumtemperatur für eine Stunde quellen lassen. Der Anteil an Gelatine beträgt dabei 10 wt%. Anschließend wird das elastische Gel für 3 Stunden auf 60°C erhitzt, wodurch es wieder verflüssigt wird. Ein Volumen von $200 \mu\text{l}$ dieses Gelatine-Sols wird dann mit $200 \mu\text{l}$ der kolloidalen Suspension für 3 Minuten bei 60°C unter Ultraschallbehandlung vermischt. Während des darauffolgenden Abkühlens auf

Raumtemperatur findet der Übergang vom Sol zum Gel statt. Weitere Informationen zu solchen Ferrogelen finden sich in [78].

Das zur Probenherstellung verwendete Aluminiumtemplat wird nach der Auflösung des Aluminiumoxids in 2 molarer Natronlauge unter Ultraschallbehandlung für ≈ 1 min von sämtlichen Rückständen gereinigt, und kann nach einer Elektropolitur (s. Kapitel 2.4.1) wieder erneut anodisiert werden.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

Ziel dieser Arbeit war es, die hydrodynamischen Eigenschaften magnetischer Nickelnanostäbe in kolloidalen Suspensionen zu untersuchen. Einen direkten Zugang zu diesen Eigenschaften bieten die Diffusionskoeffizienten der Stäbe. Deshalb wird zunächst in dem folgenden Kapitel allgemein das Diffusionsverhalten von suspendierten Partikeln vorgestellt und erweiternd theoretische Modelle zur Beschreibung von stabförmigen Partikeln eingeführt. Als nächstes werden die magnetischen Eigenschaften der Stäbe besprochen. Die Wechselwirkung der kolloidalen Suspension mit einem Magnetfeld wird dann in dem Kapitel über den magnetoviskosen Effekt beschrieben. Da die Diffusionskoeffizienten experimentell nicht nur über die magnetischen Eigenschaften der Stäbe bestimmt werden, sondern auch über ihre optischen Eigenschaften, werden in dem letzten Kapitel die theoretischen Grundlagen bezüglich Extinktion, Absorption und Streuung erläutert.

3.1 Brownsche Molekularbewegung

Der Botaniker Robert Brown beobachtete erstmals 1827 unter dem Mikroskop eine Zitterbewegung von Blütenpollen, die in Wasser suspendiert waren [79]. Die physikalische Erklärung für dieses Phänomen lieferte Albert Einstein 1905 [80]: Die von Brown beobachtete Zitterbewegung rührt von einer thermischen Kollision der suspendierten Partikel mit den Lösungsmittelmolekülen her. Innerhalb einer kurzen Zeitperiode kollidieren also eine zufällige Anzahl von Lösungsmittelmolekülen mit den suspendierten Partikeln, wobei die Stärke, sowie die Richtung des Aufpralls ebenfalls zufällig sind. Damit kann der Aufenthaltsort und die Geschwindigkeit eines einzelnen Partikels zu einer bestimmten Zeit nicht exakt bestimmt werden.

Die sogenannte Brownsche Bewegung ist allerdings nur relevant für Partikel, deren Abmessungen eine kritische Größe von $\approx 10 \mu\text{m}$ nicht überschreitet, so dass die thermische Bewegung der Partikel die Gravitation überwiegt, und ein Gleichgewicht erreicht wird. Weiterhin müssen die suspendierten Partikel mindestens in einer Dimension größer sein als die Lösungsmittelmoleküle ($\gtrsim 1 \text{ nm}$). Außerdem kann die diffuse Dynamik der Partikel nur auf einer Zeitskala beobachtet werden, die groß genug ist, dass hinreichend viele Kollisionen stattfinden können ($t \gtrsim 10^{-7} \text{ s}$) [81]. Unterhalb dieser Zeitskala führen die Lösungsmittelmoleküle rein ballistische Bewegungen aus [82].

Wie oben schon erwähnt, ist es auf Grund der stochastischen Bewegung der kolloidalen Partikel nicht möglich, exakte Aussagen über deren Aufenthaltsort und Geschwindigkeit zu einer bestimmten Zeit t zu treffen. Allerdings ist es unter bestimmten Annahmen

möglich Wahrscheinlichkeitsverteilungen für Ort und Geschwindigkeit der kolloidalen Partikel anzugeben.

Eine der ersten Beschreibungen einer eindimensionalen translatorischen Brownschen Bewegung eines kugelförmigen Partikels stammt von Albert Einstein [80]. Darin konnte er unter anderem die mittlere quadratische Ortsverschiebung $\langle x^2(t) \rangle$ der Kugel bestimmen, sowie den direkten Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D und dem Reibungskoeffizienten ξ der Kugel nachweisen.

Dieser Zusammenhang lässt sich aus den makroskopischen Gesetzen der Diffusion herleiten, da die Thermodynamik prinzipiell keinen Unterschied zwischen gelösten Molekülen und suspendierten Partikeln macht. Nach dem ersten Fickschen Gesetz entsteht bei der eindimensionalen Diffusion einer Konzentration $c(x, t)$ am Ort x zur Zeit t durch den Konzentrationsgradienten ein Fluss

$$j(x, t) = -D \frac{dc(x, t)}{dx}, \quad (3.1)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten D . Die Ursache für den durch den Konzentrationsgradienten verursachten Fluss $j(x, t)$ liegt in der zufälligen Bewegung der Partikel. Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung für die Konzentration

$$\frac{dc(x, t)}{dt} = -\frac{dj(x, t)}{dx}, \quad (3.2)$$

ergibt sich aus Gleichung (3.1) das zweite Ficksche Gesetz

$$\frac{dc(x, t)}{dt} = D \frac{d^2c(x, t)}{dx^2}. \quad (3.3)$$

Diese Gleichung wird als Diffusionsgleichung bezeichnet und gilt für den Fall, dass sich die Partikel im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, so dass deren mittlere Geschwindigkeit $\langle v(t) \rangle$ und mittlere Ortskoordinate $\langle x(t) \rangle$ verschwinden.

Dies ändert sich, sobald von außen eine Kraft F auf das System wirkt. Befindet sich das System in einem Potential $U(x)$, gilt für die daraus resultierende Geschwindigkeitsänderung der Partikel für kleine Kräfte

$$v(x) = \frac{F(x)}{\xi} = -\frac{1}{\xi} \frac{dU(x)}{dx}, \quad (3.4)$$

mit dem Reibungskoeffizienten ξ als Proportionalitätsfaktor. Dies hat eine Drift der Konzentration $c(x, t) \cdot v(x, t)$ zur Folge, und der resultierende Gesamtfluss ergibt sich mit (3.1) und (3.4) zu

$$j(x, t) = -D \frac{dc(x, t)}{dx} - c(x, t) \frac{1}{\xi} \frac{dU(x)}{dx}. \quad (3.5)$$

Befindet sich das System nun im stationären Zustand, so sind die Partikel in der Konzentration Boltzmann-verteilt und für die Partikelverteilung c_0 gilt:

$$c_0 \sim e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}, \quad (3.6)$$

mit der Boltzmannkonstante $k_B \cong 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ und der Temperatur T . Weiterhin verschwindet im stationären Zustand der Fluss $j(x, t)$ und Gleichung (3.5) reduziert sich

zu

$$\begin{aligned} 0 &= -D \frac{dc_0}{dx} - \frac{c_0}{\xi} \frac{dU(x)}{dx} \\ \Leftrightarrow -D \frac{dc_0}{dx} &= \frac{c_0}{\xi} \frac{dU(x)}{dx}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Aus Gleichung (3.6) ergibt sich die örtliche Ableitung dc_0/dx gerade als

$$\frac{dc_0}{dx} \sim -\frac{1}{k_B T} \frac{dU(x)}{dx} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} = -\frac{1}{k_B T} \frac{dU(x)}{dx} c_0. \quad (3.8)$$

Damit lässt sich Gleichung (3.7) umschreiben in

$$D \frac{c_0}{k_B T} \frac{dU(x)}{dx} = \frac{c_0}{\xi} \frac{dU(x)}{dx}, \quad (3.9)$$

woraus die Einstein - Relation [80]

$$D = \frac{k_B T}{\xi}, \quad (3.10)$$

folgt.

Einsteins Arbeit [80] zur Bestimmung der mittleren quadratischen Ortsverschiebung $\langle x^2(t) \rangle$ einer Kugel, die eine translatorische Brownsche Bewegung ausführt, folgten verallgemeinerte mathematische Beschreibungen dieser Bewegungen, wie zum Beispiel mit der Langevingleichung oder der Fokker - Planck - Gleichung. Im Folgenden werden nun die charakteristischen Größen der Brownschen Bewegung aus der Langevingleichung hergeleitet, wobei hier angemerkt sei, dass die Herleitung aus der Fokker - Planck - Gleichung äquivalente Ergebnisse liefert.

3.1.1 Langevingleichung

Es wird davon ausgegangen, dass die stochastischen Bewegungen in die drei Raumrichtungen unkorreliert sind, so dass es genügt, die Bewegung im Folgenden nur in einer Dimension zu beschreiben.

Das zweite Newtonsche Gesetz liefert für die eindimensionale Bewegungsgleichung des Brownschen Partikels

$$F = F_{St} - F_R, \quad (3.11)$$

wobei mit F_{St} die stochastische Kraft bezeichnet wird, welche durch die Impulsänderung bei den zufälligen Stößen der Lösungsmittelmoleküle mit den Brownschen Partikeln übertragen wird, und F_R die Reibungskraft ist, die direkt proportional zu der Geschwindigkeit der suspendierten Partikel angenommen wird. Damit kann Gleichung (3.11) umgeschrieben werden zur Langevingleichung

$$m \frac{dv(t)}{dt} = F_{St}(t) - \xi_T v(t). \quad (3.12)$$

Hierbei ist $v(t)$ die Geschwindigkeit der Partikel, ξ_T der Translationsreibungskoeffizient und m die Masse der suspendierten Partikel. Die stochastische Kraft $F_{St}(t)$, die die suspendierten Partikel zufällig beschleunigt und abbremst ist noch unbekannt. Im zeitlichen

Mittel muss diese jedoch Null sein, da das Partikel im Mittel genauso oft und genauso stark beschleunigt wie abgebremst wird:

$$\langle F_{St}(t) \rangle = 0. \quad (3.13)$$

Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass die stochastischen Kräfte zu verschiedenen Zeiten unkorreliert sind. Mit Hilfe der Delta-Funktion δ ergibt sich dann die Korrelation der fluktuierenden Kraft [83]:

$$\langle F_{St}(t)F_{St}(t') \rangle = 2\xi_T k_B T \delta(t - t'). \quad (3.14)$$

Die Stärke der fluktuierenden Kraft $2\xi_T k_B T$ kann aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem abgeleitet werden [84]. Da der Aufenthaltsort $x(t)$ und die Geschwindigkeit $v(t)$ zu einer bestimmten Zeit t auf Grund der stochastischen Kraft $F_{St}(t)$ ebenfalls stochastische Variablen sind, ist es sinnvoll Mittelwerte von $x(t)$ und $v(t)$ zu bestimmen. Nach dem zentralen Grenzwertsatz ist eine physikalische Größe nämlich vollständig durch Mittelwert und Varianz bestimmt, falls sich der Mittelwert aus der Summe von Zufallsvariablen ergibt, die unabhängig voneinander sind, aber dieselbe Verteilung (Gaußverteilung) aufweisen [85]. Sowohl für den Ort wie auch für die Geschwindigkeit treffen diese Bedingungen zu, so dass im Folgenden nun die Mittelwerte und Varianzen für $x(t)$ und $v(t)$ bestimmt werden.

Durch Integration der Langevingleichung (3.12) folgt für die Geschwindigkeit:

$$v(t) = v(0)e^{-\frac{\xi_T}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' F_{St}(t') e^{-\frac{\xi_T}{m}(t-t')}. \quad (3.15)$$

Mittelt man die Geschwindigkeit unter Berücksichtigung der Bedingung (3.13) für die stochastische Kraft, ergibt sich

$$\langle v(t) \rangle = v(0)e^{-\frac{\xi_T}{m}t}. \quad (3.16)$$

Allerdings kann nicht angenommen werden, dass die Anfangsgeschwindigkeiten $v(0)$ immer den selben Wert besitzen. Wahrscheinlicher ist die Annahme einer Maxwellverteilung der Anfangsgeschwindigkeiten:

$$p(v(0)) \sim e^{-\frac{mv^2(0)}{2k_B T}}. \quad (3.17)$$

Berücksichtigt man dies bei der Berechnung der mittleren Geschwindigkeit, so ergibt sich

$$\langle v(t) \rangle = 0. \quad (3.18)$$

Im Folgenden wird nun zunächst die Korrelation der Geschwindigkeit bei verschiedenen Zeiten bestimmt. Diese ergibt sich mit der Bedingung (3.13) als

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= v^2(0)e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_1+t_2)} \\ &+ \frac{1}{m^2} \int_0^{t_1} d\tau \int_0^{t_2} d\tau' e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_2-\tau+t_1-\tau')} \langle F_{St}(\tau)F_{St}(\tau') \rangle. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Mit der Bedingung (3.14) für die stochastische Kraft F_{St} , lässt sich Gleichung (3.19) umschreiben in

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= v^2(0)e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_1+t_2)} \\ &+ \frac{2k_B T \xi_T}{m^2} e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_1+t_2)} \int_0^{t_1} d\tau \int_0^{t_2} d\tau' e^{-\frac{\xi_T}{m}(\tau+\tau')} \delta(\tau - \tau'), \end{aligned} \quad (3.20)$$

und unter der Annahme, dass $t_2 \geq t_1$ ergibt sich

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = (v^2(0) - \frac{k_B T}{m})e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_1+t_2)} + \frac{k_B T}{m}e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_2-t_1)}. \quad (3.21)$$

Berücksichtigt man nun noch die Mittelung über die Anfangsgeschwindigkeiten $v(0)$, die Maxwell-verteilt sind (siehe Gleichung (3.17)), ergibt sich die Korrelationsfunktion zu

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{k_B T}{m}e^{-\frac{\xi_T}{m}(t_2-t_1)}. \quad (3.22)$$

Die Geschwindigkeitsvarianz für $t_1 = t_2 = t$ ist damit

$$\langle v^2(t) \rangle = \frac{k_B T}{m}. \quad (3.23)$$

Die Ortsverschiebung Δx kann nun aus der Geschwindigkeit $v(t)$ hergeleitet werden:

$$\Delta x = x(t) - x(0) = \int_0^t d\tau v(\tau). \quad (3.24)$$

Da der Mittelwert der Geschwindigkeit $\langle v(t) \rangle$ nach Gleichung (3.18) gleich Null ist, ergibt sich für den Mittelwert des Ortes ebenfalls

$$\langle x(t) \rangle = 0. \quad (3.25)$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle x^2(t) \rangle$ lässt sich mit Gleichung (3.24) schreiben als

$$\langle x^2(t) \rangle = \int_0^t d\tau \int_0^t d\tau' \langle v(\tau)v(\tau') \rangle. \quad (3.26)$$

Einsetzen der Korrelationsfunktion (3.22) und Substitution von $u = \tau - \tau'$ führt zu

$$\langle x^2(t) \rangle = 2t \int_0^t du \left(1 - \frac{u}{t}\right) \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{\xi_T}{m}u}. \quad (3.27)$$

Für sehr große Zeiten $t \rightarrow \infty$ reduziert sich die mittlere quadratische Ortsverschiebung zu

$$\langle x^2(t) \rangle = 2 \frac{k_B T}{\xi_T} t, \quad (3.28)$$

was mit der Einstein-Relation (3.10) geschrieben werden kann als

$$\langle x^2(t) \rangle = 2D_T t, \quad (3.29)$$

mit dem Translationsdiffusionskoeffizienten D_T .

Damit sind der Mittelwert $\langle x(t) \rangle$ und die Varianz $\langle x^2(t) \rangle$ bekannt, so dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort berechnet werden kann. Allgemein gilt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung einer stochastischen, Gauß-verteiltern Variablen X

$$p(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle X^2 \rangle}} e^{-\frac{(X-\langle X \rangle)^2}{2\langle X^2 \rangle}}. \quad (3.30)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Ort ergibt sich demnach mit (3.25) und (3.29) zu

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_T t}} e^{-\frac{x^2}{4D_T t}}. \quad (3.31)$$

Es sei hier angemerkt, dass sich bei der Betrachtung einer Bewegung in mehreren Dimensionen (s. Kap. 4.7) die Ortsvarianz als Summe der Einzelkomponenten ergibt, wobei auf Grund der Unabhängigkeit der stochastischen Bewegung in die drei Raumrichtungen gilt:

$$\langle x^2(t) \rangle = \langle y^2(t) \rangle = \langle z^2(t) \rangle = 2D_T t. \quad (3.32)$$

Damit ist die mittlere quadratische Ortsverschiebung einer zweidimensionalen Bewegung mit $r^2 = x^2 + y^2$ gegeben als

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle + \langle y^2(t) \rangle = 4D_T t, \quad (3.33)$$

und für eine dreidimensionale Bewegung mit $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$ ergibt sich

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle x^2(t) \rangle + \langle y^2(t) \rangle + \langle z^2(t) \rangle = 6D_T t. \quad (3.34)$$

3.1.2 Rotationsrelaxation nach Debye

Neben der oben vorgestellten rein translatorischen Bewegung der Partikel, kommt es bei der Kollision der Partikel mit Lösungsmittelmolekülen zusätzlich zu einer Rotationsbewegung der Partikel. Das einfachste Modell zur Beschreibung der Rotationsdiffusion stammt von Debye [86], der die Orientierungsrelaxation von Dielektrika untersuchte. Die grundlegende Idee von Debye bestand darin, dass ein Dielektrikum nicht nur elektrisch gebundene Elektronen enthält, sondern kugelförmige Moleküle mit Dipolen im Kugelmittelpunkt, die ein permanentes elektrisches Moment besitzen. Diese Moleküle bezeichnete er als polare Moleküle [86, 87]. In seiner Theorie vernachlässigte er langreichweitige Wechselwirkungen, wie z. B. die Dipol-Dipol-Wechselwirkung, und kam damit zu dem Schluss, dass sich alle Moleküle, die in dem Dielektrikum enthalten sind, im Mittel gleich verhalten und unabhängig voneinander diffundieren, und das Verhalten des Ensembles deshalb aus den Eigenschaften eines einzigen Moleküls abgeleitet werden kann. Im Folgenden wird die Debye Theorie basierend auf dem Buch von McConnell (Kapitel 1) [87] näher erläutert.

Zunächst wird eine Einheitskugel betrachtet, in der sich viele polare Moleküle befinden. Diese Einheitskugel befindet sich im Ursprung eines Koordinatensystems, und wird einem zeitlich veränderlichen elektrischen Feld \mathbf{E} ausgesetzt, das in eine feste Richtung zeigt. Wie in Abb. 3.1 dargestellt, kann die Orientierung des Dipolvektors \mathbf{p}_d , der in dem dreidimensionalen Raum frei rotieren kann, mit den Polarwinkeln θ ($\theta \in [0, \pi]$) und ϕ ($\phi \in [0, 2\pi]$) spezifiziert werden.

Wie oben erwähnt, werden die in der Kugel enthaltenen Moleküle als Ensemble betrachtet. Wird nun eine Ensemblemittelung über alle in der Kugel enthaltenen Moleküle durchgeführt, so gibt $w d\Omega$, mit der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion w , den Anteil der Moleküle an, deren Dipolvektor \mathbf{p}_d zur Zeit t in das feste Raumwinkelement $d\Omega$ zeigt, wobei

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi, \quad (3.35)$$

ist, mit θ dem Winkel zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und dem Dipolvektor \mathbf{p}_d (s. Abb. 3.1). Das Ziel besteht darin, einen Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion w herzuleiten.

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion w ist aus Symmetriegründen axialsymmetrisch zur Feldrichtung, so dass w eine Funktion ist, die nur von der Zeit t und dem Winkel θ abhängt. Weiterhin kann mit der Integration über $d\phi$ das Winkelement $d\Omega$ als $2\pi \sin\theta d\theta$ angenommen werden (s. Abb. 3.1).

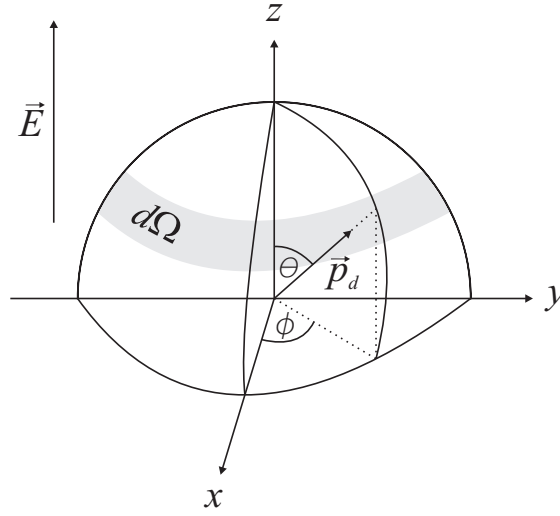


Abbildung 3.1: Orientierung eines Moleküls mit Dipolmoment \mathbf{p}_d in einem elektrischen Feld \mathbf{E} .

Der Anteil der Moleküle, deren Dipolvektor in einem Zeitintervall δt in das Winkelement $d\Omega$ eintreten, ergibt sich dann zu

$$2\pi \sin \theta d\theta \frac{\partial w(\theta, t)}{\partial t} \delta t, \quad (3.36)$$

wobei angenommen wird, dass sich die Dipolvektoren nur infinitesimal während δt bewegen. Nach der Kontinuitätsgleichung (3.2) ist $\partial w(\theta, t)/\partial t = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\theta, t)$. Der zusätzliche Fluss, der durch das äußere elektrische Feld verursacht wird, kann über die Bewegungsgleichung des polaren Moleküls mit Trägheitsmoment I , dass sich in einem elektrischen Feld \mathbf{E} befindet, berechnet werden. Diese ergibt sich zu

$$I \ddot{\theta} = \mathbf{M} - \xi_R \dot{\theta}, \quad (3.37)$$

wobei $\mathbf{M} = \mathbf{p}_d \times \mathbf{E}$ das Drehmoment bezeichnet, welches durch das äußere Feld auf das polare Molekül ausgeübt wird, und $\xi_R \dot{\theta}$ die Reibungskraft ist, mit ξ_R dem Rotationsreibungskoeffizienten und $\dot{\theta}$ der Winkelgeschwindigkeit. Werden Trägheitseffekte in Gleichung (3.37) vernachlässigt, so ergibt sich für die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$

$$\dot{\theta} = \frac{\mathbf{M}}{\xi_R}. \quad (3.38)$$

Der Fluss, der zusätzlich zu der Diffusionsbewegung der polaren Moleküle durch das äußere Feld \mathbf{E} hervorgerufen wird, ist damit

$$w(\theta, t) \dot{\theta} = w(\theta, t) \frac{\mathbf{M}}{\xi_R}, \quad (3.39)$$

und der Gesamtfluss ergibt sich zu (s. Gleichung (3.5))

$$\mathbf{j}(\theta, t) = -D_R \nabla w(\theta, t) - w(\theta, t) \frac{\mathbf{M}}{\xi_R}, \quad (3.40)$$

mit D_R dem Rotationsdiffusionskoeffizienten. Damit und mit der Kontinuitätsgleichung (3.2) lässt sich (3.36) schreiben als

$$2\pi \sin \theta d\theta \frac{\partial w(\theta, t)}{\partial t} \delta t = 2\pi \sin \theta d\theta \left(-\nabla \left(-D_R \nabla w(\theta, t) - w(\theta, t) \frac{\mathbf{M}}{\xi_R} \right) \right) \delta t, \quad (3.41)$$

woraus sich die Diffusionsgleichung (s. Gleichung (3.3)) für den hier betrachteten dreidimensionalen Fall ergibt:

$$\frac{\partial w(\theta, t)}{\partial t} = \nabla^2 D_R w(\theta, t) + \nabla \left(w(\theta, t) \frac{\mathbf{M}}{\xi_R} \right). \quad (3.42)$$

Der Laplace-Operator $\Delta = \nabla^2$ kann in Kugelkoordinaten angegeben werden, so dass er für den hier betrachteten Fall einer rotationssymmetrischen Verteilung geschrieben werden kann als

$$\nabla^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right). \quad (3.43)$$

Weiterhin vereinfacht sich das Drehmoment $\mathbf{M} = \mathbf{p}_d \times \mathbf{E}$ auf Grund der Symmetrie zu

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} p_d \cdot \sin \theta \cos \phi \\ p_d \cdot \sin \theta \sin \phi \\ p_d \cdot \cos \theta \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix} \stackrel{\phi=2\pi}{=} \begin{pmatrix} 0 \\ -p_d \cdot E \cdot \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

Die Diffusionsgleichung (3.42) kann damit umgeschrieben werden als

$$\frac{\partial w(\theta, t)}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \left(D_R \frac{\partial}{\partial \theta} w(\theta, t) + \frac{p_d \cdot E}{\xi_R} \sin \theta w(\theta, t) \right) \right), \quad (3.45)$$

und mit der Einstein-Relation (3.10) folgt

$$\frac{\partial w(\theta, t)}{\partial t} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \left(\frac{k_B T}{\xi_R} \frac{\partial}{\partial \theta} w(\theta, t) + \frac{p_d \cdot E}{\xi_R} \sin \theta w(\theta, t) \right) \right). \quad (3.46)$$

Die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $w(\theta, t)$ ergibt sich als Lösung von Gleichung (3.46), die die Normalisierungsbedingung

$$\begin{aligned} 1 &= \int d\Omega w(\theta, t) = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta w(\theta, t) \sin \theta, \\ &\Leftrightarrow \frac{1}{2\pi} = \int_0^\pi d\theta w(\theta, t) \sin \theta, \end{aligned} \quad (3.47)$$

erfüllt.

Unter der Annahme, dass das elektrische Feld eine periodische Funktion der Form $E = E_0 e^{i\omega t}$ ist, fand Debye in der linearen Approximation als Lösung der Diffusionsgleichung (3.46) die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (s. Kap. 4.4) [86, 87]

$$w(\theta, t) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{2p_d E_0 e^{i\omega t} \cos \theta}{2k_B T + i\omega \xi_R} \right). \quad (3.48)$$

Wird zur Zeit $t = 0$ das Feld abgeschaltet, kehrt das System auf Grund der thermischen Bewegung in einen statistisch verteilten Zustand zurück. Dieser Prozess wird als

dielektrische Relaxation bezeichnet, und Debye fand für dieses Problem die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion [86, 87]

$$w(\theta, t) = \frac{1}{4\pi} \left(1 + \frac{p_d E_0}{k_B T} \cdot \cos \theta \cdot e^{-\frac{2k_B T}{\xi_R} t} \right) \quad (t > 0). \quad (3.49)$$

Die Amplitude $\frac{p_d E_0}{k_B T} e^{-\frac{2k_B T}{\xi_R} t}$ der induzierten Verteilung fällt auf das $1/e$ -te ihres Anfangswertes in der Zeit $\xi_R/2k_B T$ ab. Diese Zeit wird als Debyesche Relaxationszeit τ_D bezeichnet:

$$\tau_D = \frac{\xi_R}{2k_B T}, \quad (3.50)$$

und ergibt sich mit der Einstein-Relation (3.10) zu

$$\tau_D = \frac{1}{2D_R}, \quad (3.51)$$

mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R .

3.1.3 Diffusionskoeffizienten

Für eine „unendlich“ verdünnte Lösung Brownscher Partikel kann davon ausgegangen werden, dass die Reibung jedes einzelnen Partikels unabhängig von anderen Partikeln ist, und der Reibungskoeffizient ξ nur von der Partikelgeometrie abhängig ist. Weiterhin ist in den Kapiteln 3.1.1 und 3.1.2 gezeigt worden, dass es sinnvoll ist, die Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den Brownschen Partikeln nur in Mittelwerten anzugeben. Folglich ist es gerechtfertigt, die Brownsche Bewegung der Partikel mit Hilfe von makroskopischen Gleichungen und makroskopischen Eigenschaften des Lösungsmittels (Temperatur T , Viskosität η) zu formulieren. Der Reibungskoeffizient kann hier also aus der Navier-Stokes-Gleichung berechnet werden. Diese ergibt sich für inkompressible Flüssigkeiten bei konstanter Temperatur und Massendichte zu

$$\rho_0 \frac{\partial \mathbf{v}_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \rho_0 \mathbf{v}_L(\mathbf{r}, t) \cdot \nabla \mathbf{v}_L(\mathbf{r}, t) = \eta \nabla^2 \mathbf{v}_L(\mathbf{r}, t) - \nabla P(\mathbf{r}, t) + \mathbf{F}. \quad (3.52)$$

Hierbei ist ρ_0 die konstante Massendichte, $\mathbf{v}_L(\mathbf{r}, t)$ die Geschwindigkeit und η die Viskosität des Lösungsmittels, und P der Druck. Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung und bekannten Randbedingungen kann der Reibungskoeffizient, und damit der Diffusionskoeffizient explizit bestimmt werden.

Kugelförmige Partikel

Zur Lösung der Navier-Stokes-Gleichung für kugelförmige Brownsche Partikel wird davon ausgegangen, dass der Lösungsmittelfluss aus der translatorischen und rotatorischen Bewegung der Brownschen Partikel herrührt. Als Randbedingungen wird dabei angenommen, dass die Geschwindigkeit des Lösungsmittels \mathbf{v}_L an der Kugeloberfläche gleich der Geschwindigkeit \mathbf{v} der Kugeloberfläche selbst ist.

- **Translationsdiffusionskoeffizient**

Die oben genannte Randbedingung für Brownsche Kugeln, die sich mit der Geschwindigkeit \mathbf{v} im Lösungsmittel bewegen, impliziert [82]

$$\mathbf{v}_L(\mathbf{r}) = \mathbf{v}, \quad \forall \mathbf{r} \in \text{Kugeloberfläche}. \quad (3.53)$$

Weiterhin gilt

$$\mathbf{v}_L(\mathbf{r}) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty. \quad (3.54)$$

Ist die Geschwindigkeit \mathbf{v} der Partikel bekannt, kann mit den obigen Randbedingungen die Kraft, die die Kugel auf das Lösungsmittel ausübt, mit Gleichung (3.52) bestimmt werden zu [82]:

$$\mathbf{F} = \xi_T \mathbf{v} = 6\pi\eta a \mathbf{v}, \quad (3.55)$$

wobei a der hydrodynamische Radius einer Brownschen Kugel ist. Mit diesem sogenannten Stokseschen Reibungsgesetz und der Einstein-Relation (3.10) folgt für den Translationsdiffusionskoeffizienten D_T eines kugelförmigen Partikels:

$$D_T = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}. \quad (3.56)$$

- **Rotationsdiffusionskoeffizient**

Die Rotation eines kugelförmigen Partikels mit der Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$ wird analog zu der Translation beschrieben. Die Randbedingungen hierfür lauten demnach [82]

$$\mathbf{v}_L(\mathbf{r}) = \dot{\theta} \times \mathbf{r}, \quad \forall \mathbf{r} \in \text{Kugeloberfläche}, \quad (3.57)$$

und

$$\mathbf{v}_L(\mathbf{r}) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty. \quad (3.58)$$

Genauso wie bei der Translation, kann nun bei bekannter Winkelgeschwindigkeit $\dot{\theta}$ und den obigen Randbedingungen das Drehmoment \mathbf{M} , welches das kugelförmige Partikel auf das Lösungsmittel ausübt, mit Hilfe der Gleichung (3.52) berechnet werden zu [82]

$$\mathbf{M} = \xi_R \dot{\theta} = 8\pi\eta a^3 \dot{\theta}. \quad (3.59)$$

Mit diesem Stokeschen Reibungsgesetz für die rotatorische Bewegung kugelförmiger Partikel und der Einstein-Relation (3.10) ergibt sich der Rotationsdiffusionskoeffizient D_R des kugelförmigen Partikels zu

$$D_R = \frac{k_B T}{8\pi\eta a^3}. \quad (3.60)$$

Stabförmige Partikel

Auch bei stabförmigen Partikeln muss der Lösungsmittelfluss als Reaktion der translatorischen und rotatorischen Bewegung der Partikel verstanden werden. Allerdings ist die Bestimmung des Reibungskoeffizienten eines stabförmigen Partikels viel komplizierter als bei einer Kugel und es existieren keine analytischen Lösungen für dieses Problem.

Deshalb wurde die Diffusion von stabförmigen Partikeln sehr intensiv mit der sogenannten „Slender-Body-Theorie“ behandelt. Innerhalb dieser wurden die hydrodynamischen Eigenschaften von Polymeren [88, 89], biologischen (wie z. B. dem Tabakmosaikvirus [90, 91]) oder metallischen Nanostäben [92, 93], und Kohlenstoffnanoröhrchen [94, 95] modelliert. Die in der Literatur mit der Slender-Body-Theorie vorgestellten Ausdrücke für die Diffusionskoeffizienten [96–102] unterscheiden sich hauptsächlich in den „End-Effekt-Korrekturtermen“ und sind für verschiedene Aspektverhältnisse $\Theta = l/d$ der Stäbe gültig, wobei l die Länge und d den Durchmesser des Stabes bezeichnet. Ein

Vergleich der End-Effekt-Korrekturterme für den Rotationsdiffusionskoeffizienten von drei verschiedenen Modellen als Funktion des Aspektverhältnisses Θ findet sich am Ende dieses Kapitels (s. Abb. 3.2).

Das Modell von Tirado et al. [96–98] ist für Aspektverhältnisse $2 < \Theta < 30$ gültig und es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse aus diesem Modell nur eine Abweichung von 2% zu einer numerischen Integration von Mansfield and Douglas [103] aufweisen. Da das Tiradomodell sehr einfache analytische Ausdrücke für die Diffusionskoeffizienten verwendet und die in dieser Arbeit untersuchten Nanostäbe Aspektverhältnisse Θ zwischen 3 und 6 haben, wird dieses Modell zum Vergleich mit den experimentell bestimmten Daten verwendet (s. Kap. 5).

Das Prinzip für dieses Modell von Tirado et al. beruht darauf, einen Stab durch Θ aneinandergereihte Kugeln zu modellieren [96–98], so dass die Navier-Stokes-Gleichung (3.52) mit den oben erhaltenen Ergebnissen für kugelförmige Partikel nochmals neu gelöst werden kann.

- **Translationsdiffusionskoeffizient**

Bei der Bewegung eines Stabes durch das Lösungsmittel, induziert ein Stabsegment einen Fluss auf ein benachbartes Stabsegment. Bei dem Modell von Θ fest aneinandergereihten Kugeln kann davon ausgegangen werden, dass die dabei entstandene hydrodynamische Kraft für jede Kugel annähernd gleich ist, außer bei den Kugeln, die sich in der Nähe des Stabendes befinden. Werden jedoch sehr lange Stäbe modelliert, können die End-Effekte vernachlässigt werden, und aus der Navier-Stokes-Gleichung erhält man für diese hydrodynamische Kraft \mathbf{f}^H [82]

$$\begin{aligned}\mathbf{f}_{\perp}^H &= \xi_{T,\perp} \mathbf{v}_{\perp} = \frac{8\pi\eta\Theta a}{\ln\Theta} \mathbf{v}_{\perp}, \\ \mathbf{f}_{\parallel}^H &= \xi_{T,\parallel} \mathbf{v}_{\parallel} = \frac{4\pi\eta\Theta a}{\ln\Theta} \mathbf{v}_{\parallel},\end{aligned}\tag{3.61}$$

wobei $\mathbf{f}_{\perp,\parallel}^H$ die hydrodynamische Kraft senkrecht bzw. parallel zur langen Stabachse ist und $\Theta = l/2a$ die Anzahl der Kugeln pro Stab ($\hat{=}$ Aspektverhältnis des Stabes) mit der Stablänge l und dem Radius a des Stabes bzw. einer Kugel ist. Unter der Berücksichtigung der End-Effekte berechnete Tirado [96–98] die Reibungskoeffizienten zu

$$\begin{aligned}\xi_{T,\perp} &= \frac{8\pi\eta\Theta a}{\ln\Theta + \nu_{\perp}(\Theta)}, \\ \xi_{T,\parallel} &= \frac{4\pi\eta\Theta a}{\ln\Theta + \nu_{\parallel}(\Theta)},\end{aligned}\tag{3.62}$$

mit

$$\begin{aligned}\nu_{\perp}(\Theta) &= 0.839 + \frac{0.185}{\Theta} + \frac{0.233}{\Theta^2}, \\ \nu_{\parallel}(\Theta) &= -0.207 + \frac{0.980}{\Theta} - \frac{0.133}{\Theta^2}.\end{aligned}\tag{3.63}$$

Daraus ergeben sich mit der Einstein-Relation (3.10) die Translationsdiffusionskoeffizienten zu

$$\begin{aligned}D_{T,\perp}(l, \Theta) &= \frac{k_B T}{4\pi\eta l} (\ln(\Theta) + \nu_{\perp}(\Theta)), \\ D_{T,\parallel}(l, \Theta) &= \frac{k_B T}{2\pi\eta l} (\ln(\Theta) + \nu_{\parallel}(\Theta)),\end{aligned}\tag{3.64}$$

und der makroskopische Translationsdiffusionskoeffizient $D_T(l, \Theta)$ zu [96–98]

$$D_T(l, \Theta) = \frac{k_B T}{3\pi\eta l} (\ln(\Theta) + \nu(\Theta)), \quad (3.65)$$

mit

$$\nu(\Theta) = \frac{(\nu_{\perp}(\Theta) + \nu_{\parallel}(\Theta))}{2} = 0.312 + \frac{0.565}{\Theta} + \frac{0.100}{\Theta^2}. \quad (3.66)$$

- **Rotationsdiffusionskoeffizient**

Analog zu dem Translationsdiffusionskoeffizienten kann die Navier-Stokes-Gleichung auch für die rotatorische Bewegung von Stäben gelöst werden. Unter Berücksichtigung der End-Effekte berechnete Tirado den Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_R(l, \Theta)$ zu [96–98]

$$D_R(l, \Theta) = \frac{3k_B T}{\pi\eta l^3} (\ln(\Theta) + \kappa), \quad (3.67)$$

mit

$$\kappa = -0.662 + \frac{0.917}{\Theta} - \frac{0.050}{\Theta^2}. \quad (3.68)$$

Die Ausdrücke für den Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T(l, \Theta)$ (Gleichung (3.65)) und den Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_R(l, \Theta)$ (Gleichung (3.67)) werden in Kapitel 5 für die dann bekannten Stabdimensionen explizit ausgerechnet und mit den experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten verglichen.

Um die Unterschiede zwischen den verschiedenen in der Literatur vorgestellten Ausdrücke für die Diffusionskoeffizienten deutlich zu machen, sind zum Vergleich die End-Effekt-Korrekturterme für den Rotationsdiffusionskoeffizienten von drei verschiedenen Modellen als Funktion des Aspektverhältnisses Θ in Abbildung 3.2 aufgetragen. Dabei ist der End-Effekt-Korrekturterm EEK definiert als $EEK = \frac{D_R(l, \Theta)\pi\eta l^3}{3k_B T}$ und ergibt sich für das Tirado Modell gerade zu $EEK = \ln(\Theta) + \kappa$ (s. Gleichung (3.67)). Die Auftragung zeigt, dass gerade im Bereich kleiner Aspektverhältnisse ($\Theta \leq 6$) nur geringe Abweichungen zwischen den End-Effekt-Korrekturtermen und damit zwischen den Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Modelle bestehen ($< 14\%$).

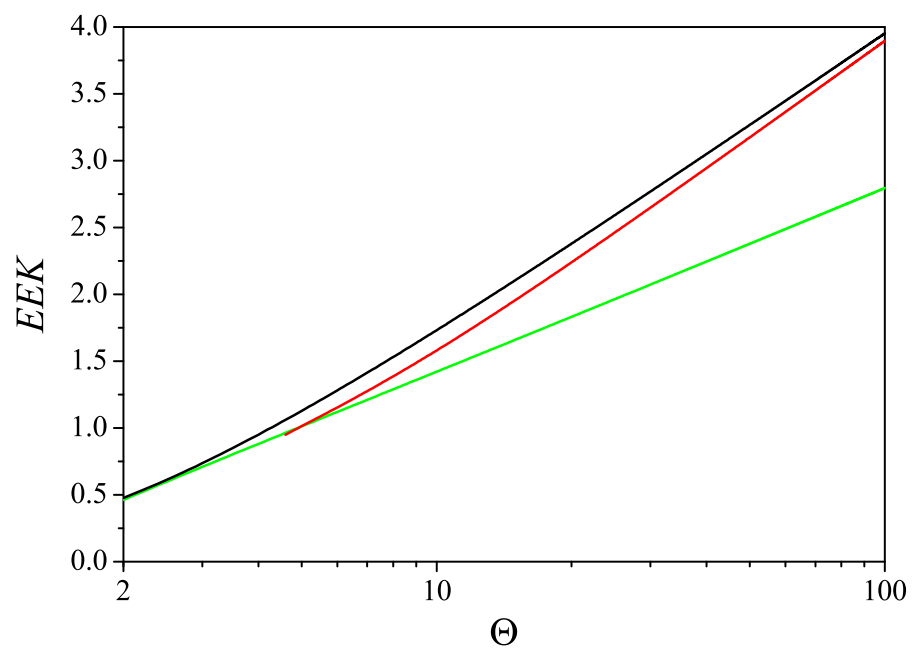


Abbildung 3.2: End-Effekt-Korrekturterme EEK für den Rotationsdiffusionskoeffizienten von drei verschiedenen Modellen als Funktion des Aspectverhältnisses Θ . Die schwarze Linie beschreibt den Verlauf des End-Effekt-Korrekturterms nach Tirado et al. [96–98], die rote Linie nach Broersma [99–101] und die grüne Linie nach Brenner [102].

3.2 Magnetische Eigenschaften der Nickelnanostäbe

Nickel ist ein typischer Vertreter des Ferromagnetismus, der unterhalb einer kritischen Temperatur T_C , der so genannten Curietemperatur, auftritt. Anders als bei Dia- oder Paramagneten besitzen Ferromagnete auch bei Abwesenheit eines äußeren Feldes eine von Null verschiedene Magnetisierung, die in der Literatur als spontane Magnetisierung oder Sättigungsmagnetisierung M_S bezeichnet wird. Der Ursprung für dieses Phänomen liegt darin begründet, dass das aus atomaren magnetischen Momenten \mathbf{m} bestehende System des Ferromagneten bestrebt ist, einen energetisch möglichst günstigen Zustand einzunehmen. Dieser wird erreicht, wenn die Gesamtenergie E_{tot} des Systems minimal ist. Die Gesamtenergie ergibt sich unter Vernachlässigung der Beiträge von Oberflächenanisotropie, Formanisotropie und der Magnetostriktion durch Integration der Energiedichteterme $\epsilon_A, \epsilon_Z, \epsilon_K$ und ϵ_D über das Gesamtvolumen des Ferromagneten:

$$E_{tot} = \int \epsilon_{tot} dV = \int (\epsilon_A + \epsilon_Z + \epsilon_K + \epsilon_D) dV. \quad (3.69)$$

Die verschiedenen Energiedichteterme $\epsilon_A, \epsilon_Z, \epsilon_K$ und ϵ_D , die zu der Gesamtenergie beitragen, werden im Folgenden vorgestellt.

Der Hauptbeitrag zur Gesamtenergie kommt durch die interatomare Austauschwechselwirkung zustande. Die daraus resultierende **Austauschenergiedichte** ϵ_A zweier benachbarter atomarer Spins \mathbf{S}_1 und \mathbf{S}_2 ist gegeben als

$$\epsilon_A = -2A \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \quad (3.70)$$

Die Austauschkonstante A ist quantenmechanischen Ursprungs. Bei Ferromagneten ist sie immer positiv, so dass die Austauschenergiedichte ϵ_A bei paralleler Ausrichtung der Spins minimal wird.

Wird nun von außen ein konstantes Magnetfeld \mathbf{H}_{ext} an den Ferromagneten angelegt, kommt es zusätzlich zu der interatomaren Austauschwechselwirkung zu einer Wechselwirkung zwischen dem Feld \mathbf{H}_{ext} und der Magnetisierung \mathbf{M} des Ferromagneten, wobei \mathbf{M} die Summe über alle atomaren magnetischen Momente \mathbf{m} normiert zum Probenvolumen V ist, das heißt $\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{m}$. Dieser Energiebeitrag wird als **Zeemanenergiedichte** ϵ_Z bezeichnet und ergibt sich zu:

$$\epsilon_Z = -\mu_0 \mathbf{H}_{ext} \cdot \mathbf{M} = -\mu_0 H_{ext} M \cdot \cos \psi, \quad (3.71)$$

wobei $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ Tm/A}$ die Permeabilität des Vakuums ist und ψ den Winkel zwischen der Magnetisierung \mathbf{M} und dem externen Magnetfeld \mathbf{H}_{ext} bezeichnet. Dieser Energiebeitrag wird minimal, wenn die Magnetisierung \mathbf{M} parallel zum äußeren Feld \mathbf{H}_{ext} ausgerichtet ist.

Ein weiterer Energiebeitrag kommt durch den gekoppelten Effekt des kristallelektrischen Feldes des Ferromagneten und der Spin - Bahn - Wechselwirkung zustande. Dabei richten sich die Elektronenorbitale im Kristallfeld der Nachbaratome aus. Die daraus resultierende Symmetrie wird über die Spin - Bahn - Wechselwirkung auf die magnetischen Momente der Atome übertragen. Dadurch entstehen kristallographische Richtungen, entlang derer sich die Magnetisierung in Abwesenheit eines externen Feldes bevorzugt ausrichtet. Diese werden als „leichte Richtungen“ bezeichnet. Weicht die Magnetisierung \mathbf{M} um einen Winkel φ von einer solchen leichten Richtung ab, so muss dafür die **magnetokristalline**

Anisotropieenergiedichte ϵ_K aufgewandt werden, die sich für kubische Systeme, wie das in dieser Arbeit verwendete Nickel, in erster Näherung zu [104]

$$\epsilon_K = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2), \quad (3.72)$$

ergibt. Dabei ist K_1 die magnetokristalline Anisotropiekonstante und α_i ($i = 1-3$) der Richtungskosinus ($\alpha_1 = \cos \varphi$, $\alpha_2 = \sin \varphi \sin \psi$, $\alpha_3 = \sin \varphi \cos \psi$).

Ein dem Zeemanenergiedichte-Term sehr ähnlicher Beitrag ist die **Streufeldenergiedichte** ϵ_D . Diese ist bedingt durch die Wechselwirkung der magnetischen Momente mit einem Feld, das von den magnetischen Momenten selbst erzeugt wird. Dieses Feld wird in der Literatur als Entmagnetisierungsfeld oder Streufeld \mathbf{H}_D bezeichnet [105]. Die Streufeldenergiedichte ergibt sich zu

$$\epsilon_D = -\frac{1}{2}\mu_0\mathbf{H}_D \cdot \mathbf{M}, \quad (3.73)$$

und wird minimal, wenn die Magnetisierung \mathbf{M} parallel zum Streufeld \mathbf{H}_D ausgerichtet ist.

Betrachtet man nun wieder den Zustand, dass ein externes Magnetfeld an den Ferromagneten angelegt wird, so ergibt sich das totale innere Feld \mathbf{H}_i des Ferromagneten als Summe aus dem externen Feld \mathbf{H}_{ext} und dem von dem Magneten selbst erzeugten Streufeld \mathbf{H}_D :

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{\text{ext}} + \mathbf{H}_D. \quad (3.74)$$

In Abwesenheit eines externen Feldes entspricht das totale, innere Feld dem Streufeld, $\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_D$. In Abb. 3.3 ist dieser Zustand für einen homogen magnetisierten Balken dargestellt. In der linken Abbildung sind die Feldlinien des Streufeldes \mathbf{H}_D gezeigt, in der rechten Abbildung der Verlauf der Magnetisierung \mathbf{M} . In dem Volumen des Magneten ist das Feld \mathbf{H}_D der Magnetisierung \mathbf{M} entgegengerichtet, das heißt der Magnet entmagnetisiert sich selbst. Der Zustand der homogenen Magnetisierung ist daher energetisch ungünstig und metastabil.

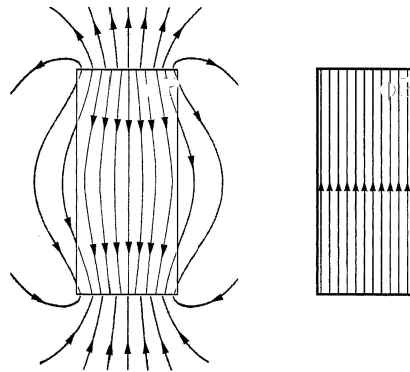


Abbildung 3.3: Darstellung des Streufeldes \mathbf{H}_D (links) und der Magnetisierung \mathbf{M} (rechts) eines homogen magnetisierten Balkens (aus [106]).

Um das Streufeld, und somit die Energie zu minimieren, bricht die Magnetisierung in sogenannte Domänen auf. Benachbarte Domänen unterscheiden sich dabei in der Orientierung der Magnetisierung, der Betrag ist jedoch bei allen Domänen gleich der spontanen Magnetisierung M_S , so dass der makroskopische Ferromagnet keine Nettomagnetisierung aufweist. Die magnetischen Domänen, die auch als Weissche Bezirke bezeichnet werden, sind in Abb. 3.4 dargestellt.

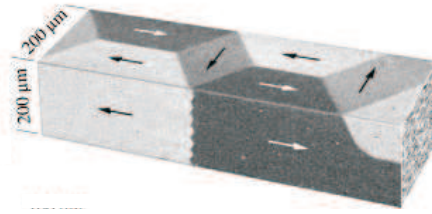


Abbildung 3.4: Domänenstruktur in einem ferromagnetischen Eisen - Einkristall (aus [107]).

Der Übergang von einer Domäne zur Nächsten findet in so genannten Domänenwänden statt. Innerhalb dieser orientieren sich die magnetischen Momente quasi - kontinuierlich von der Ausrichtung der einen Domäne zur Nächsten.

Das makroskopische magnetische Verhalten eines Ferromagneten ergibt sich aus einer Mittelung über die einzelnen magnetischen Domänen. Es wird experimentell analysiert, indem man die Gesamtmagnetisierung \mathbf{M} des Materials in Abhängigkeit eines von außen angelegten Magnetfeldes \mathbf{H}_{ext} untersucht.

Die Magnetisierungskurve $M(H)$ eines ferromagnetischen Materials zeigt dabei eine Hysterese, wie sie in Abb. 3.5 gezeigt ist. Die drei charakteristischen Kenngrößen sind eingezeichnet. M_S bezeichnet die Sättigungsmagnetisierung, die erreicht wird, wenn alle magnetischen Momente \mathbf{m} des Materials parallel zum äußeren Magnetfeld \mathbf{H}_{ext} ausgerichtet sind. Die remanente Magnetisierung M_R ist die Magnetisierung, die beim Abschalten des äußeren Feldes verbleibt. Die Koerzitivfeldstärke H_C charakterisiert die Feldstärke, die benötigt wird, um das ferromagnetische Material wieder vollständig zu entmagnetisieren, so dass $M = 0$ ist.

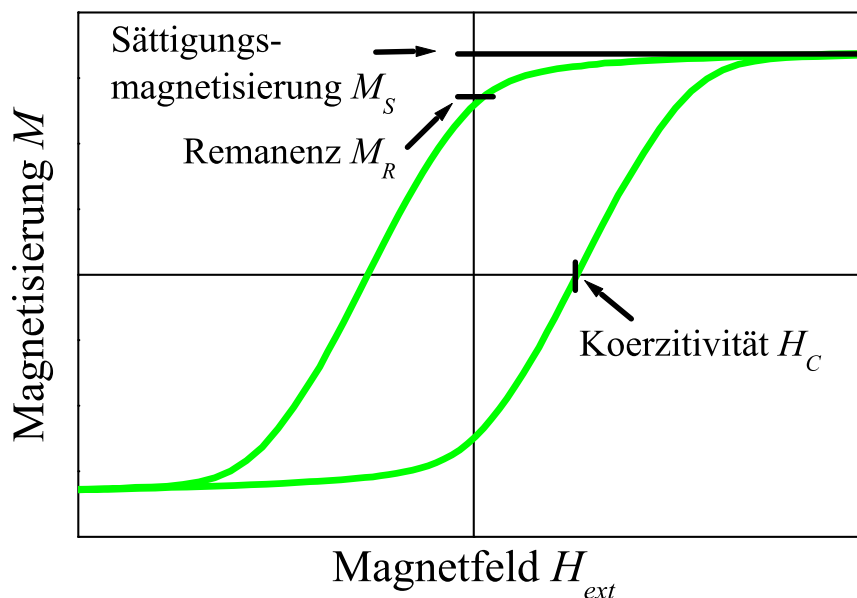


Abbildung 3.5: Hysteretischer Verlauf einer Magnetisierungskurve eines Ferromagneten mit den charakteristischen Kenngrößen (s. Text) (aus [56]).

3.2.1 Nanostab als uniaxiales Eindomänenpartikel

Wie oben schon erwähnt ist die Minimierung des Streufeldes H_D für die Domänenbildung bei Ferromagneten verantwortlich [105]. Der Orientierungswechsel von einer Domäne zur Nächsten findet dabei in den Domänenwänden statt, deren Dicke zu $\pi\sqrt{A/|K_1|}$ abgeschätzt werden kann [108], wobei A die Austauschkonstante und K_1 die magnetokristalline Anisotropiekonstante ist. Für Nickel mit einer Austauschkonstanten von $A \approx 3.4 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$ und einer magnetokristallinen Anisotropiekonstanten von $K_1 = -5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ [108] liegt die Domänenwanddicke damit ungefähr bei 80 nm. Skaliert man den Ferromagneten zumindest in zwei Dimensionen in die Größenordnung der Domänenwanddicke, so wird die Domänenbildung energetisch nicht mehr begünstigt, und der Ferromagnet besteht nur noch aus einer einzigen Domänen, man spricht von einem **Eindomänenpartikel**. In Bezug auf zylindrische, ferromagnetische Nanostäbe haben mikromagnetische Simulationen gezeigt, dass diese unterhalb eines kritischen Durchmessers

$$d_{kr} \approx 3.5\sqrt{4\pi} \sqrt{\frac{A}{\mu_0 M_S^2}}, \quad (3.75)$$

nur noch aus einer Domäne bestehen [23]. Für Nickelnanostäbe, mit einer Sättigungsmagnetisierung für Nickel bei Raumtemperatur von $M_S \approx 4.85 \cdot 10^5 \text{ A/m}$ [108], beträgt dieser kritische Durchmesser $\approx 42 \text{ nm}$, womit die in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe mit einem Durchmesser von $d = 21 - 31 \text{ nm}$ eindomänig sein sollten.

Betrachtet man nun die Gesamtenergie (siehe oben) eines solchen ferromagnetischen Stabs, muss berücksichtigt werden, dass die Magnetisierung \mathbf{M} und damit die magnetische Streufeldenergiedichte ϵ_D eine Richtungsabhängigkeit auf Grund der Formanisotropie des Stabes aufweist. Um diese für einen Stab berechnen zu können, wird der Stab durch ein Rotationsellipsoid angenähert, da dies die einzige geometrische Form ist, die eine homogene Magnetisierung aufweisen kann. Das magnetische Streufeld aus Gleichung (3.73) kann damit als

$$\mathbf{H}_D = -\hat{D} \cdot \mathbf{M} \quad (3.76)$$

ausgedrückt werden [105]. Hier bezeichnet \hat{D} den Entmagnetisierungstensor, der nur von der geometrischen Form des Partikels abhängt. Befindet man sich im System der Hauptträgheitsachsen existieren drei Entmagnetisierungsfaktoren D_i ($i = 1-3$), für die gilt:

$$\sum D_i = 1. \quad (3.77)$$

Betrachtet man nun zusätzlich die Rotationssymmetrie des Ellipsoids, so erhält man nur noch zwei Entmagnetisierungsfaktoren D_\perp und D_\parallel und die Bedingung (3.77) vereinfacht sich zu

$$D_\parallel + 2D_\perp = 1. \quad (3.78)$$

Setzt man dies in Gleichung (3.73) ein, so ergibt sich die Streufeldenergiedichte zu

$$\begin{aligned} \epsilon_D &= -\frac{1}{2}\mu_0(-\hat{D}\mathbf{M})\mathbf{M} \\ &= \frac{1}{2}\mu_0 \begin{pmatrix} D_\perp & 0 & 0 \\ 0 & D_\perp & 0 \\ 0 & 0 & D_\parallel \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \\ &= \frac{1}{2}\mu_0 (D_\perp M_x^2 + D_\perp M_y^2 + D_\parallel M_z^2). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Die richtungsabhängige Magnetisierung \mathbf{M} ist in dem System der Hauptträgheitsachsen des Ellipsoids gegeben als

$$\mathbf{M} = M_S(\sin \varphi \sin \psi \mathbf{e}_x + \sin \varphi \cos \psi \mathbf{e}_y + \cos \varphi \mathbf{e}_z), \quad (3.80)$$

wobei der Einheitsvektor \mathbf{e}_z parallel zu der z -Achse (lange Achse) des Rotationsellipsoids ist. Damit und mit dem Zusammenhang für die Entmagnetisierungsfaktoren (3.78) ergibt sich für die Streufeldenergiedichte aus (3.79)

$$\epsilon_D = \frac{1}{2}\mu_0 M_S^2 D_{||} + \frac{1}{4}\mu_0 M_S^2 (1 - 3D_{||}) \sin^2 \varphi. \quad (3.81)$$

Der erste winkelunabhängige Term verursacht dabei eine physikalisch irrelevante Verschiebung der Nullpunktenergie, während der $\sin^2 \varphi$ -Term die gesuchte Richtungsabhängigkeit der Streufeldenergie widerspiegelt [106]. Deshalb wird der Term $\frac{1}{4}\mu_0 M_S^2 (1 - 3D_{||})$ auch als Formanisotropiekonstante K_{FA} bezeichnet und die richtungsabhängige Streufeldenergie als Formanisotropieenergie.

Der Entmagnetisierungsfaktor $D_{||}$ für ein Rotationsellipsoid konnte 1945 in Abhängigkeit des Aspektverhältnisses Θ des Ellipsoids von Osborn bestimmt werden zu [109]

$$D_{||} = \frac{1}{\Theta^2 - 1} \left[\frac{\Theta}{2\sqrt{\Theta^2 - 1}} \cdot \ln \left(\frac{\Theta + \sqrt{\Theta^2 - 1}}{\Theta - \sqrt{\Theta^2 - 1}} \right) - 1 \right]. \quad (3.82)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Nickelnanostäbe mit Aspektverhältnissen von $\Theta = 3-6$ ergibt sich damit eine theoretisch berechnete Formanisotropiekonstante von $K_{FA} \approx 58 \cdot 10^3 - 75 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$. Vergleicht man diese mit der magnetokristallinen Anisotropiekonstante für Nickel von $|K_1| \approx 5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$ [108], wird ersichtlich, dass die Formanisotropie die magnetokristalline Anisotropie um mindestens einen Faktor von ≈ 12 übersteigt. Die magnetokristalline Anisotropie kann also hier vernachlässigt werden, und die Magnetisierung \mathbf{M} der Stäbe ist auf Grund der Formanisotropie bevorzugt entlang der langen Stabachse orientiert. Diese Anisotropiesymmetrie wird als uniaxial bezeichnet.

Weiterhin ergeben sich für die Entmagnetisierungsfaktoren $D_{||}$ für die Aspektverhältnisse der in dieser Arbeit untersuchten Stäbe Werte zwischen 0.043 und 0.109. Damit ist es möglich das Streufeld H_D nach Gleichung (3.76) zu berechnen und somit das innere Feld H_i nach Gleichung (3.74) abzuschätzen. Es zeigt sich, dass für die gegebenen Werte das externe Feld H_{ext} sehr viel größer als das Streufeld H_D eines einzelnen Stabes ist, so dass sich das innere Feld H_i als

$$H_i \approx H_{ext}, \quad (3.83)$$

nähern lässt. Bei der experimentellen Untersuchung des intrinsischen Magnetisierungsverhalten der Nickelnanostäbe ist es also nicht nötig eine sogenannte Entmagnetisierungskorrektur vorzunehmen, da das extern angelegte Feld H_{ext} ungefähr gleich dem inneren Feld H_i der Stäbe ist. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher das von außen angelegte Feld allgemein mit H bezeichnet.

3.2.2 Superparamagnetismus

Wie oben besprochen, weisen Ferromagnete eine zeitlich konstante Magnetisierungsrichtung auf. Dieser Zustand ist aber nur gegeben, wenn die Anisotropieenergie die thermische Energie $k_B T$ überwiegt. Ist dies bei einem magnetischen Partikel nicht mehr

der Fall, so bewirkt die thermische Unordnung in Abwesenheit eines magnetischen Feldes eine Richtungsänderung der Magnetisierung. Wird die Magnetisierung eines solchen Partikels in Abwesenheit eines Feldes über einen Zeitraum gemessen, der größer ist als die Zeit, die die Magnetisierung in einer Richtung verweilt, so verschwindet die Magnetisierung im zeitlichen Mittel.

Wird dagegen ein schwaches magnetisches Feld ($mH \ll k_B T$) angelegt, so wird es energetisch begünstigt, dass sich die Magnetisierung innerhalb des superparamagnetischen Partikels parallel zu dem äußeren Feld ausrichtet. Obwohl auf Grund der thermischen Energie immernoch eine ständige Ummagnetisierung des superparamagnetischen Partikels erfolgt, kommt es im zeitlichen Mittel zur Ausbildung einer von Null verschiedenen Magnetisierung in Richtung des Feldes. Die Ausrichtung der Magnetisierung in Feldrichtung erfolgt dabei aber nicht instantan mit Anlegen des Feldes, sondern braucht eine charakteristische Zeit, die sogenannte Néelsche Relaxationszeit [110]. Dieser Prozess wird auch als Néelsche Relaxation bezeichnet.

Das Magnetisierungsverhalten $M(H)$ solcher Superparamagnete kann mit der sogenannten Langevinfunktion $L(\zeta)$ beschrieben werden [111]:

$$\begin{aligned} M(H) &= M_S L(\zeta), \\ L(\zeta) &= \coth(\zeta) - \frac{1}{\zeta}, \\ \zeta &= \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}, \end{aligned} \tag{3.84}$$

mit M_S der Sättigungsmagnetisierung und μ dem totalen magnetischen Moment pro Partikel.

Schätzt man nun das Verhältnis von Anisotropieenergie zu thermischer Energie für die in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe mit der oben berechneten Formanisotropiekonstanten K_{FA} und den gegebenen Stabvolumina V ab, so zeigt sich, dass hier die Formanisotropieenergie die thermische Energie deutlich überwiegt,

$$\frac{K_{FA} V}{k_B T} > 350, \tag{3.85}$$

und die Nickelnanostäbe ferro- und nicht superparamagnetisch sind. Zusammenfassend kann also davon ausgegangen werden, dass die in dieser Arbeit untersuchten Nickelnanostäbe **uniaxial ferromagnetische Eindomänenpartikel** sind. Dieser Vorhersage wird im Verlauf der Arbeit experimentell bestätigt werden.

3.2.3 Brownsche Relaxation und Magnetisierungsverhalten der Stäbe

Die Uniaxialität der ferromagnetischen Eindomänenstäbe impliziert, dass die Magnetisierung \mathbf{M} innerhalb eines Stabes entlang der langen Stabachse fixiert ist. Werden solche uniaxialen ferromagnetischen Partikel frei drehbar in einer flüssigen Matrix dispergiert, existiert auch hier die Möglichkeit der Relaxation in Richtung eines schwachen Feldes. Allerdings erfolgt der Ausrichtungsprozess entlang des Feldes nicht mehr durch eine Drehung der Magnetisierung innerhalb des Partikels wie bei der Néelschen Relaxation, sondern über eine mechanische Rotation des gesamten Stabes. Dies wird als Brownsche Relaxation bezeichnet [112]. Die Zeit, die ein Stab nach der Anregung durch ein äußeres Magnetfeld benötigt, um sich wieder zurück in den Gleichgewichtszustand zu orientieren, wird als Relaxationszeit bezeichnet. Debye bestimmte diese Relaxationszeit in seiner

Theorie über Dielektrika [86, 87], die sich direkt auf den Magnetismus übertragen lässt, zu $\tau_D = \frac{1}{2D_R}$ (s. Gleichung (3.51)), mit dem in Kap. 3.1.3 berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R der Stäbe (Gleichung (3.67)).

Die Nickelnanostäbe weisen daher in einer kolloidalen Suspension trotz ihrer ferromagnetischen Eigenschaften ein superparamagnetisches und kein hysteretisches Magnetisierungsverhalten auf, das mit der Langevinfunktion $L(\zeta)$ aus Gleichung (3.84) beschrieben wird [111].

3.2.4 Dipolare Wechselwirkung

Wie in dem Synthesekapitel 2 schon erwähnt, lassen sich Agglomeratbildungen auf Grund von dipolaren Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Stäben während der Herstellung der kolloidalen Suspensionen nicht vollständig verhindern. Deshalb wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung entstehenden Agglomerate gegeben.

Im Fall von zylinderförmigen Stäben können zwei verschiedene Agglomeratkonfigurationen beispielhaft verglichen werden: Zwei Stäbe können sich an ihren Enden anlagern (s. Abb. 3.6 (a)) oder zwei Stäbe ordnen sich parallel zueinander an, wobei ihre magnetischen Momente \mathbf{m} antiparallel zueinander ausgerichtet sind (s. Abb. 3.6 (b)).

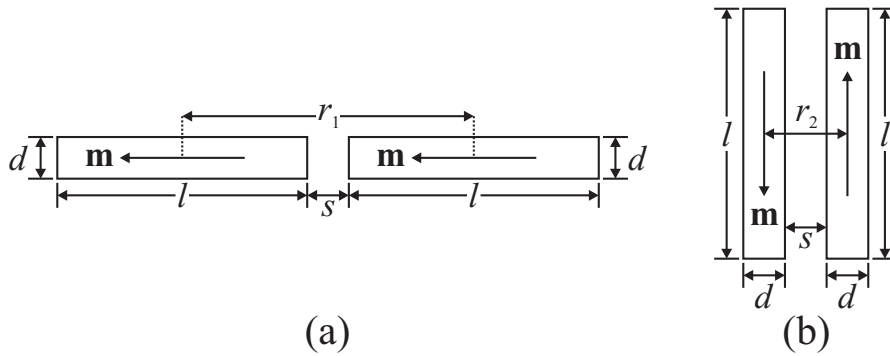


Abbildung 3.6: Die beiden ausgezeichneten Stabanordnungen auf Grund der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Stäben. (a) Lineare Anordnung der Stäbe (Stabdurchmesser d , Stablänge l) mit den magnetischen Momenten \mathbf{m} . (b) Parallele Anordnung der Stäbe (Stabdurchmesser d , Stablänge l) mit einer antiparallelen Ausrichtung der magnetischen Momente \mathbf{m} . Die Stäbe haben dabei einen Abstand s voneinander, der doppelten Surfactantschichtdicke entspricht. $r_{1,2}$ beschreibt den Abstand der beiden magnetischen Momente \mathbf{m} .

Die Dipol-Dipol-Energie

$$E_{dd} = -\mathbf{m}_1 \mathbf{B}(\mathbf{m}_2) = -\mathbf{m}_1 \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{3(\mathbf{r}\mathbf{m}_2)\mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}_2}{r^3} \right], \quad (3.86)$$

mit dem Abstand r zwischen den beiden magnetischen Momenten \mathbf{m}_1 und \mathbf{m}_2 , kann für die beiden Konfigurationen aus Abbildung 3.6 unter der Annahme, dass $|\mathbf{m}_1| = |\mathbf{m}_2| = |\mathbf{m}|$, angenähert werden mit [113]

$$E_{dd,(a)} \approx \frac{-\mu_0 |m|^2}{2\pi r_1^3} = -\frac{\mu_0 \pi M_S^2 l^2 d^4}{32(l+s)^3}, \quad (3.87)$$

für die lineare Stabanordnung und

$$E_{dd,(b)} \approx \frac{-\mu_0|m|^2}{4\pi r_2^3} = -\frac{\mu_0\pi M_S^2 l^2 d^4}{64(d+s)^3}, \quad (3.88)$$

für die parallele Stabanordnung.

Eine Abschätzung der Dipol-Dipol-Energien $E_{dd,(a)}$ und $E_{dd,(b)}$ für die in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe zeigt, dass die parallele Anordnung der Stäbe energetisch bevorzugt wird. Durch die bei dieser Anordnung antiparallele Ausrichtung der magnetischen Momente \mathbf{m} besitzt ein solches Agglomerat, das sogenannte Dimer, kein Nettomoment. Dasselbe gilt für alle größeren Agglomerate mit einer geraden Anzahl parallel angeordneter Nanostäbe.

3.3 Magnetoviskosität

Eine außerordentlich interessante Eigenschaft von Ferrofluiden, die direkt mit der Rotationsreibung der Teilchen in Zusammenhang steht, ist der magnetoviskose Effekt. R. E. Rosensweig et al. beobachteten 1969 erstmals, dass Ferrofluide unter Einfluss eines steigenden homogenen Magnetfeldes eine Viskositätsänderung zeigen [114]. Ein paar Monate später wurde diese Beobachtung in einer unabhängigen Arbeit von McTague bei einem anderen Ferrofluid bestätigt [29]. Erklärt werden kann diese Beobachtung durch das folgende Modell.

Man betrachtet ein Ferrofluid, dessen magnetische Partikel Brownsch relaxieren (s. o.), d. h. die magnetischen Momente sind innerhalb des Partikels fixiert, so dass eine Umorientierung des magnetischen Momentes mit einer mechanischen Rotation des Partikels einhergeht (s. Kap. 3.2.3). Wird dieses Ferrofluid nun geschert (s. Abb. 3.7), so induziert der viskose Strömungswiderstand der umgebenden Flüssigkeit ein mechanisches Drehmoment auf die Partikel, welche dadurch in Rotation versetzt werden.

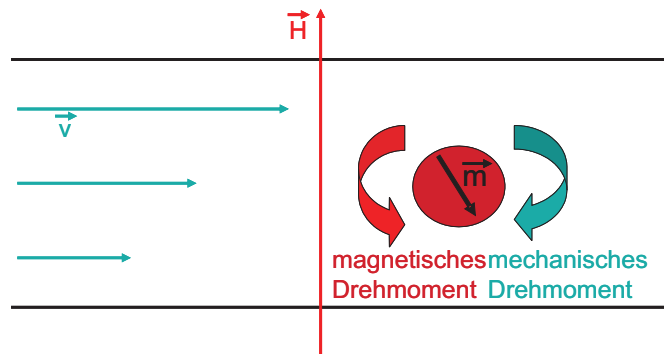


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung zur Beschreibung des magnetoviskosen Effektes (aus [56]). Auf die Brownschen Partikel wirkt sowohl ein mechanisches Drehmoment, welches durch den Scherfluss verursacht wird, sowie ein magnetisches Drehmoment, welches durch ein zum Geschwindigkeitsgradienten senkrecht angelegtes Magnetfeld induziert wird.

Wird nun ein Magnetfeld \mathbf{H} senkrecht zu dem Geschwindigkeitsgradienten angelegt, verhindert das magnetische Drehmoment, das auf die ferromagnetischen Partikel wirkt, eine freie Partikelrotation, was zu einem anhaltenden Reibungsbeitrag führt. Die damit

einhergehende Energiedissipation resultiert letztendlich in einer Zunahme der makroskopischen Viskosität des Ferrofluids [31].

Die erste theoretische Beschreibung dieses Effektes stammt von Shliomis aus dem Jahr 1972 [30]. Er beschrieb hierbei das Verhalten eines stark verdünnten Ferrofluids, dessen magnetische Partikel nicht miteinander wechselwirken und das sich in einer Couette Strömung mit $\mathbf{v} = (0, v(x), 0)$ befindet, an dem transversal ein Magnetfeld $\mathbf{H} = (H, 0, 0)$ anliegt. Für den feldabhängigen Teil der Viskosität $\Delta\eta$, auch Rotationsviskosität genannt, erhielt er aus einer phenomenologischen Betrachtung

$$\Delta\eta = \frac{3}{2}\phi\eta\frac{\zeta - \tanh(\zeta)}{\zeta + \tanh(\zeta)}, \quad (3.89)$$

mit $\zeta = \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}$ und dem Volumenanteil ϕ an magnetischer Phase in dem Ferrofluid. In einer weiterführenden Arbeit berechnete Shliomis die makroskopische Bewegungsgleichung der suspendierten magnetischen Momente aus der Fokker - Planck - Gleichung und erhielt als deren Lösung ein zu Gleichung (3.89) äquivalentes Ergebnis für die Rotationsviskosität [115]:

$$\Delta\eta = \frac{1}{4}\phi M_0 \mu_0 H \tau_{\perp}, \quad (3.90)$$

wobei $M_0 = M_S L(\zeta)$ die Gleichgewichtsmagnetisierung des ruhenden Ferrofluids bezeichnet und τ_{\perp} die transversale Relaxationszeit ist. Diese ist gegeben als

$$\tau_{\perp} = \frac{2}{2 + \zeta L(\zeta)} \tau_D. \quad (3.91)$$

Setzt man diese und die Debyesche Relaxationszeit τ_D aus Gleichung (3.51) in die Rotationsviskosität (3.90) ein, und nimmt weiter an, dass bei geringen Scherraten die Magnetisierung immer noch gleich M_0 ist, so erhält man einen direkten Zusammenhang zwischen der Rotationsviskosität $\Delta\eta$ und dem Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R der Partikel:

$$\Delta\eta = \frac{1}{4}\phi M_S L(\zeta) \frac{1}{2 + \zeta L(\zeta)} \frac{1}{D_R} \mu_0 H. \quad (3.92)$$

Bei den in dieser Arbeit hergestellten Nanostäben kann allerdings auf Grund der Formanisotropie nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die Magnetisierung der Stäbe unabhängig von der Scherrate des Couette Flusses ist, da das von dem Geschwindigkeitsgradienten auf die Partikel übertragene Drehmoment zu einer veränderten Orientierung der Stäbe und damit der Magnetisierung führt [116]. Weiterhin war es in dieser Arbeit auf Grund der sehr geringen Volumina an hergestellten Proben nicht möglich, die Rotationsviskosität der Nanostäbe in kolloidaler Suspension in einer Couette Apparatur nachzuweisen, für den mehrere ml Probe zur Verfügung stehen müssten. Statt dessen wurden die Proben in einem Piezo Axial Vibrator System vermessen (s. Kap. 4.9). Die in diesem System zu erwartende Rotationsviskosität wurde bisher weder für konventionelle Ferrofluide mit sphärischen Partikeln als magnetische Phase, noch für stabförmige Partikel theoretisch beschrieben. Deshalb wird sich in dieser Arbeit darauf beschränkt, die Magnetoviskosität der Nickel Nanostäbe in kolloidaler Suspension experimentell nachzuweisen, ohne die experimentellen Ergebnisse mit einem theoretischen Modell zu vergleichen.

3.4 Optische Eigenschaften

Auf Grundlage der klassischen Elektrodynamik wird im Folgenden die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit den in der kolloidalen Suspension enthaltenen formanisotropen Nanostäben diskutiert. Die Standardwerke von van de Hulst [117] und von Bohren und Huffmann (insbesondere Kapitel 5) [118] dienen hier als Grundlage.

3.4.1 Poyntingvektor

Licht kann allgemein als elektromagnetische Welle beschrieben werden. Dabei stehen die Vektoren des elektrischen Feldes \mathbf{E} und des magnetischen Feldes \mathbf{H} senkrecht aufeinander und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle (Transversalwellen). Die Ausbreitungsrichtung ist über den sogenannten Poyntingvektor $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$ definiert. Allerdings können die meisten Detektoren die Oszillationen des Poyntingvektors mit der Frequenz ω nicht erfassen, sondern nur den zeitlichen Mittelwert von \mathbf{S} , der als

$$\langle \mathbf{S} \rangle = \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} dt' \mathbf{S}(t') \quad \tau \gg \omega^{-1}, \quad (3.93)$$

gegeben ist. Der Betrag dieses Mittelwertes $|\langle \mathbf{S} \rangle|$ entspricht dem Energiefluss pro Zeit- und Flächeneinheit und wird als Intensität I bezeichnet:

$$I = |\langle \mathbf{S} \rangle| = \frac{c\epsilon_0}{2} |E_0|^2 = c\epsilon_0 \langle E^2 \rangle, \quad (3.94)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und E_0 die Feldamplitude sind.

3.4.2 Extinktion

Bringt man eine lichtdurchlässige kolloidale Suspension in einen Lichtstrahl der Intensität I_0 , so wird ein Teil des Lichts an den in der Suspension enthaltenen Nanostäben gestreut und absorbiert. Dies hat zur Folge, dass sich die Intensität des austretenden Lichtstrahls auf einen Wert I reduziert. Die Durchlässigkeit der kolloidalen Suspension wird über den Transmissionsgrad τ charakterisiert, der als das Verhältnis von transmittierter Intensität I zu einfallender Intensität I_0 definiert ist:

$$\tau = \frac{I}{I_0}. \quad (3.95)$$

Als Maß für die Abschwächung der Lichtintensität wird die sogenannte Extinktion E eingeführt. Diese ist gegeben als der negative dekadische Logarithmus des Transmissionsgrades τ :

$$E = -\log \tau = -\log \frac{I}{I_0}. \quad (3.96)$$

Mit dem Lambert-Beerschen Gesetz kann die Extinktion auch als

$$E = \gamma_{ext} \cdot s, \quad (3.97)$$

definiert werden, wobei γ_{ext} der Extinktionskoeffizient und s die Wegstrecke des Lichtstrahls durch die Suspension ist. Betrachtet man nun ein Ensemble von Stäben, die sich

mit der Teilchenkonzentration N in der Suspension befinden, so ergibt sich der Extinktionskoeffizient γ_{ext} als

$$\gamma_{ext} = N \cdot \langle C_{ext} \rangle, \quad (3.98)$$

mit dem sowohl zeitlich auch als räumlich gemittelten Extinktionsquerschnitt $\langle C_{ext} \rangle$. Setzt man nun die Gleichungen (3.97) und (3.98) in Gleichung (3.96) ein, so erhält man für die transmittierte Intensität I

$$I = I_0 \cdot 10^{-N \cdot s \cdot \langle C_{ext} \rangle}. \quad (3.99)$$

Für die Berechnung von I muss also der gemittelte Extinktionsquerschnitt C_{ext} bekannt sein.

Der Extinktionsquerschnitt für ein sphärisches Nanopartikel konnte 1908 von Gustav Mie auf Grundlage der Elektrodynamik über eine Multipolentwicklung analytisch berechnet werden [119]. Numerische Berechnungen für den Extinktionsquerschnitt eines Ensembles von Rotationsellipsoiden existieren zwar [120–122], übersteigen jedoch den Rahmen dieser Arbeit. Deshalb wird sich im Folgenden darauf beschränkt, die Mie-Theorie mit Hilfe von Näherungen so zu vereinfachen, dass ein analytischer Ausdruck für den Extinktionsquerschnitt eines Nanostabes hergeleitet werden kann.

3.4.3 Quasistatisches Regime

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Partikelabmessungen (Radius r bei einer Kugel oder Länge l bei einem Stab) beliebig relativ zur Wellenlänge λ der einfallenden elektromagnetischen Welle sind. Das elektrische Feld E der Welle ändert sich daher sowohl zeitlich wie auch räumlich innerhalb des Partikels (s. Abb. 3.8 - allgemein). Geht man nun aber davon aus, dass die Wellenlänge sehr viel größer ist als die Partikelabmessungen, befindet man sich in dem sogenannten quasistatischem Regime. In diesem Fall kann davon ausgegangen werden, dass das elektrische Feld der Welle zu einem festen Zeitpunkt t_0 innerhalb des Partikels räumlich konstant ist, wie es in Abb. 3.8 - quasistatisch dargestellt ist. Das Partikel ist also in dieser so genannten Rayleigh - Näherung jederzeit homogen polarisiert und verhält sich wie ein perfekter Dipol, so dass höhere Terme der Multipolentwicklung vernachlässigt werden können.

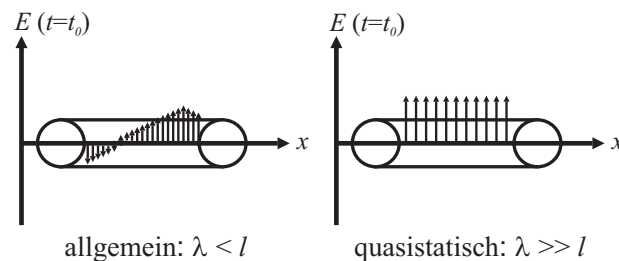


Abbildung 3.8: Das elektrische Feld einer elektromagnetischen Welle der Wellenlänge λ in einem Partikel variiert im Allgemeinen ($\lambda < l$) sowohl räumlich wie auch zeitlich. Bei der quasistatischen Näherung geht man aber davon aus, dass λ sehr viel größer als die Länge l des Partikels ist, so dass das elektrische Feld nur noch zeitlich variiert und räumlich über die Partikellänge konstant bleibt.

Betrachtet man den Extinktionsquerschnitt C_{ext} eines Nanostabensembles, so setzt sich dieser aus zwei Teilen zusammen: Dem Anteil C_{abs} , der durch die Absorption der Stäbe

verursacht wird, und einem Anteil C_{str} , der durch die Streuung an den Stäben zustande kommt. Der Extinktionsquerschnitt ergibt sich somit zu

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{str}. \quad (3.100)$$

Unter Vernachlässigung magnetischer Dipolstrahlung können der Absorptions- und Streuquerschnitt über die stabvolumenabhängige Polarisierbarkeit α' ausgedrückt werden [118]:

$$C_{abs} = k \cdot \text{Im } \alpha', \quad (3.101)$$

$$C_{str} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha'|^2, \quad (3.102)$$

wobei $k = \lambda/2\pi$ die Wellenzahl des Lichts bezeichnet und $\text{Im } \alpha'$ der Imaginärteil der Polarisierbarkeit eines Stabes ist. Zur Berechnung des Extinktionsquerschnittes C_{ext} muss also die Polarisierbarkeit eines Stabes bekannt sein.

3.4.4 Polarisierbarkeit eines Stabes

Da es für die Polarisierbarkeit eines Stabes keinen geschlossenen Ausdruck gibt, nähert man im Folgenden den zylinderförmigen Stab (Länge l , Durchmesser d), wie im Magnetismus (s. Kap. 3.2), mit einem Rotationsellipsoid an, wie es in Abb. 3.9 dargestellt ist. Dabei gilt für die Achsen a_1 , a_2 und a_3 des Ellipsoids (s. Abb. 3.9)

$$a_1 = \frac{l}{2}, \quad a_2 = a_3 = \frac{d}{2}, \quad (3.103)$$

mit der langen Ellipsoidachse $a_1 > a_2 = a_3$. Numerische Simulationen haben gezeigt, dass diese Näherung berechtigt ist, da der Unterschied zwischen der Polarisierbarkeit eines zylinderförmigen Stabes und der eines Rotationsellipsoids mit steigendem Aspektverhältnis vernachlässigbar klein wird [123].

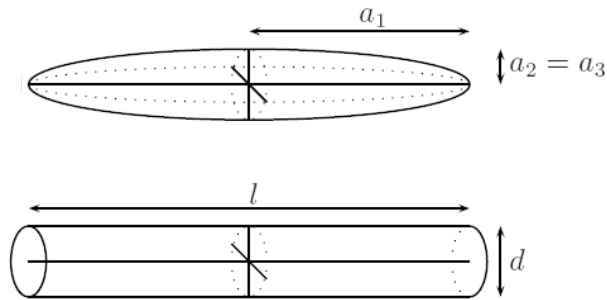


Abbildung 3.9: Der zylinderförmige Stab wird zur Berechnung der Polarisierbarkeit mit einem Rotationsellipsoid angenähert (aus [60]).

Allgemein gibt die Polarisierbarkeit die Stärke der Polarisation \mathbf{P} in Abhängigkeit des elektrischen Feldes \mathbf{E} an:

$$\mathbf{P} = \alpha' \mathbf{E}. \quad (3.104)$$

Wird nun das Koordinatensystem betrachtet, welches von den Hauptachsen eines homogenen Ellipsoids aufgespannt wird, dann ist $\hat{\alpha}$ ein Tensor mit den Diagonalelementen

α'_1 , α'_2 und α'_3 :

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha'_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_3 \end{pmatrix}. \quad (3.105)$$

Mit einem elektrischen Feld der Form

$$\mathbf{E} = E_1 \mathbf{n}_1 + E_2 \mathbf{n}_2 + E_3 \mathbf{n}_3, \quad (3.106)$$

wobei die \mathbf{n}_i 's die Richtungsvektoren in dem Koordinatensystem des Ellipsoids sind, ergibt sich die Polarisierung \mathbf{P} damit zu

$$\mathbf{P} = \alpha'_1 E_1 \mathbf{n}_1 + \alpha'_2 E_2 \mathbf{n}_2 + \alpha'_3 E_3 \mathbf{n}_3. \quad (3.107)$$

Die Polarisierbarkeiten α'_i für ein Rotationsellipsoid sind gegeben als [118]

$$\alpha'_i = \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)}, \quad (3.108)$$

mit ϵ der relativen Permittivität des Stabes und ϵ_m der Permittivität des Suspensionsmedium. Die L_i 's bezeichnen hier die Depolarisationsfaktoren des Stabes, die identisch sind mit den Entmagnetisierungsfaktoren beim Magnetismus (s. Kap. 3.2.1). Diese sind nur von der Form der Partikel abhängig, und genau wie für die Entmagnetisierungsfaktoren muss ihre Summe 1 ergeben:

$$L_1 + L_2 + L_3 = 1. \quad (3.109)$$

Für ein Rotationsellipsoid des Aspektverhältnisses $\Theta = l/d$ ($= \Theta$ eines Stabes) konnte L_1 zu [109]

$$L_1 = \frac{1}{\Theta^2 - 1} \left[\frac{\Theta}{2\sqrt{\Theta^2 - 1}} \cdot \ln \left(\frac{\Theta + \sqrt{\Theta^2 - 1}}{\Theta - \sqrt{\Theta^2 - 1}} \right) - 1 \right], \quad (3.110)$$

berechnet werden. Auf Grund der Rotationssymmetrie können die anderen Depolarisationsfaktoren über L_1 ausgedrückt werden:

$$L_2 = L_3 = \frac{1}{2}(1 - L_1). \quad (3.111)$$

Mit diesen Überlegungen ist es nun möglich, die Extinktion eines Stabensembles als

$$\begin{aligned} E &= sN \langle C_{ext} \rangle, \\ &= sN (\langle C_{abs} \rangle + \langle C_{str} \rangle), \end{aligned} \quad (3.112)$$

anzugeben, wobei räumlich und zeitlich über alle zur Extinktion beitragenden Stäbe gemittelt wird. Wird ein mittleres Stabvolumen V und die volumennormierte Polarisierbarkeit α eingeführt, ergeben sich die Mittelwerte von Streu- und Absorptionsquerschnitt zu

$$\langle C_{abs} \rangle = k \cdot V \cdot \text{Im} \langle \alpha \rangle \quad \text{und} \quad (3.113)$$

$$\langle C_{str} \rangle = \frac{k^4}{6\pi} V^2 \langle |\alpha|^2 \rangle. \quad (3.114)$$

In [60] wurde gezeigt, dass der Streuquerschnitt im quasistatischen Regime für Nanostäbe mit geringen Volumina sehr viel kleiner als der Absorptionsquerschnitt ist, und deshalb

vernachlässigt werden kann. Damit kann der Extinktionsquerschnitt näherungsweise ausgedrückt werden durch

$$\langle C_{ext} \rangle \approx \langle C_{abs} \rangle = k \cdot V \cdot \text{Im} \langle \alpha \rangle. \quad (3.115)$$

In dem betrachteten Fall wird ein Ensemble aus gleichen Stäben mit einem mittleren Volumen V betrachtet. Daher können auch die Depolarisationsfaktoren für alle Stäbe als gleich angenommen werden, allerdings ist die Polarisation α nicht für alle Stäbe gleich, da diese von der Orientierung der Nanostäbe in dem Suspensionsmedium relativ zur Richtung des elektrischen Feldes der einfallenden elektromagnetischen Welle abhängig ist. Die Extinktion eines Stabensembles beträgt somit

$$E = -\log \frac{I}{I_0} \approx s N k V \text{Im} \langle \alpha \rangle, \quad (3.116)$$

mit dem Ensemblemittelwert der Polarisierbarkeit $\langle \alpha \rangle$.

Da es sich in dieser Arbeit um magnetische Nanostäbe handelt, kann die Orientierung der Stäbe durch äußere Magnetfelder beeinflusst werden. Im Folgenden wird die mittlere Polarisierbarkeit zunächst für zwei Extremfälle hergeleitet, nämlich zum einen dass eine isotrope Verteilung der Stäbe bei Abwesenheit eines Magnetfeldes vorliegt, und zum anderen dass das Magnetfeld so stark ist, dass alle Stäbe entlang des Feldes ausgerichtet sind. Danach wird der allgemeine Fall einer anisotropen Orientierungsverteilung bei kleinen Magnetfeldern in einem separaten Kapitel behandelt.

Isotrope Verteilung bei Abwesenheit eines Magnetfeldes

Ist kein äußeres Magnetfeld ($H = 0$) an die kolloidale Suspension angelegt, so sind die Stäbe statistisch in alle drei Raumrichtungen isotrop orientiert. Das bedeutet, dass auch die Polarisierbarkeit der Hauptachsen der Stäbe gleichermaßen zu der mittleren Polarisierbarkeit beitragen:

$$\langle \alpha \rangle_{\times} = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_i = \frac{1}{3} (\alpha_1 + 2 \alpha_2). \quad (3.117)$$

Totale Ausrichtung der Stäbe bei starken Magnetfeldern

Wird ein genügend hohes Magnetfeld $\mu_0 H_{max}$ an die Suspension angelegt, so richten sich die Stäbe mit ihrer langen Stabachse parallel entlang des Feldes aus, da ihr magnetisches Moment auf Grund ihrer Formanisotropie entlang der langen Stabachse fixiert ist. Hierbei muss nun unterschieden werden, in welcher Orientierung sich Magnetfeld und elektrischer Feldvektor des einfallenden Lichtstrahls (Polarisationsrichtung) zueinander befinden. Ist der elektrische Feldvektor senkrecht zum Magnetfeld orientiert, trifft er auch senkrecht auf die lange Stabachse. Demnach wird die kurze Stabachse polarisiert, und die Polarisierbarkeit ergibt sich zu

$$\langle \alpha \rangle_{\perp, max} = \alpha_2 = \alpha_3. \quad (3.118)$$

Ist der elektrische Feldvektor jedoch parallel zum Magnetfeld orientiert, und somit parallel zur langen Stabachse, ist die Polarisierbarkeit gegeben als

$$\langle \alpha \rangle_{\parallel, max} = \alpha_1. \quad (3.119)$$

3.4.5 Unvollständige Ausrichtung der Stäbe bei beliebigen Feldern

Betrachtet man nun den allgemeinen Fall, dass Felder zwischen dem Nullfeld und dem maximalen Feld angelegt werden, so richten sich die Stäbe von der isotropen Verteilung im Nullfeld je nach Feldstärke zunehmend in Feldrichtung aus. Damit geht zusätzlich eine magnetfeldabhängige Änderung der Polarisierbarkeit der Stäbe einher. Um die Polarisierbarkeit zu bestimmen, deren Richtung nun nicht mehr mit einer der Hauptachsen des Ellipsoids zusammenfällt, werden zwei kartesische Koordiantensysteme eingeführt: Zum einen KS , welches von den Hauptträgheitsachsen des Ellipsoid aufgespannt wird (\mathbf{n}_1 , \mathbf{n}_2 und \mathbf{n}_3) und zum anderen KS' , welches von der Polarisationsrichtung (\mathbf{n}'_1 , $\mathbf{E}'_0 = E_0\mathbf{n}'_1$) und Ausbreitungsrichtung (\mathbf{n}'_3) des einfallenden Lichtstrahls aufgespannt wird (\mathbf{n}'_1 , \mathbf{n}'_2 und \mathbf{n}'_3). Für ein beliebiges einfallendes elektrisches Feld \mathbf{E}_0 gilt für die Polarisation in KS

$$\mathbf{P} = \alpha_1 E_{01} \mathbf{n}_1 + \alpha_2 E_{02} \mathbf{n}_2 + \alpha_3 E_{03} \mathbf{n}_3, \quad (3.120)$$

oder in kompakter Schreibweise

$$\mathbf{P} = \hat{\alpha} \mathbf{E}_0, \quad (3.121)$$

mit dem Polarisierbarkeitstensor $\hat{\alpha}$. Analog dazu ergibt sich im Koordinatensystem KS' die Polarisation zu

$$\mathbf{P}' = \hat{\alpha}' \mathbf{E}'_0. \quad (3.122)$$

Da die Hauptträgheitsachsen des Ellipsoids im Allgemeinen nicht mit den Achsen \mathbf{n}'_1 , \mathbf{n}'_2 und \mathbf{n}'_3 von KS' zusammenfallen, kann man \mathbf{P}' , $\hat{\alpha}'$ und \mathbf{E}'_0 bestimmen, indem man die entsprechenden Größen aus KS durch einen Basiswechsel in KS' transformiert:

$$\mathbf{P}' = \hat{A} \mathbf{P}, \quad (3.123)$$

$$\mathbf{E}'_0 = \hat{A} \mathbf{E}_0, \quad (3.124)$$

$$\hat{\alpha}' = \hat{A}^T \hat{\alpha} \hat{A}, \quad (3.125)$$

wobei die Einträge der Transformationsmatrix \hat{A} gegeben sind als

$$A_{ij} = \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}'_j. \quad (3.126)$$

Für eine elektromagnetische Welle, die in \mathbf{n}'_1 -Richtung polarisiert ist, ergibt sich die Polarisierbarkeit in KS' zu

$$\alpha'_1 = \frac{P'_1}{E'_{01}}, \quad (3.127)$$

und mit den Transformationen aus den Gleichungen (3.123), (3.124) und (3.125)

$$\alpha'_1 = A_{11}^2 \alpha_1 + A_{21}^2 \alpha_2 + A_{31}^2 \alpha_3, \quad (3.128)$$

mit

$$A_{11}^2 + A_{21}^2 + A_{31}^2 = 1. \quad (3.129)$$

Wird nun ein Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}$ angelegt, das mit der langen Stabachse den Winkel ϑ einschließt, und ist die Polarisationsrichtung des eingestrahlten Lichts parallel zu diesem Feld orientiert, so ergibt sich A_{11} gerade zu

$$A_{11} = \mathbf{n}_1 \mathbf{n}'_1 = \cos \vartheta. \quad (3.130)$$

Mit der Voraussetzung, dass die beiden kurzen Achsen des Ellipsoids gleich sind, $a_1 = a_2$, und unter Berücksichtigung von Gleichung (3.129) erhält man die Polarisierbarkeit eines Stabes als

$$\alpha_{\parallel} = \cos^2(\vartheta)\alpha_1 + (1 - \cos^2 \vartheta)\alpha_2. \quad (3.131)$$

Für den Fall, dass die Polarisationsrichtung senkrecht zum angelegten Feld ist, so ist

$$A_{11} = \mathbf{n}_1 \mathbf{n}'_1 = \cos\left(\frac{\pi}{2} - \vartheta\right) = \sin \vartheta, \quad (3.132)$$

und die Polarisierbarkeit eines Stabes ergibt sich zu

$$\alpha_{\perp} = \frac{1 - \cos^2 \vartheta}{2}\alpha_1 + \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2}\alpha_2. \quad (3.133)$$

Erweitert man nun die Überlegung für einen Stab hin zu einem Stabensemble, ergeben sich die Polarisierbarkeiten unter der Voraussetzung, dass α_1 und α_2 konstant sind, zu

$$\langle \alpha_{\parallel} \rangle = \langle \cos^2 \vartheta \rangle \alpha_1 + (1 - \langle \cos^2 \vartheta \rangle) \alpha_2, \quad (3.134)$$

und

$$\langle \alpha_{\perp} \rangle = \frac{1 - \langle \cos^2 \vartheta \rangle}{2} \alpha_1 + \frac{1 + \langle \cos^2 \vartheta \rangle}{2} \alpha_2. \quad (3.135)$$

Die Feldabhängigkeit der mittleren Polarisierbarkeit steckt also in der Feldabhängigkeit des Ensemblemittelwertes $\langle \cos^2 \vartheta \rangle$ und es werden konkrete Werte für $\langle \cos^2 \vartheta \rangle$ benötigt. Dazu wird die Orientierungsverteilungsfunktion $n(\vartheta)$ eingeführt, wobei $n(\vartheta)d\vartheta$ angibt, wieviel Stäbe mit ihrer langen Stabachse einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit dem angelegten Magnetfeld $\mu_0 \mathbf{H}$ einschließen.

Ist kein externes Magnetfeld angelegt, dann gilt

$$n(\vartheta, \mu_0 H = 0) d\vartheta = \frac{n}{2} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (3.136)$$

Durch das Anlegen eines Magnetfeldes ist die Orientierung der Stäbe nicht mehr isotrop, sondern erhält eine Vorzugsrichtung, wobei die Energie eines Stabes dabei gegeben ist als

$$W = -\mu\mu_0 \mathbf{H} = -\mu\mu_0 H \cos \vartheta, \quad (3.137)$$

mit dem totalen magnetischen Moment eines Stabes μ . Die thermische Energie wirkt dieser Ausrichtung allerdings entgegen, weshalb sich mit Hilfe der Boltzmann-Statistik die Anzahl der Stäbe, die um den Winkel ϑ von der vorgegebenen Feldrichtung abweichen, als

$$n(\vartheta)d\vartheta \sim e^{\zeta} \sin \vartheta d\vartheta, \quad (3.138)$$

angeben lässt, wie in Abb. 3.10 gezeigt. ζ ist dabei das Verhältnis von magnetischer Energie zu thermischer Energie ($\zeta = \mu\mu_0 H / k_B T$), wie es in Kapitel 3.2.3 bereits definiert wurde.

Aus der Randbedingung, dass die Gesamtanzahl der Stäbe gleich N sein muss,

$$N = \int_0^{\pi} n(\vartheta) d\vartheta, \quad (3.139)$$

ergibt sich die Proportionalitätskonstante.

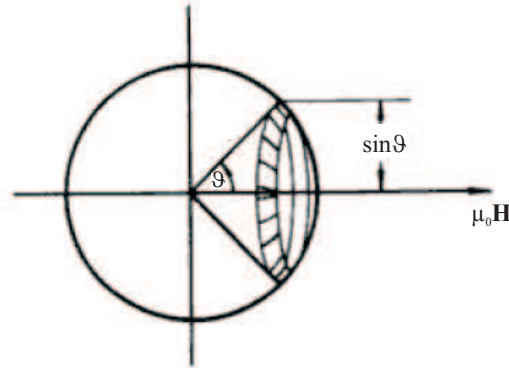


Abbildung 3.10: Orientierungsverteilung der Stäbe, die um den Winkel ϑ von der vorgegebenen Feldrichtung abweichen. Hierbei schließen bei einem beliebigen Feld eine Anzahl von $n(\vartheta)d\vartheta$ Stäbe einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ mit einer beliebigen Achse ein (aus [32]).

Damit erhält man die gesuchten mittleren $\langle \cos^2 \vartheta \rangle$ -Terme:

$$\begin{aligned} \langle \cos^2 \vartheta \rangle &= \frac{\int_0^\pi \cos^2 \vartheta \cdot e^{\zeta \cos \vartheta} \cdot \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^\pi e^{\zeta \cos \vartheta} \cdot \sin \vartheta d\vartheta} \\ &= \frac{2 + \zeta^2 - 2\zeta \coth \zeta}{\zeta^2}. \end{aligned} \quad (3.140)$$

Die Extinktion eines Stabensembles ist somit bekannt, und nach Gleichung (3.96) ergibt sich für das Verhältnis von transmittierter Intensität zu einfallender Intensität

$$\frac{I_{\parallel, \perp}(\mu_0 H)}{I_0} = 10^{-s N k V \text{Im}(\langle \alpha_{\parallel, \perp} \rangle(\mu_0 H))}. \quad (3.141)$$

Frühere Arbeiten haben gezeigt, dass das bisher beschriebene theoretische Modell den Verlauf der Messdaten zwar qualitativ beschreibt, quantitativ jedoch eine Diskrepanz in den Absolutwerten besteht [60, 124, 125]. Diese Diskrepanz konnte auf einen Agglomeratanteil in den kolloidalen Suspensionen zurückgeführt werden. Das theoretische Modell beschreibt nur das Verhalten von Einzelstäben in der Suspension. Wie elektronenmikroskopische Aufnahmen der Stäbe aber gezeigt haben, ist es nicht möglich, einen, wenn auch geringen, Anteil an Stabagglomeraten während des Syntheseprozesses zu verhindern. Auf Grund der dipolaren Wechselwirkung zwischen den Stäben, lagern sich diese dabei bevorzugt parallel zueinander an (s. Kap. 3.2.4). Bei der Bildung eines Dimers richten sich die magnetischen Momente der zwei Stäbe aus Gründen der Energieminimierung antiparallel aus, so dass das Gesamtglomerat kein Nettomoment besitzt. Bei der Transmissionsmessung können solche Agglomerate deswegen nicht im Magnetfeld ausgerichtet werden, tragen aber trotzdem zur Extinktion bei. Um diese Tatsache in dem theoretischen Modell zu berücksichtigen, werden zwei Partikelfraktionen eingeführt: Die erste berücksichtigt alle freien Einzelstäbe mit der Polarisierbarkeit $\langle \alpha \rangle_{\parallel, \perp}(\mu_0 H)$ und der Teilchenkonzentration N_f . Die zweite Partikelfraktion umfasst alle Agglomerate die kein Nettomoment besitzen, und daher nicht im Magnetfeld ausgerichtet werden. Diese besitzen die Polarisierbarkeit α_\times und die Teilchenkonzentration N_A . Die Gesamtteilchenkonzentration ergibt sich also zu $N_{Tot} = N_f + N_A$. Wird die Teilchenkonzentration der freien Stäbe durch $N_f = N_{Tot} - N_A$ ausgedrückt ergibt sich für

die Gesamtpolarisierbarkeit der beiden Partikelfractionen [125]:

$$\langle \alpha \rangle_{\parallel, \perp}^{Tot} = \frac{N_{Tot} - N_A}{N_{Tot}} \langle \alpha \rangle_{\parallel, \perp}(\mu_0 H) + \frac{N_A}{N_{Tot}} \alpha_{\times}, \quad (3.142)$$

und für das Verhältnis von transmittierter Intensität zu eingestrahelter Intensität:

$$\frac{I_{\parallel, \perp}(\mu_0 H)}{I_0} = 10^{-skV N_{Tot} (n_A \text{Im}(\alpha_{\times}) + (1 - n_A \text{Im}(\alpha_{\parallel, \perp})))}. \quad (3.143)$$

Mit dem Agglomeratanteil

$$n_A = \frac{N_A}{N_{Tot}} \quad (3.144)$$

lassen sich Aussagen über die Qualität der Probe treffen [125].

Kapitel 4

Experimentelle Messmethoden

4.1 Elektronenmikroskopie

Nach der Synthese der kolloidalen Suspensionen wurden die darin enthaltenen Stäbe mittels Elektronenmikroskopie bezüglich ihrer Struktur charakterisiert. Dabei wurde jede Probe sowohl transmissionselektronenmikroskopisch als auch rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Elektronenmikroskope haben ein viel höheres Auflösungsvermögen als konventionelle Lichtmikroskope. Nach Abbe [126] beträgt das maximale Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops

$$a = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}. \quad (4.1)$$

Dabei ist a der Abstand zweier Punkte, die gerade noch aufgelöst werden können, λ die Lichtwellenlänge, und $n \sin \alpha$ die numerische Apertur, mit dem Brechungsindex des Mediums n und dem halben Öffnungswinkel der Linse α . Diese Gleichung zeigt, dass das Auflösungsvermögen unter Vernachlässigung von Linsenfehlern von der Wellenlänge der verwendeten Energiequelle abhängt. Mit der Entdeckung des Wellencharakters von Elektronen 1925, wurde diesen eine Wellenlänge zugeordnet, die sich aus

$$\lambda = \frac{h}{p}, \quad (4.2)$$

ergibt [127], wobei h das Plancksche Wirkungsquantum und p den Impuls der Elektronen bezeichnet. Werden Elektronen zur Abbildung verwendet, kann über die Geschwindigkeit der Elektronen deren Wellenlänge eingestellt werden. Die Wellenlänge eines Elektrons liegt bei einer Beschleunigungsspannung von 50 kV bei ungefähr 0.005 nm und ist damit um einen Faktor 100000 geringer als die von sichtbarem Licht, die zwischen 500 und 1000 nm liegt. Unter Berücksichtigung von Linsenfehlern kann allerdings mit einem Elektronenmikroskop nur eine 1000-fach höhere Auflösung als mit einem Lichtmikroskop erreicht werden, die damit bei etwa 0.1 nm und bei Verwendung einer Cs-Korrektur der sphärischen Aberration auch etwas darunter liegt [128].

4.1.1 Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Im Folgenden wird nun der prinzipielle Aufbau eines TEM vorgestellt und die Bildentstehung erläutert. Dabei befindet sich der gesamte Aufbau in einem Hochvakuum, da Elektronen mit Atomen oder Molekülen in der Luft wechselwirken und so von dem

gewünschten Strahlengang abgelenkt werden können.

In Abb. 4.1 ist der prinzipielle Strahlengang in einem TEM schematisch dargestellt. Als Elektronenquelle wird hier eine LaB_6 -Kathode verwendet. Die Elektronen werden mit einer typischen Spannung von 200 kV zur Anode hin beschleunigt und durch den Wehneltzylinder gebündelt. Beim Durchgang durch die zwei Kondensoren (magnetische Spulen) wird der Elektronenstrahl auf die Probe fokussiert.

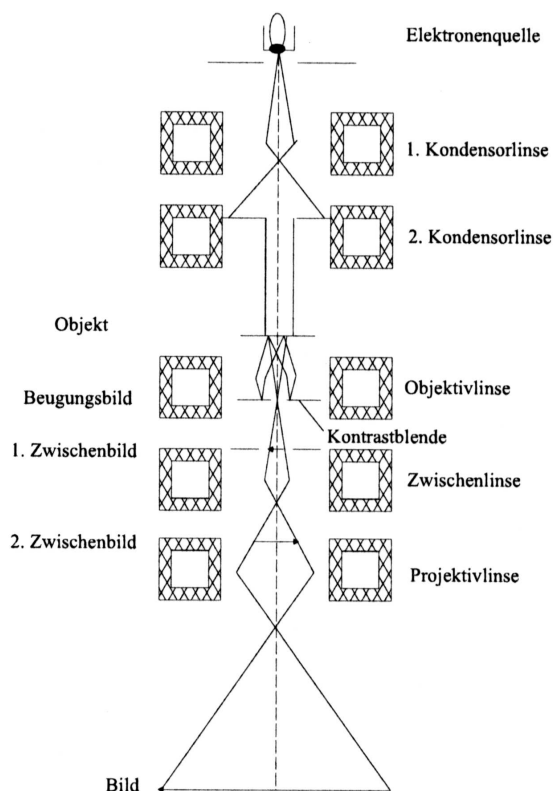


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Strahlengangs in einem Transmissions-elektronenmikroskop (aus [129]).

Nach dem Passieren der Probe trifft der Strahl auf die Kontrastblende. Die Strahlen, die von dieser durchgelassen werden, werden von der Objektivlinse vergrößert (1. Zwischenbild Abb. 4.1). Die darauffolgende Zwischenlinse und Projektivlinse vergrößern das Zwischenbild noch zweimal, so dass ein in drei Stufen vergrößertes Bild auf dem fluoreszierenden Schirm zu sehen ist. Mit Hilfe eines EBCCD-Detektors (Electron Bombarded CCD) können die auf dem Schirm zu sehenden Bilder mit einem Computer aufgenommen werden.

Werden Proben untersucht, die eine kristalline Struktur aufweisen, entsteht bei der Probedurchstrahlung neben dem transmittiertem Primärstrahl auch noch an den Kristalliten abgebeugte Strahlung. Wird die Kontrastblende (s. Abb. 4.1) so eingestellt, dass nur der Primärstrahl zur Bildentstehung beiträgt, spricht man von einer Hellfeldaufnahme. Die Kristallite, die mit dem einfallendem Elektronenstrahl die Bragg-Bedingung erfüllen, erscheinen in dieser Aufnahme besonders dunkel, da hier die meiste Strahlung gebeugt wird, und nicht mehr zur Bildentstehung beiträgt. Lässt dagegen die Kontrastblende nur die gebeugte Strahlung durch, so spricht man von einer Dunkelfeldaufnahme.

Die Kristallite, die zu dem einfallenden Elektronenstrahl in Braggbedingung liegen, erscheinen dabei besonders hell.

Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit hergestellten Nickelnanostäbe mittels TEM wurde eine verdünnte Suspension des Kolloids auf ein mit einem dünnen Kohlenstofffilm überzogenen Kupfernetz getropft. Dieses wird an Luft getrocknet, so dass die auf dem Netz verbleibenden Stäbe mit einem TEM *JEM 2011* der Firma *Jeol* untersucht werden können.

Da in dieser Arbeit die TEM-Bilder nur zur Ausmessung der Stabdimensionen verwendet wurde, nicht aber zur Untersuchung ihrer kristallinen Struktur, wurden hier nur Hellfeldaufnahmen der Proben gemacht. In Abb. 4.2 ist eine solche Aufnahme von den Nickelnanostäben zu sehen. Mit Hilfe dieser TEM - Aufnahmen lassen sich der magnetische Kern, sowie die unmagnetische Nickeloxidschicht der Stäbe darstellen und so ein mittlerer Durchmesser und eine mittlere Länge der Nickelstäbe inklusive Oxidhülle bestimmen.

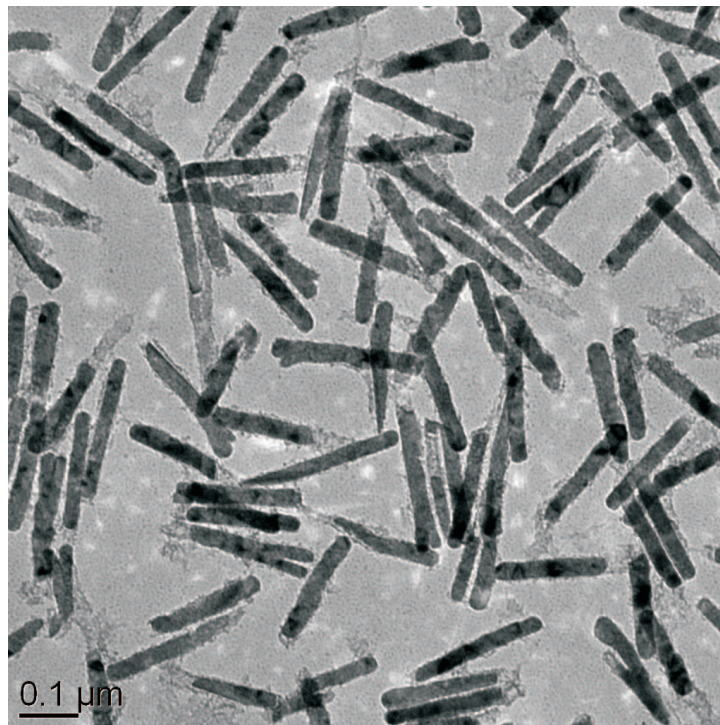


Abbildung 4.2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Nickelnanostäbe.

4.1.2 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Der prinzipielle Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abb. 4.3 schematisch dargestellt. Auch hier befindet sich der gesamte Aufbau in einem Hochvakuum. Als Elektronenquelle dient eine Feldemissionskathode (s. Abb. 4.3 (1)). Die Elektronen werden von dort in dem Wehnelt - Zylinder (2) gebündelt und mit typischerweise 20 kV zur Anode (3) hin beschleunigt. In der Elektronenoptik (4 - 7), die aus einem Blendensystem und magnetischen Spulen besteht, wird der Elektronenstrahldurchmesser auf die gewünschte Größe verkleinert, und auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Mit Hilfe

der Scanningspulen (9) wird die Probenoberfläche, sowie das in der Bildröhre (8) entstandene Bild, synchron zeilenweise abgerastert. Beim Auftreffen der beschleunigten Elektronen auf die Probenoberfläche entstehen auf Grund der Wechselwirkung von Elektronen und Probe eine Vielzahl verschiedener Signale: Sekundärelektronen, rückgestreute Elektronen, charakteristische Röntgenstrahlung, Röntgenbremsstrahlung, Auger - Elektronen und Kathodolumineszenz. Je nachdem welche Information über die Probe gewonnen werden soll, wird ein bestimmtes Signal mit dem entsprechenden Detektor erfasst und verstärkt. Damit wird dann die Helligkeit der Bildröhre moduliert.

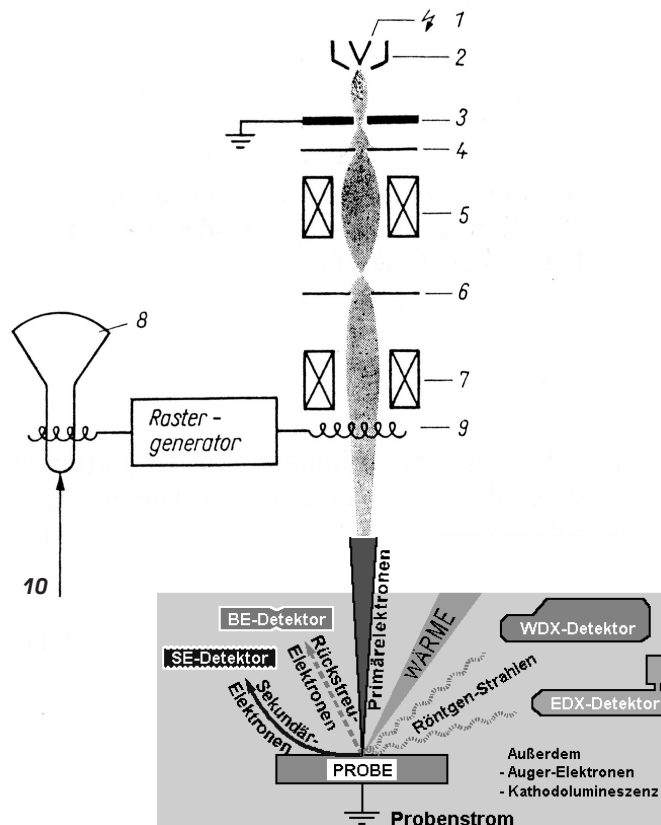


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (aus [130]).
 1 Kathode, 2 Wehnelt-Zylinder, 3 Anode, 4 Blende, 5 magnetische Spule, 6 Blende, 7 Magnetische Linse, 8 Bildröhre, 9 Scanningspulen, 10 Röntgensignale, Elektronensignale.

Da man auch hier nur Informationen über die Dimensionen der Stäbe erhalten will, wird mit dem Signal der Sekundärelektronen (SE) gearbeitet. Dieses liefert eine sehr hohe Auflösung und Tiefenschärfe. Sekundärelektronen sind Hüllenelektronen, die bei dem Auftreffen des Primärstrahls aus dem oberflächennahen Bereich der Probe herausgeschlagen werden. In Abb. 4.4 ist ein solches SE-Bild der Nickelnanostäbe gezeigt. Zur rasterelektronenmikroskopischen Charakterisierung der Stäbe wurde ein Tropfen verdünnter Suspension auf ein Stück Siliziumwafer gegeben. Dieser wurde ebenfalls an Luft getrocknet, so dass die Stäbe mit einem REM *JSM-7000 F* der Firma *Jeol* untersucht werden konnten.

In den REM-Aufnahmen ist im Gegensatz zum TEM nicht nur der Nickelstab mit der Oxidhülle zu sehen, sondern der komplette Stab inklusive der umhüllenden organischen Surfactantschicht.

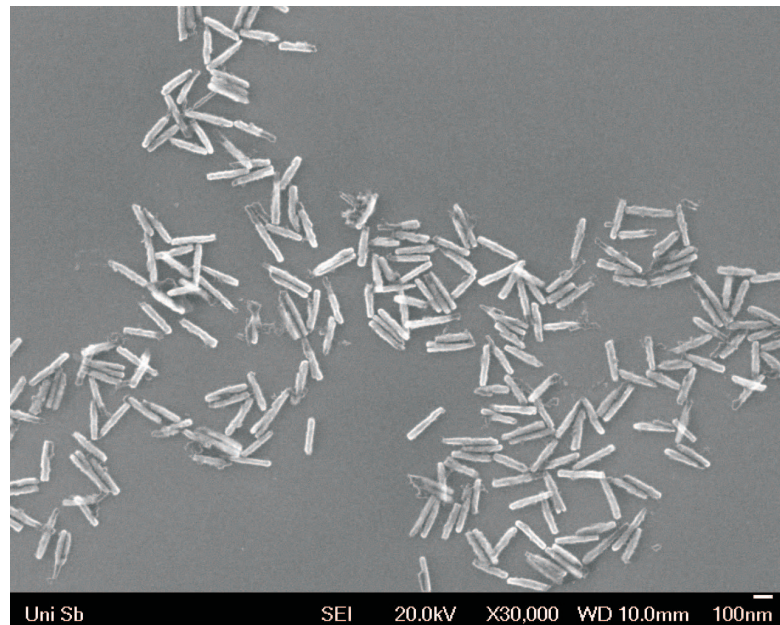


Abbildung 4.4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Nickelnanostäbe.

4.2 Magnetisierungsmessungen mit einem Vibrating Sample Magnetometer (VSM)

Die Magnetisierungsmessungen wurden an einem Vibrating Sample Magnetometer VSM 7400 der Firma *Lakeshore* durchgeführt. Der schematische Aufbau eines solchen VSM ist in Abb. 4.5 dargestellt.

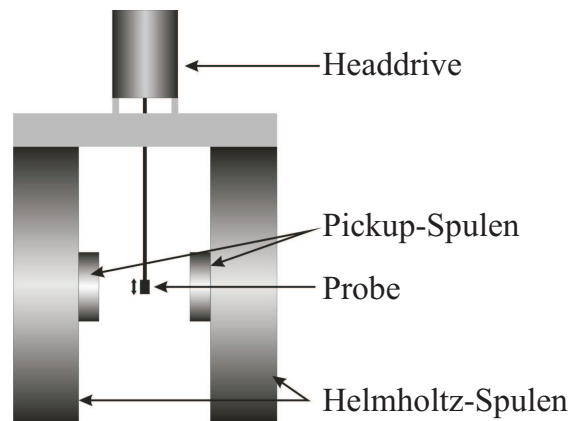


Abbildung 4.5: Schematischer Aufbau eines Vibrating Sample Magnetometers.

Das homogene, statische Magnetfeld wird von einem Helmholtz - Spulenpaar erzeugt. In der Mitte dieses Spulenpaares wird die Probe justiert, die über einen Probenstab mit dem so genannten Headdrive verbunden ist. Dieser versetzt die Probe in eine vertikale, harmonische Schwingung. Das hat eine zeitlich periodische Änderung der magnetischen Flussdichte durch die Probe zur Folge, wodurch eine Spannung induziert wird, die von den Pickup - Spulen detektiert wird. Die Spannung ist proportional zu dem magnetischen Moment m der Probe. So ist es nach einer Kalibrierung mit einem Standard möglich,

das magnetische Moment einer Probe in Abhängigkeit von dem Magnetfeld $\mu_0 H$ aufzunehmen.

Das hier verwendete Gerät von *Lakeshore* erzeugt Magnetfelder in einem Bereich von $-2\text{T} - +2\text{T}$. Der Messbereich für das magnetische Moment m liegt zwischen 10^{-5}emu und 10^4emu . Für die Messung an einer Probe werden $135\ \mu\text{l}$ der Ausgangssuspension in einen Teflonbecher gefüllt, und in der Mitte des Helmholtz-Spulenpaars justiert. Alle Magnetisierungsmessungen wurden bei Raumtemperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) durchgeführt. In Abb. 4.6 ist eine solche Magnetisierungsmessung gezeigt.

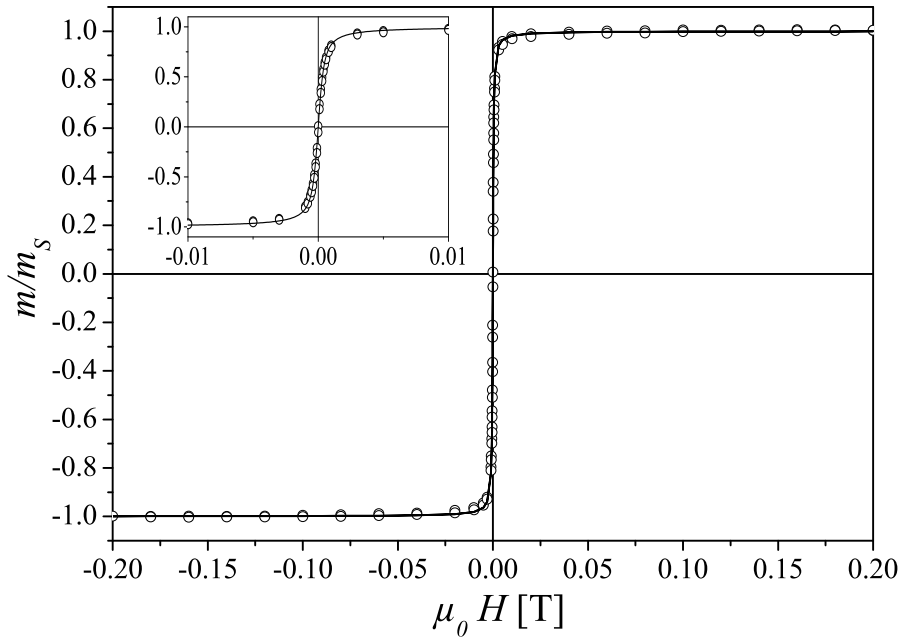


Abbildung 4.6: Magnetisierungskurve einer kolloidalen Suspension mit der Stablänge $\langle l_{TEM} \rangle = 125\text{ nm}$ und dem Stabdurchmesser $\langle d_{TEM} \rangle = 23\text{ nm}$ (s. Kap. 5.1.1, Tabelle 5.1, Probe 6). Aufgetragen ist das normierte magnetische Moment m/m_S als Funktion des externen Magnetfeldes $\mu_0 H$. Die Linie ist ein Fit der Daten nach Gleichung (3.84) mit $\mu = 2.3 \cdot 10^{-17}\text{ Am}^2$ und $m_S = 2.2 \cdot 10^{-5}\text{ Am}^2$.

Wie in Kap. 3.2.3 theoretisch beschrieben, zeigen die ferromagnetischen Nickelnanostäbe in der kolloidalen Suspension auf Grund Brownscher Relaxation ein superparamagnetisches Magnetisierungsverhalten. Durch die Anpassung der Daten mit einer Langevinfunktion nach Gleichung (3.84) kann das mittlere totale magnetische Moment pro Stab μ und das Sättigungsmoment m_S bestimmt werden. Für die in Abb. 4.6 gezeigte Probe ergibt sich $\mu = 2.3 \cdot 10^{-17}\text{ Am}^2$ und $m_S = 2.2 \cdot 10^{-5}\text{ Am}^2$. Mit der Kenntnis von m_S lässt sich weiterhin der Volumenanteil an magnetischer Phase ϕ berechnen:

$$\phi = \frac{V_{Ni}}{V_{ges}} = \frac{m_S}{M_S \cdot V_{ges}}. \quad (4.3)$$

Dabei ist V_{Ni} das in der Probe enthaltene Nickelvolumen, V_{ges} das Gesamtvolumen der vermessenen kolloidalen Suspension (hier $V_{ges} = 135\ \mu\text{l}$) und $M_S \approx 4.85 \cdot 10^5\text{ A/m}$ die

Sättigungsmagnetisierung von Nickel bei Raumtemperatur¹ [108]. Für die in Abb. 4.6 gezeigte Probe ergibt sich der Volumenanteil an magnetischer Phase damit zu $\phi = 3 \cdot 10^{-4}$.

Die intrinsischen ferromagnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe werden ersichtlich, wenn die Stäbe in einer elastischen Matrix statt in einer flüssigen Phase dispergiert sind und dadurch an einer freien Rotation gehindert werden. Bender et al. haben gezeigt, dass der Schermodul eines 10 wt%-igen Gelatinegels groß genug ist, um eine Stabrotation praktisch zu unterbinden [78]. Um den Ferromagnetismus der Stäbe nachzuweisen, wird daher ein Ferrogel aus der Ausgangssuspension, welche in Abb. 4.6 vermessen wurde, mit dem selben Volumenanteil an magnetischer Phase hergestellt. Auch hier werden 135 μl in einen Teflonbecher gegeben und in das VSM eingebaut. Die Magnetisierungskurve dieses Ferrogels ist in Abb. 4.7 zu sehen. Sie zeigt einen für Ferromagnete typischen hysteretischen Verlauf.

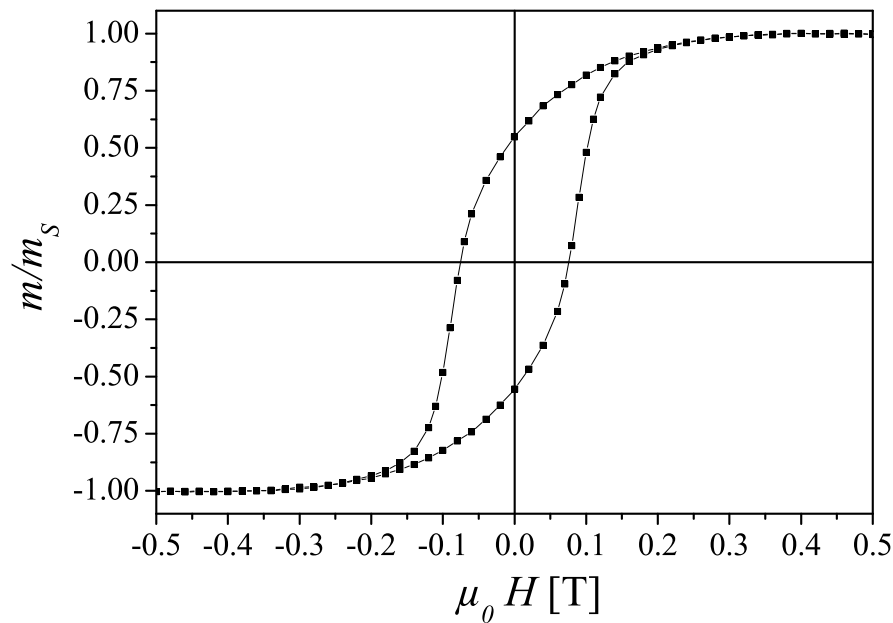


Abbildung 4.7: Magnetisierungskurve eines Ferrogels. Die Ausgangssuspension war die gleiche, die in Abb. 4.6 vermessen wurde. Aufgetragen ist das normierte magnetische Moment m/m_s als Funktion des externen Magnetfeldes $\mu_0 H$.

4.3 Statische, magnetfeldabhängige optische Transmissionsmessung

In Abb. 4.8 ist der experimentelle Aufbau zur statischen Messung der magnetfeldabhängigen Transmission schematisch dargestellt. Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser (L) HRP015 der Firma Thorlabs mit einer Wellenlänge $\lambda = 633$ nm. Der

¹Es wird angenommen, dass das nanokristalline Nickel dieselbe Sättigungsmagnetisierung besitzt wie die Nickelvolumenphase.

Lichtstrahl mit der Intensität I_0 fällt dann auf ein $\lambda/2$ -Plättchen (P), so dass die Polarisationssebene des Lichts entweder parallel oder senkrecht zu dem Magnetfeld gedreht werden kann. An einem Strahlteiler (T) wird ein kleiner Teil des Strahls ausgekoppelt, der dann auf einen Referenzdetektor (D_R) (*Thorlabs DET36A*) trifft. Der durchgehende Strahl durchdringt eine Küvette der Querschnittsfläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$, in der sich die kolloidale Suspension (F) befindet. Diese ist in einem homogenen Magnetfeld justiert, das von einem Helmholtz-Spulenpaar (S) erzeugt wird. Die Spulen werden über einen externen Stromgeber (*TTi TSX3510P*) gesteuert, mit dem bei einer maximalen Stromstärke von 5 A ein Magnetfeld von 36 mT erzeugt werden kann. Nach dem Durchgang durch die Probe wird die Intensität I des transmittierten Lichtstrahls mit einem Detektor (D) (*Thorlabs DET36A*) gemessen, wobei der Ausgangsstrom des Detektors proportional zu I ist.

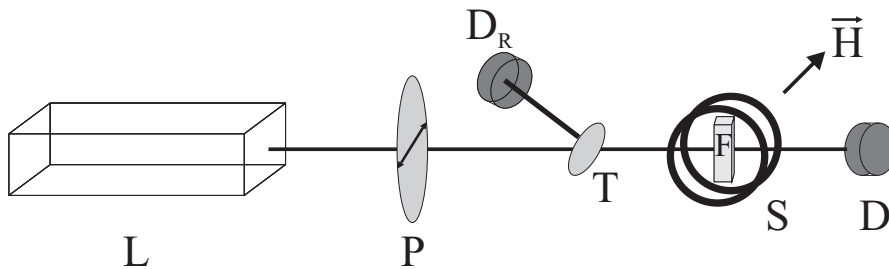


Abbildung 4.8: Experimenteller Aufbau zur statischen Messung der magnetfeldabhängigen optischen Transmission. Der Lichtstrahl eines Laser (L) wird durch ein $\lambda/2$ -Plättchen (P) entweder senkrecht oder parallel zum Magnetfeld polarisiert. Ein kleiner Teil des Strahls wird an dem Strahlteiler (T) ausgekoppelt und zu einem Referenzdetektor (D_R) geleitet. Der Hauptstrahl trifft auf eine Küvette, in der sich die kolloidale Suspension (F) befindet. Die Küvette ist in dem homogenen Magnetfeld platziert, das von einem Helmholtz-Spulenpaar (S) erzeugt wird. Nach dem Durchgang durch die Probe fällt der Strahl auf den Detektor (D).

Um Intensitätsschwankungen in der Laserintensität auszugleichen, werden die Spannungen beider Detektoren (D und D_R) mit Hilfe einer Messkarte (*National Instruments PCI 6024I*) gemessen, und das Spannungsverhältnis $Q = U_D/U_{D_R}$, welches proportional zu $I/I_0 = \text{const} \times Q$ ist, berechnet. Die gesamte Messung und Datenerfassung wird über ein *Labview*-Programm gesteuert.

Die Ausgangssuspension wird für die Transmissionsmessung auf einen Volumenanteil an magnetischer Phase von $\approx 10^{-7}$ verdünnt. In Abb. 4.9 ist das experimentelle Ergebnis einer solchen Messung zu sehen. Aufgetragen ist die auf I_0 normierte transmittierte Intensität einmal parallel zum Magnetfeld polarisiert I_{\parallel} und einmal senkrecht zum Magnetfeld polarisiert I_{\perp} als Funktion des externen Feldes $\mu_0 H$. Ist die Polarisationssebene des einfallenden Lichtstrahls senkrecht zum Magnetfeld ausgerichtet, so nimmt die transmittierte Intensität I_{\perp} mit steigendem Magnetfeld zu. Ist die Polarisationssebene dagegen parallel zum Magnetfeld orientiert, so nimmt die transmittierte Intensität I_{\parallel} mit steigendem Magnetfeld ab. Die durchgezogene Linie ist ein Datenfit mit Gleichung (3.143), wobei die Stablänge l , die man aus vorhergehenden TEM-Untersuchungen bestimmt hat, fest vorgegeben wird. Die variablen Größen der Anpassung, der Stabdurchmesser d_{DC} , die Gesamtanzahl an Stäben N_{Tot} und der Agglomeratanteil n_A , können durch einen least-square Fit bestimmt werden. Hier sei angemerkt, dass der Stabdurchmesser d_{DC} nur der Durchmesser des magnetischen Kerns der Stäbe ist, im Gegensatz zur

TEM - Auswertung, bei der man den magnetischen Kern plus die Oxidhülle ausmisst. Mit diesem Stabdurchmesser kann über den Zusammenhang $\mu_{DC} = V \cdot M_S = \pi \frac{d_{DC}^2}{4} \cdot l \cdot M_S$ das mittlere magnetische Moment pro Stab μ_{DC} berechnet werden. V bezeichnet hierbei das magnetische Stabvolumen und M_S die Sättigungsmagnetisierung von Nickel ($M_S = 4.85 \cdot 10^5$ A/m) [108].

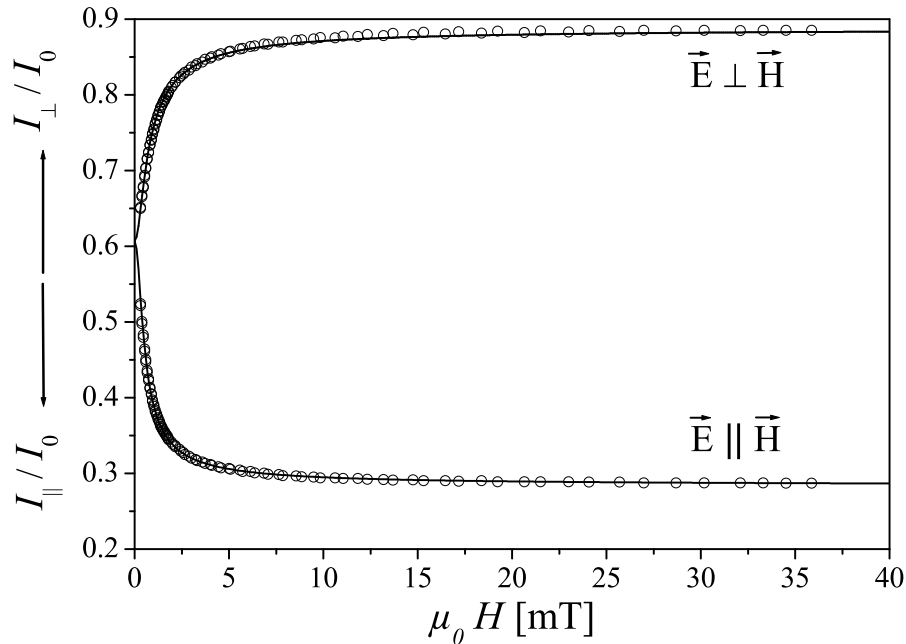


Abbildung 4.9: Magnetfeldabhängige Transmissionsmessung an der gleichen kolloidalen Suspension wie in Abb. 4.6, verdünnt um einen Faktor 1000 (s. Kap. 5.1.1, Tabelle 5.1, Probe 6). Aufgetragen sind die Intensitäten I normiert auf die Intensität I_0 als Funktion des Magnetfeldes $\mu_0 H$, wobei bei I_{\parallel} die Polarisationssebene des einfallenden Lichts parallel zum Magnetfeld gedreht ist, und bei I_{\perp} senkrecht dazu. Die durchgezogene Linie ist ein Fit der Daten nach Gleichung (3.143) mit dem Stabdurchmesser $d_{DC} = 22.5$ nm, der Gesamtanzahl an Stäben $N_{Tot} = 8.7 \cdot 10^{15}$ und dem Agglomeratanteil $n_A = 0.18$. Aus dem magnetischen Durchmesser d_{DC} kann das mittlere totale magnetische Moment pro Stab zu $\mu_{DC} = 2.4 \cdot 10^{-17}$ Am² berechnet werden (s. Text).

4.4 AC Magnetisierungsmessung

Die AC Magnetisierungsmessungen wurden an einem Extraktionsmagnetometer *PPMS* der Firma *Quantum Design* durchgeführt. Der schematische Aufbau eines solchen Extraktionsmagnetometer ist in Abb. 4.10 dargestellt. Im Gegensatz zum VSM wird hier die Änderung der magnetischen Flussdichte in der Probe nicht durch eine harmonische Schwingung erzeugt, sondern, indem die Probe mehrmals mit konstanter Geschwindigkeit aus dem Feld herausgezogen wird. Ein System von Pickup-Spulen detektiert dabei die induzierte Spannung. Ein heliumgekühlter Supraleiter dient als felderzeugende Spule mit maximalen Feldern von ± 9 T. Bei der zusätzlichen ACMS-Option existiert ein weite-

res Spulenpaar, welches magnetische Wechselfelder bis zu einer Amplitude von 1.4 mT in einem Frequenzbereich $f = \frac{\omega}{2\pi}$ von 10 Hz - 10000 Hz erzeugen kann. Somit ist es möglich das feld- und frequenzabhängige magnetische Moment einer Probe bei Einsatz einer Heliumkühlung und entsprechender Gegenheizung in einem Temperaturbereich von 5 K bis 350 K zu messen. Das Auflösungsvermögen liegt für die DC-Messung bei $2.5 \cdot 10^{-5}$ emu und für die AC-Option bei $2.5 \cdot 10^{-7}$ emu.

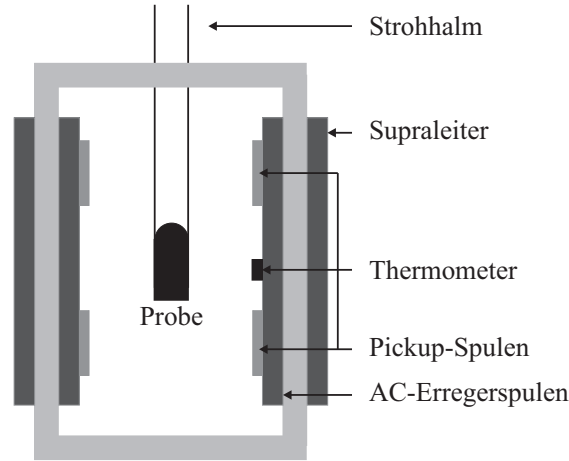


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau eines Extraktionsmagnetometers.

Mit einer solchen AC-Magnetisierungsmessung ist es möglich, die Debyesche Relaxationszeit, und somit den Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe zu bestimmen. Im Folgenden wird die Vorgehensweise dafür erläutert.

Ein schwaches magnetisches Wechselfeld,

$$\tilde{H}(\omega) = H_0 e^{i\omega t}, \quad (4.4)$$

wird an die Probe angelegt. Dabei ist H_0 die Feldamplitude, ω ist die Kreisfrequenz und t die Zeit. Die daraus resultierende kleine Rotation der Stäbe, die mit einer durch Rotationsreibung verursachten zeitlichen Verzögerung dem anregenden Feld folgen, hat eine periodische Änderung der Probenmagnetisierung M zur Folge. Daraus ergibt sich die Suszeptibilität χ zu einer komplexen Größe mit einem Realteil $\chi'(\omega)$ und einem Imaginärteil $\chi''(\omega)$:

$$\tilde{\chi}_D(\omega) = \frac{\tilde{M}}{\tilde{H}} = \chi'_D(\omega) - i\chi''_D(\omega). \quad (4.5)$$

Im einfachsten Fall können diese mit Hilfe der Debye-Theorie (s. Kap. 3.1.2) für Dielektrika, die sich direkt auf den Magnetismus übertragen lässt, berechnet werden und werden im Folgenden basierend auf dem Buch von McConnell (Kapitel 1-2) [87] erläutert. In der Debye-Theorie [86] wird das Dielektrikum als Flüssigkeit, die polare Moleküle in hoher Verdünnung (Moleküle mit Dipolmoment) enthält, betrachtet. Diese führen auf Grund von Kollisionen mit den unpolaren Lösungsmittelmolekülen eine rotatorische Brownsche Bewegung aus (Kap. 3.1.2). Allgemein gilt zwischen dem induzierten Dipolmoment p und dem angelegten elektrischen Feld E der lineare Zusammenhang [87, 118]

$$p = \alpha E, \quad (4.6)$$

mit der Polarisierbarkeit α . Wird das Feld als periodische Funktion angenommen,

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t}, \quad (4.7)$$

so ergibt sich das Dipolmoment zu

$$\tilde{p}(t) = E_0 e^{i\omega t} \tilde{\alpha}(\omega), \quad (4.8)$$

mit der komplexen Polarisierbarkeit

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega). \quad (4.9)$$

Der Real- und Imaginärteil der komplexen Polarisierbarkeit kann aus der dipolaren Polarisation P berechnet werden, die als p/V definiert ist, mit dem Volumen V des Dielektrikums [87]. Dazu wird im Folgenden ein kugelförmiges Dielektrikum betrachtet, das isotrop und homogen polarisiert ist. Der Kugelradius wird dabei so angenommen, dass die Kugel viele polare Moleküle enthält, gleichzeitig aber klein gegenüber der Wellenlänge des Feldes ist, so dass der Betrag des Feldes konstant über die gesamte Kugel ist. Die Dipolachse jedes einzelnen polaren Moleküls \mathbf{p}_d versucht sich in Feldrichtung zu drehen, wodurch es zu den in Kapitel 3.1.2 besprochenen Rotationseffekten kommt. Wie in Abb. 3.1 dargestellt, bezeichnet θ den Winkel zwischen der Feldrichtung und der Dipolachse, so dass das Dipolmoment \mathbf{p}_d jedes einzelnen Moleküls Komponenten $p_d \cdot \cos \theta$ in Feldrichtung und $p_d \cdot \sin \theta$ senkrecht dazu hat. Aus Symmetriegründen verschwinden die senkrechten Komponenten, wenn über alle Dipolmomente gemittelt wird. Die Polarisation $P(t)$ ergibt sich dann als Summe über alle Momente $p_d \cdot \cos \theta$ in Feldrichtung:

$$P(t) = N p_d \int d\Omega w(t, \theta) \cos \theta, \quad (4.10)$$

mit der Anzahl an polaren Molekülen pro Einheitsvolumen N , dem Winkelelement $d\Omega$, wobei aus Symmetriegründen $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi = 2\pi \sin \theta d\theta$ gilt, und der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $w(\theta, t)$ (s. Kap. 3.1.2). Da das externe Feld als $E_0 e^{i\omega t}$ angenommen wird, wird die Polarisation $P(t)$ im Folgenden als $\tilde{P}(\omega) e^{i\omega t}$ geschrieben [87]. Ist die Frequenz $\omega = 0$, so reduziert sich das Feld zu E_0 und die Polarisation wird in diesem Fall als P_0 geschrieben. Gleichung (4.10) lässt sich durch Einsetzen der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (3.48), die in Kapitel 3.1.2 für $E = E_0 e^{i\omega t}$ bestimmt wurde, schreiben als

$$\begin{aligned} \tilde{P}(\omega) e^{i\omega t} &= \frac{N p_d}{2} \int_0^\pi d\theta \left[1 + \frac{2 p_d E_0 e^{i\omega t} \cos \theta}{2 k_B T + i\omega \xi_R} \right] \cos \theta \sin \theta, \\ &= \frac{N p_d}{3} \frac{2 p_d E_0 e^{i\omega t}}{2 k_B T + i\omega \xi_R}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Mit der Debyeschen Relaxationszeit (3.50) ergibt sich 4.11 zu

$$\tilde{P}(\omega) = \frac{N p_d^2 E_0}{3 k_B T} \frac{1}{1 + i\omega \tau_D}. \quad (4.12)$$

Für $\omega = 0$ folgt daraus

$$P_0 = \frac{N p_d^2 E_0}{3 k_B T}, \quad (4.13)$$

und damit

$$\frac{\tilde{P}(\omega)}{P(0)} = \frac{1}{1 + i\omega \tau_D}. \quad (4.14)$$

Aus den Beziehungen $P = p/V$ und (4.8) kann die komplexe Polarisierbarkeit als

$$\tilde{\alpha}(\omega) = \frac{NVp_d^2}{3k_B T} \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (4.15)$$

angegeben werden, mit der Anfangspolarisierbarkeit

$$\alpha_0 = \frac{NVp_d^2}{3k_B T}. \quad (4.16)$$

Durch einen Vergleich von (4.15) mit $\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)$ ergibt sich der Realteil zu

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2\tau_D^2} \alpha_0, \quad (4.17)$$

und der Imaginärteil zu

$$\alpha''(\omega) = \frac{\omega\tau_D}{1 + \omega^2\tau_D^2} \alpha_0. \quad (4.18)$$

Wird die Zeit $\tau = 1/\omega$ über die Kreisfrequenz ω ausgedrückt, können Real- und Imaginärteil geschrieben werden als

$$\alpha'(\omega) = \left[\frac{\omega_D^2}{\omega_D^2 + \omega^2} \right] \alpha_0, \quad \text{und} \quad (4.19)$$

$$\alpha''(\omega) = \left[\frac{\omega_D\omega}{\omega_D^2 + \omega^2} \right] \alpha_0, \quad (4.20)$$

mit $\omega_D = 1/\tau_D$. Das magnetische Pendant zur elektrischen Polarisierbarkeit ist die Suszeptibilität nach Gleichung (4.5), so dass

$$\chi'_D(\omega) = \left[\frac{\omega_D^2}{\omega_D^2 + \omega^2} \right] \chi_0, \quad \text{und} \quad (4.21)$$

$$\chi''_D(\omega) = \left[\frac{\omega_D\omega}{\omega_D^2 + \omega^2} \right] \chi_0. \quad (4.22)$$

Der Real- und der Imaginärteil der Suszeptibilität hängen also von der Kreisfrequenz ω , einer charakteristischen Frequenz ω_D und der Anfangssuszeptibilität $\chi_0 = \frac{NV\mu^2}{3k_B T}$ ab. Die Messgröße im Experiment ist das magnetische Moment $\tilde{m}(\omega) = \tilde{\chi}(\omega)H_0V$ (V ist das magnetische Stabvolumen), welches proportional zur Suszeptibilität ist und daher auch die gleiche Frequenzabhängigkeit zeigt. Die Debyesche Frequenz ω_D ergibt sich nach Gleichung (3.51) zu

$$\omega_D = 2D_R, \quad (4.23)$$

aus dem Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe D_R .

Die Debyesche Frequenz ω_D kann mit der AC Magnetisierungsmessung bestimmt werden. Die Durchführung dieser Messung wird im Folgenden näher beschrieben.

Wie bei der Messung mit dem VSM wurde auch hier 135 μl der Ausgangssuspension mit einem Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-4} in einen Teflonbecher des gleichen Volumens gefüllt und in das PPMS eingebaut. Auf Grund des geringen Volumenanteils an magnetischer Phase wurde eine Feldamplitude von $H_0 = 1 \text{ mT}$ gewählt, so dass ein genügend hohes Messsignal erreicht wurde. Allerdings kann hier eine Feldamplitude von

1 mT wegen des hohen magnetischen Momentes der Stäbe nicht mehr als „schwach“ angesehen werden (s. Gleichung (4.4)). Das hat zur Folge, dass die Magnetisierung und damit auch die Debyesche Relaxationsmessung nicht-lineare Beiträge enthält. Der Einfluss solcher Nichtlinearitäten wurde bereits intensiv untersucht [44, 131–137], und es konnte gezeigt werden, dass sich das Maximum in dem Imaginärteil der Suszeptibilität $\chi''(\omega)$ mit steigenden Feldern zu höheren Frequenzen verschiebt [131, 138]. Die aus dem Maximum extrahierte, feldabhängige, effektive Relaxationsfrequenz $\omega_e(\mu_0 H)$ kann durch eine Modifizierung der Debye Gleichungen (4.21) und (4.22) über den Zusammenhang

$$\omega_e = \omega_D \sqrt{1 + 0.07 \zeta_a^2}, \quad (4.24)$$

auf die Debyesche Relaxationsfrequenz ω_D zurückgeführt werden [138]. Die Größe ζ_a ist hier die reduzierte Feldenergie $\zeta_a = \frac{\mu \mu_0 H_0}{k_B T}$. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die Debyesche Relaxationsfrequenz ω_D aus einer Extrapolation der effektiven Relaxationsfrequenz ω_e zu der Feldamplitude $H_0 = 0$ berechnen. Alternativ wurden in dieser Arbeit die Kreisfrequenzen ω der Messung für jede Probe mit dem Faktor $\frac{1}{\sqrt{1+0.07\zeta_a^2}}$ neu skaliert.

In Abb. 4.11 ist nun eine solche AC Magnetisierungsmessung an einer kolloidalen Suspension zu sehen. Aufgetragen ist der normierte Imaginärteil des magnetischen Moments m''/m''_{max} als Funktion der reskalierten Kreisfrequenz $\frac{\omega}{\sqrt{1+0.07\zeta_a^2}}$.

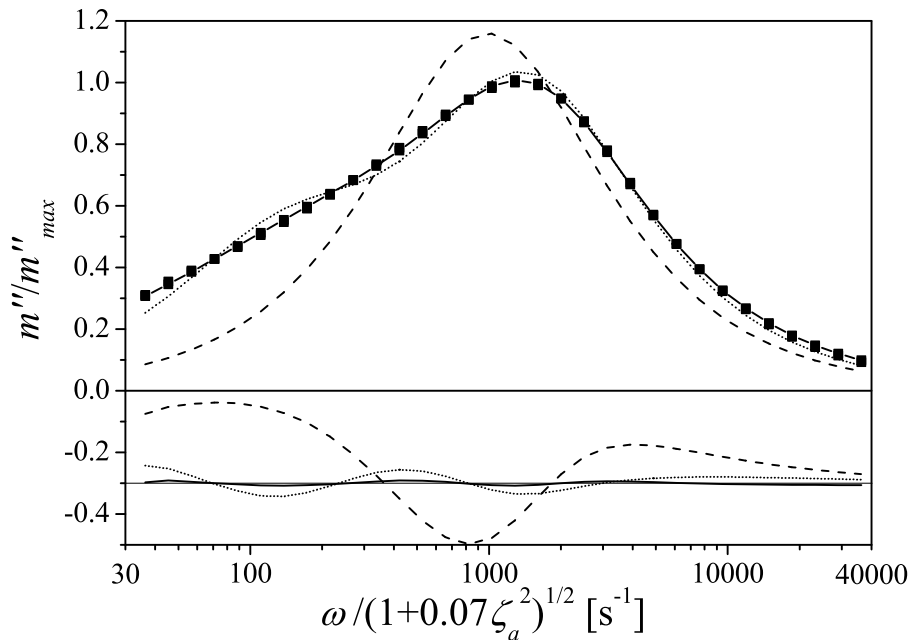


Abbildung 4.11: AC Magnetisierungsmessung an der gleichen kolloidalen Suspension, wie in Abb. 4.6 (s. Kap. 5.1.1, Tabelle 5.1, Probe 6). Aufgetragen ist der Imaginärteil des normierten magnetischen Moments m''/m''_{max} als Funktion der reskalierten Kreisfrequenz $\frac{\omega}{\sqrt{1+0.07\zeta_a^2}}$. Die gestrichelte Linie ist ein Fit der Daten nach Gleichung (4.22), die gepunktete Linie ein Fit nach Gleichung (4.25) und die durchgezogene Linie ein Fit nach Gleichung (4.26). In dem unteren Teil sind die entsprechenden Residuen aufgetragen.

Die gestrichelte Linie ist ein Datenfit nach Gleichung (4.22) mit einer einzelnen Debye Relaxationsfrequenz ω_D als freiem Fitparameter. Ganz offensichtlich beschreibt die Debye-Funktion die Messung nicht sehr gut, insbesondere da der Messverlauf eine Asymmetrie aufweist. In einem zweiten Versuch wurden zwei Debye Relaxationen angenommen, entsprechend zweier Partikelfraktionen in der kolloidalen Suspension (freie Einzelstäbe und Agglomerate). Der Imaginärteil des magnetischen Moments ergibt sich damit zu

$$m''_{D1,2}(\omega) = \epsilon X \left[\frac{\omega_{D1}\omega}{\omega_{D1}^2 + \omega^2} \right] + \epsilon(1 - X) \left[\frac{\omega_{D2}\omega}{\omega_{D2}^2 + \omega^2} \right]. \quad (4.25)$$

Hierbei werden die zwei Relaxationsfrequenzen $\omega_{D1,2}$, der Anteil der $D1$ -Relaxation X sowie eine Normierungskonstante ϵ als freie Fitparameter gewählt. Die gepunktete Linie in Abb. 4.11 ist das Ergebnis dieses Fits. Sie zeigt eine bessere Übereinstimmung mit dem Messverlauf, wobei in dem Residuum gerade bei niedrigen Frequenzen noch eine deutliche Abweichung von den Messdaten zu erkennen ist. Dies deutet auf eine Verbreiterung des Anteils bei niedrigen Frequenzen hin, weshalb noch eine dritte Methode getestet wurde. Hierbei wird der Anteil bei niedrigen Frequenzen mit dem Cole-Cole Modell angepasst, welches oft verwendet wird, um die Verbreiterung eines Relaxationspeaks auf Grund einer Verteilung von Relaxationsfrequenzen (Parameter β) zu beschreiben [139, 140]:

$$m''_{CC,D}(\omega) = \epsilon X \left[\frac{\sin \frac{\pi\beta}{2}}{\cosh \left(\beta \ln \left(\frac{\omega}{\omega_{CC}} \right) \right) + \cos \left(\frac{\pi\beta}{2} \right)} \right] + \epsilon(1 - X) \left[\frac{\omega_D\omega}{\omega_D^2 + \omega^2} \right], \quad (4.26)$$

mit den charakteristischen Frequenzen ω_{CC} (Cole-Cole Modell) und ω_D (Debye Modell), der Normierungskonstante ϵ , dem Anteilverhältnis X und β als freie Fitparameter. Obwohl die Cole-Cole Funktion rein phänomenologisch ist, zeichnet sie sich dadurch aus, dass sich für den Grenzfall $\beta = 1$ das klassische Ergebnis einer Debye Funktion ergibt. Das Ergebnis dieses Fits mit $X = 0.32$, $\beta = 0.7$, $\omega_{CC} = 211 \text{ s}^{-1}$ und $\omega_D = 1580 \text{ s}^{-1}$ ist in Abb. 4.11 als durchgezogene Linie dargestellt und zeigt eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Messverlauf, weshalb weitere Modifikationen des Modells nicht nötig waren. Die Messungen aller Proben wurden daher auf diese Weise ausgewertet.

4.4.1 AC Magnetisierung bei Überlagerung mit einem konstanten DC-Bias-Magnetfeld

Überlagert man die AC-Magnetisierungsmessung mit einem konstanten DC-Bias-Feld, so verschieben sich mit steigenden Bias-Feldern die charakteristischen Relaxationsfrequenzen kontinuierlich zu höheren Frequenzen [141, 142]. Für ein System aus nicht miteinander wechselwirkenden Partikeln ergibt sich für die Feldabhängigkeit der charakteristischen Frequenz ω_D normiert zur Frequenz im Nullfeld ω_0 folgender Ausdruck [142]:

$$\frac{\omega_D(\mu_0 H)}{\omega_0} = \frac{L(\zeta)}{\zeta - 2L(\zeta) - \zeta L^2(\zeta)}, \quad (4.27)$$

wobei $L(\zeta)$ die Langevinfunktion nach Gleichung (3.84) ist, und $\zeta = \frac{\mu\mu_0 H}{k_B T}$. Existieren allerdings Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Partikeln in der kolloidalen Suspension, so wird das angelegte DC-Bias-Feld von diesen dipolaren Wechselwirkungen überlagert, und die experimentelle, feldabhängige Messung der charakteristischen Frequenz weicht von dem Verlauf nach Gleichung (4.27) ab. Um die in

dieser Arbeit hergestellten kolloidalen Suspensionen in Bezug auf eventuell vorhandene Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Stäben zu untersuchen, wurden daher AC-Magnetisierungsmessungen in einem Frequenzbereich $f = \frac{\omega}{2\pi}$ von 10-10000 Hz mit einer Feldamplitude $H_0 = 0.001$ T durchgeführt, die mit DC-Bias-Feldern von $\mu_0 H = 1$ mT, 5 mT und 10 mT überlagert wurden. Auch hier wurde die Frequenz ω auf Grund der „hohen“ Feldamplitude durch $\frac{\omega}{\sqrt{1+0.07\zeta_a^2}}$ neu skaliert, und die charakteristische Frequenz ω_D mit Gleichung (4.26) für jede Messung bestimmt.

4.5 Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die dynamische Lichtstreuung ist eine verbreitete Standardmethode zur Charakterisierung von Nanopartikeln in kolloidalen Suspensionen. Der Aufbau zur dynamischen Lichtstreuung ist in Abb. 4.12 schematisch dargestellt.

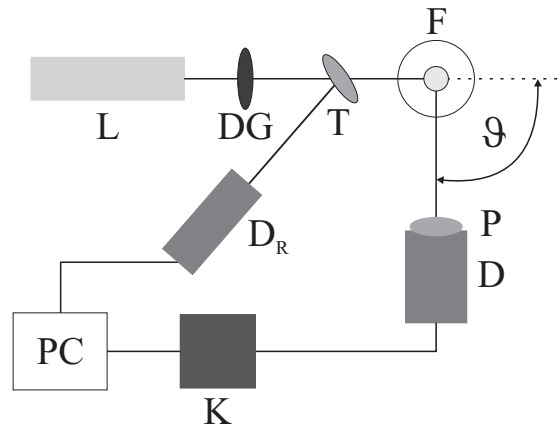


Abbildung 4.12: Schematischer Aufbau der dynamischen Lichtstreuung. Als Lichtquelle dient hier ein Laser (L), dessen austretender Lichtstrahl horizontal polarisiert ist. Dieser durchläuft dann zur Anpassung der Intensität ein Dämpfungsglied (DG). An dem Strahlteiler (T) wird ein geringer Teil des Strahls ausgekoppelt. Dessen Intensität wird von einem Referenzdetektor (D_R) erfasst und an den PC weitergeleitet. Der Primärstrahl trifft auf die kollektive Suspension (F), die sich in einer zylindrischen Küvette innerhalb eines temperierbaren Toluolbades befindet. Aus dem an den Nanostäben gestreuten Licht wird dann mittels des Polarisators (P) die vertikal polarisierte Komponente herausgefiltert und unter dem Streuwinkel ϑ von einem Detektor (D) aufgezeichnet. In dem Korrelator (K) wird die Autokorrelationsfunktion des detektierten Signals bestimmt und an einen PC zur Datenaufzeichnung weitergegeben.

Das hier verwendete System ist ein *Compact Goniometer System ALV/CGS-3* der Firma *ALV GmbH*. Als Lichtquelle dient ein Helium-Neon-Laser (L) (1145P von *JD-SU*) der einen horizontal polarisierten Lichtstrahl der Wellenlänge $\lambda = 633$ nm ausgibt. Dessen Intensität wird an einem Dämpfungsglied (DG) angepasst. An dem Strahlteiler (T) wird ein geringer Teil des Strahls ausgekoppelt. Dessen Intensität wird von einem Referenzdetektor (D_R) erfasst und an den PC weitergegeben. Der Primärstrahl trifft dann auf die kollektive Suspension (F), die sich in einer zylindrischen Küvette innerhalb eines temperierbaren Toluolbades befindet. Die vertikal polarisierte Komponente des an den Nanostäben gestreuten Lichts wird dann von einem Polarisator (P), hier

ein Glan-Thompson-Prisma, herausgefiltert und unter dem Streuwinkel ϑ von einem Detektor (D) (Photon Counting Module, *SPCM-CD-3296H* der Firma *PerkinElmer*) aufgezeichnet. In dem Korrelator (K) (*Multiple Tau Digital Correlator, ALV GmbH*) wird von dem detektierten Signal die Autokorrelationsfunktion bestimmt. Diese wird an einen PC zur Datenaufzeichnung weitergegeben, und auf das gemessene Signal des Referenzdetektors (D_R) normiert. Die gesamte Messung kann über den *ALV/LSE-5004* Lichtstreu-Elektronik gesteuerten PC kontrolliert werden.

Die Analyse der Messdaten der Stäbe ist im Gegensatz zu sphärischen (optisch isotropen) Partikeln komplexer, da hier eine Überlagerung von Translationsrelaxation und Rotationsrelaxation den Abfall der Zeitautokorrelationsfunktion bestimmt. Deshalb wird im Folgenden eine Herleitung der Autokorrelationsfunktion für optisch anisotrope Partikel basierend auf dem Buch von Pecora (insbesondere Kapitel 5 und 7) [143] vorgestellt.

Bei der dynamischen Lichtstreuung trifft das kohärente und monochromatische Laserlicht auf die in der kolloidalen Suspension enthaltenen Partikel und wird in alle Richtungen gestreut. Das Streulicht der verschiedenen Streuzentren (Partikel) interferiert miteinander, so dass es zu Intensitätsfluktuationen $I_S(\mathbf{q}, t)$ kommt, wobei der Streuvektor $q = \frac{4\pi n \sin \vartheta/2}{\lambda}$ ist, mit dem Brechungsindex n der Lösung, dem Streuwinkel ϑ und der Wellenlänge λ des einfallenden Laserlichts. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann man aus der Autokorrelationsfunktion der fluktuierenden Streulichtintensität charakteristische Größen der Diffusionsbewegung der Partikel ableiten. Die Zeitautokorrelationsfunktion ist definiert als

$$\langle I_S(q, 0)I_S(q, \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T dt I_S(\mathbf{q}, t)I_S(\mathbf{q}, t + \tau), \quad (4.28)$$

mit den Eigenschaften

$$\begin{aligned} \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle I_S(q, 0)I_S(q, \tau) \rangle &= \langle I_S^2(q) \rangle \quad \text{und} \\ \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I_S(q, 0)I_S(q, \tau) \rangle &= \langle I_S(q) \rangle^2. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Im Experiment wird die Zeitautokorrelationsfunktion normiert,

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle I_S(q, 0)I_S(q, \tau) \rangle}{\langle I_S(q) \rangle^2}. \quad (4.30)$$

Wie in Kapitel 3.4 gezeigt, ist die Streuintensität am Detektor proportional zum Betragsquadrat der Amplituden des elektrischen Feldes $I_S(\mathbf{q}, t) \sim |E_S(\mathbf{q}, t)|^2$ (s. Gleichung (3.94)), das sich aus der Interferenz aller Streubeiträge ergibt. Die Zeitautokorrelationsfunktion ergibt sich damit zu

$$g_2(q, \tau) = \frac{\langle |E_S(q, 0)|^2 |E_S(q, \tau)|^2 \rangle}{\langle I_S(q) \rangle^2}. \quad (4.31)$$

Da die Positionen verschiedener Partikel unkorreliert sind, findet auch keine korrelierte Interferenz der Streubeiträge verschiedener Partikel statt. Für die Autokorrelationsfunktion ist daher nur die Ortskorrelation der Partikel mit sich selbst von Bedeutung. Die Ortsverteilung ist auf Grund der Diffusion Gauß-verteilt (s. Kap. 3.1.1). Nach dem zentralen Grenzwertsatz ist bei nicht zu großer Varianz dann auch die Feldamplitude als Funktion unabhängiger Zufallsvariablen Gauß-verteilt. Ohne Beweis an dieser Stelle kann man aus den Eigenschaften der Gaußverteilung die Siegert-Relation ableiten [82]:

$$g_2(\mathbf{q}, \tau) = 1 + |g_1(\mathbf{q}, \tau)|^2, \quad (4.32)$$

mit der Feldautokorrelationsfunktion

$$g_1(\mathbf{q}, \tau) = \frac{\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle}{\langle I_S(q) \rangle}. \quad (4.33)$$

Zum Verständnis der weiteren Überlegungen ist in Abb. 4.13 die Streugeometrie abgebildet².

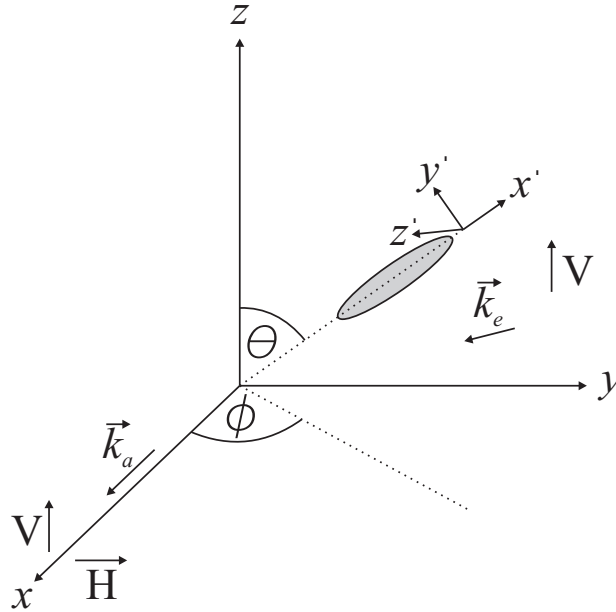


Abbildung 4.13: Streugeometrie bei der dynamischen Lichtstreuung. Das vertikal polarisierte (V) einfallende Licht mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_e liegt in der x - y -Ebene des Laborkoordinatensystems xyz , die damit die Streuebene ist. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist das Partikel nicht in die Streuebene eingezeichnet. Von dessen Hauptachsen wird das Koordinatensystem $x'y'z'$ aufgespannt, wobei y' in der x' - z' -Ebene liegt, und θ und ϕ die Orientierungswinkel der Symmetrieachse x' sind. Das ausfallende Licht \mathbf{k}_a liegt in x -Richtung und enthält eine vertikale (V) und horizontale (H) Komponente (Depolarisation).

Das vertikal polarisierte (V) einfallende Licht mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_e liegt in der x - y -Ebene des Laborkoordinatensystems xyz , die die Streuebene darstellt. Ein elliptisches Partikel, das in der Streuebene liegt, spannt mit seinen Hauptachsen das Koordinatensystem $x'y'z'$ auf, wobei y' in der x' - z' -Ebene liegt. Die Projektionen der Einheitsvektoren \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z entlang der x', y', z' -Achsen können über die Orientierungswinkel θ und ϕ ausgedrückt werden [143]:

$$\mathbf{e}_y = \begin{pmatrix} \sin \theta \sin \phi \\ -\cos \theta \sin \phi \\ -\cos \phi \end{pmatrix}, \quad \text{und} \quad (4.34)$$

$$\mathbf{e}_z = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \\ 0 \end{pmatrix}.$$

²Hier sei angemerkt, dass die in Abb. 4.13 vorgestellte Streugeometrie (VH) anders ist als im Experiment (HV), allerdings ergeben sich für VH- und HV-Geometrien dieselben Ergebnisse [143].

In der VV-Geometrie (einfallendes und ausfallendes Licht vertikal polarisiert) sind die Normalenvektoren der einfallenden Welle \mathbf{n}_e und der ausfallenden Welle \mathbf{n}_a gleich dem Einheitsvektor in z-Richtung,

$$\mathbf{n}_e = \mathbf{n}_a = \mathbf{e}_z, \quad (4.35)$$

während in VH-Geometrie gilt

$$\mathbf{n}_e = \mathbf{e}_z \quad \text{und} \quad \mathbf{n}_a = \mathbf{e}_y. \quad (4.36)$$

Die einfallende Welle induziert ein Dipolmoment \mathbf{p} in dem Partikel, so dass das Feld der Streuwelle des Partikels dem abgestrahlten Feld eines Hertzschen Dipols E_D entspricht [118, 144]. Für dieses Feld gilt unter Vernachlässigung des zeitabhängigen Terms $e^{i\omega t}$:

$$E_D = -\frac{|\mathbf{k}_a|^2}{4\pi\epsilon_m} \frac{1}{R} e^{i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{R})} \mathbf{e}_x \times (\mathbf{e}_x \times \mathbf{p}), \quad (4.37)$$

und mit Gleichung (4.6)

$$E_D = -\frac{|\mathbf{k}_a|^2}{4\pi\epsilon_m} \frac{1}{R} e^{i(\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{R})} \mathbf{e}_x \times (\mathbf{e}_x \times (\hat{\alpha} \mathbf{E}_e)), \quad (4.38)$$

mit dem Polarisierbarkeitstensor $\hat{\alpha}$ und dem elektrischen Feld der einfallenden Welle \mathbf{E}_e . Wird nun davon ausgegangen, dass die kolloidalen Partikel optisch isotrope Punktstreuer sind, so ist das induzierte Dipolmoment \mathbf{p} immer parallel zum einfallenden elektrischen Feld \mathbf{E}_e , so dass

$$\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_e, \quad (4.39)$$

wobei α eine skalare Größe ist und deshalb vor das Kreuzprodukt in Gleichung (4.38) geschrieben werden kann. Die Feldamplitude E_S am Ort des Detektors ergibt sich aus der Interferenz aller Streuwellen und ist in VV-Geometrie

$$E_S(\mathbf{q}, \tau) = K \sum_{i=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_i(\tau)}, \quad (4.40)$$

wobei $\mathbf{q} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_a$ der Streuvektor ist. Der Vorfaktor K enthält alle Konstanten in dem Ausdruck für das Streufeld eines Hertzschen Dipols, insbesondere die $1/R$ -Abhängigkeit und die Polarisierbarkeit α .

Die Feldkorrelationsfunktion lautet dann

$$\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle = \langle K^2 \sum_{i=1}^n e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{R}_i(\tau)} \rangle, \quad (4.41)$$

mit $\Delta \mathbf{R}_i(\tau) = \mathbf{R}_i(0) - \mathbf{R}_i(\tau)$. Unter der Annahme, dass alle Partikel statistisch dasselbe Verhalten zeigen, ist die Feldkorrelationsfunktion gegeben als

$$\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle = n \cdot K^2 \cdot F_S(\mathbf{q}, \tau), \quad (4.42)$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor $F_S(\mathbf{q}, \tau)$, der dem Erwartungswert

$$F_S(\mathbf{q}, \tau) = \langle e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{R}(\tau)} \rangle, \quad (4.43)$$

entspricht. Im Falle Brownscher Diffusion ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung von $\Delta\mathbf{R}(\tau)$ aber gerade Gauß-verteilt, so dass der Erwartungswert gleich

$$\langle e^{-i\mathbf{q}\Delta\mathbf{R}(\tau)} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d(\Delta\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{q}\Delta\mathbf{R}} \cdot p(\Delta\mathbf{R}), \quad (4.44)$$

ist, mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(\Delta\mathbf{R})$. In drei Dimensionen ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung definiert als $p(\mathbf{R}) = p(x) \cdot p(y) \cdot p(z)$ mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung einer stochastischen Variable nach Gleichung (3.30), wobei $p(x) = p(y) = p(z)$, und ergibt sich mit der mittleren quadratischen Ortsverschiebung einer dreidimensionalen Bewegung $\langle \Delta R^2(\tau) \rangle$ zu

$$p(\Delta\mathbf{R}, \tau) = \left(\frac{2\pi}{3} \langle \Delta R^2(\tau) \rangle \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{-\frac{3\Delta R^2}{2\langle \Delta R^2(\tau) \rangle}}. \quad (4.45)$$

Der Erwartungswert nach Gleichung (4.44) ist aber gerade die Fouriertransformierte der Gauß-verteilt Partikelposition, so dass der dynamische Strukturfaktor

$$F_S(\mathbf{q}, \tau) = e^{-\frac{q^2 \langle \Delta R^2(\tau) \rangle}{6}}, \quad (4.46)$$

beträgt und sich mit der mittleren quadratischen Ortsverschiebung $\langle \Delta R^2(\tau) \rangle$ einer dreidimensionalen Bewegung nach Gleichung (3.34) zu

$$F_S(\mathbf{q}, \tau) = e^{-q^2 D_T \tau}, \quad (4.47)$$

berechnet, mit dem Translationsdiffusionskoeffizienten der Partikel D_T . Daraus folgt für die Feldkorrelationsfunktion

$$\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle = n \cdot K^2 e^{-q^2 D_T \tau}, \quad (4.48)$$

und für die normierte Feldautokorrelationsfunktion

$$g_1(q, \tau) = \frac{n \cdot K^2}{\langle I_S(q) \rangle} e^{-q^2 D_T \tau}. \quad (4.49)$$

Die normierte Zeitautokorrelationsfunktion $g_2(q, \tau) - 1$, welches die Messgröße in dem hier verwendeten Aufbau zur dynamischen Lichtstreuung ist, berechnet sich dann mit der Siegert-Relation (Gleichung (4.32)) zu

$$g_2(q, \tau) - 1 = \epsilon' \cdot e^{-2q^2 D_T \tau}, \quad (4.50)$$

mit $\epsilon' = \left| \frac{n \cdot K^2}{\langle I_S(q) \rangle} \right|^2$. Der Abfall der normierten Zeitautokorrelationsfunktion von optisch isotropen, kolloidalen Partikeln weist also nur eine Translationskomponente auf. Dies ändert sich, wenn es sich bei den kolloidalen Partikeln um optisch anisotrope Partikel handelt, wie im Folgenden gezeigt wird.

Der Polarisierbarkeitstensor in dem Feld des Hertzschen Dipols (s. Gleichung (4.38)) kann für optisch anisotrope Partikel nicht mehr, wie oben für optisch isotrope Partikel beschrieben, auf ein Skalar reduziert werden. Die in dieser Arbeit hergestellten Stäbe, werden wie in den vorherigen theoretischen Kapiteln (Kap. 3.2 und Kap. 3.4) auch schon, durch Rotationsellipsoide angenähert. Wird das Koordinatensystem für das Ellipsoid

derart gewählt, wie es in Abbildung 4.13 definiert wurde, so treten in dem Polarisierbarkeitstensor $\hat{\alpha}$ nur Diagonalelemente auf, nämlich die Polarisierbarkeiten entlang der drei Hauptachsen des Ellipsoids:

$$\hat{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \quad (4.51)$$

Für die Feldamplitude des Streulichts eines Partikels i ist jetzt nicht mehr nur der Ort des Partikels sondern auch die Projektion des Polarisierbarkeitstensors auf die Polarisationsrichtungen \mathbf{n}_e des einfallenden und \mathbf{n}_a des ausfallenden Lichts von Bedeutung. Die effektive Polarisierbarkeit beträgt dann

$$\alpha_{ea}^i = \mathbf{n}_e \hat{\alpha} \mathbf{n}_a. \quad (4.52)$$

Für die Feldkorrelationsfunktion ergibt sich damit

$$\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle = \langle K'^2 \sum_{i=1}^n \alpha_{ea}^i(0) \alpha_{ea}^i(\tau) e^{-i\mathbf{q} \cdot \Delta \mathbf{R}_i(\tau)} \rangle. \quad (4.53)$$

Unter der Annahme, dass die Partikelposition und die Partikelorientierung statistisch unabhängig sind und alle Partikel statistisch dasselbe Verhalten zeigen, können diese Beiträge separiert und die Feldkorrelationsfunktion zu

$$\langle E_S^*(q, 0) E_S(q, \tau) \rangle = n \cdot K'^2 \langle \alpha_{ea}(0) \alpha_{ea}(\tau) \rangle F_S(\mathbf{q}, \tau) \quad (4.54)$$

reduziert werden, wobei $F_S(\mathbf{q}, \tau) = e^{-q^2 D_T \tau}$ der dynamische Strukturfaktor ist (siehe oben). Die Polarisierbarkeit α_{ea} hängt dabei von der Orientierung des Partikels im Laborkoordinatensystem xyz (s. Abb. 4.13) und von den Polarisierungen des einfallenden und ausfallenden Lichtes ab. In dem hier durchgeführten Experiment wurde in VH-Geometrie gemessen, so dass sich die effektive Polarisierbarkeit mit Gleichung (4.36) zu

$$\alpha_{ea} = \mathbf{n}_e \hat{\alpha} \mathbf{n}_a = \mathbf{e}_z \hat{\alpha} \mathbf{e}_y = \alpha_{zy}. \quad (4.55)$$

ergibt. Setzt man für die Einheitsvektoren \mathbf{e}_y und \mathbf{e}_z die in Gleichung (4.34) gegebenen Ausdrücke ein, so ist die effektive Polarisierbarkeit

$$\alpha_{zy} = (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \sin \phi, \quad (4.56)$$

mit den in Abbildung 4.13 definierten Orientierungswinkeln θ und ϕ . Die in der effektiven Polarisierbarkeit α_{zy} enthaltenen Winkelfunktionen können über Kugelflächenfunktionen ausgedrückt werden [143]:

$$\alpha_{zy} = i \left(\frac{2\pi}{15} \right)^{\frac{1}{2}} \beta [Y_{2,1}(\theta, \phi) + Y_{2,-1}(\theta, \phi)], \quad (4.57)$$

mit $Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi}$ und $\beta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$. Der Sinn dieser Substitution offenbart sich erst im Zusammenhang mit der Beschreibung der Rotationsdiffusion.

Neben der Rotationsrelaxation (s. Kap. 3.1.2) beschrieb Debye die Rotationsdiffusion eines sphärischen Dipols durch einen Random Walk auf der Oberfläche einer Einheitskugel [86], wie es in Abbildung 4.14 dargestellt ist. Die grundlegende Annahme von Debye war dabei, dass jeder Dipol nur über einen sehr kleinen Winkel rotiert, bevor er eine Kollision erfährt.

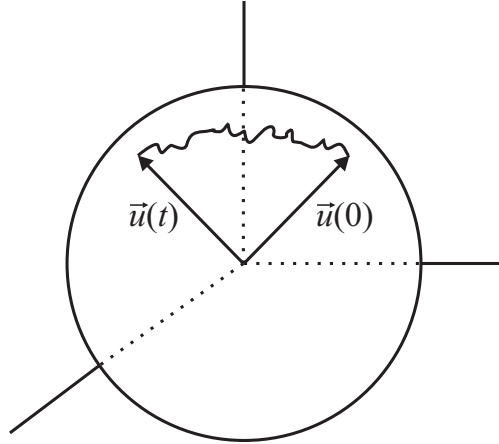


Abbildung 4.14: Beschreibung der Rotationsdiffusion eines sphärischen Dipols durch einen Random Walk auf der Oberfläche einer Einheitskugel (aus [143]). $\mathbf{u}(0)$ und $\mathbf{u}(t)$ sind Einheitsvektoren, die die Orientierung des Dipols zur Zeit $t = 0$ und t beschreiben.

Zur Übertragung dieses Modells auf die hier untersuchten Stäbe werden die Einheitsvektoren $\mathbf{u}(0)$ und $\mathbf{u}(t)$ nicht mehr als Orientierung des sphärischen Dipols verstanden, sondern als Einheitsvektoren, die die Orientierungswinkel der Symmetrieachse x' eines Rotationsellipsoids darstellen (s. Abb. 4.13) [143].

Die rotatorische diffuse Bewegung kann über die Diffusionsgleichung in drei Dimensionen beschrieben werden (vgl. Gleichung (3.3)):

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_R \nabla^2 c(\mathbf{r}, t), \quad (4.58)$$

wobei D_R der Rotationsdiffusionskoeffizient der Ellipsoide ist, $|\mathbf{r}| = 1$ und $c(\mathbf{r}, t)$ die Konzentration der Ellipsoide am Punkt $\mathbf{r} = \mathbf{u}$ auf der Oberfläche der Einheitskugel zur Zeit t angibt. Der Laplace-Operator ∇^2 kann in Kugelkoordinaten ausgedrückt werden, wobei die Ableitungen bezüglich des Radius r auf Grund der Annahme einer Einheitskugel entfallen. Damit ergibt sich die Rotationsdiffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial c(\mathbf{u}, t)}{\partial t} = D_R \frac{1}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] c(\mathbf{u}, t). \quad (4.59)$$

Der Vorteil an der Beschreibung der Winkelfunktionen in Gleichung (4.57) durch Kugelflächenfunktionen besteht darin, dass diese Eigenfunktionen des winkelabhängigen Teils des Laplace-Operators in Kugelkoordinaten $\nabla_{\theta, \phi}^2$ sind, so dass die Winkelableitungen durch die entsprechenden Eigenwerte ersetzt werden können:

$$\nabla_{\theta, \phi}^2 Y_{l,m}(\mathbf{u}) = -l(l+1) Y_{l,m}(\mathbf{u}). \quad (4.60)$$

Die Lösung der Diffusionsgleichung lautet dann [143]

$$c(\mathbf{u}, t) = \sum_{l,m} e^{-l(l+1)D_R t} Y_{l,m}^*(\mathbf{u}(t)) Y_{l,m}(\mathbf{u}(0)). \quad (4.61)$$

Diese spezielle Lösung der Diffusionsgleichung kann interpretiert werden als die Wahrscheinlichkeitsdichte für ein Ellipsoid, das die Orientierung \mathbf{u} zum Zeitpunkt t hat, unter

der Voraussetzung, dass es zu Anfang die Orientierung $\mathbf{u}(0)$ hatte. Bei der Berechnung der Korrelationsfunktion $\langle \alpha_{zy}(0)\alpha_{zy}(\tau) \rangle$ in Gleichung (4.54) unter Verwendung der Gleichung (4.57) ergeben sich Terme der Form $\langle Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0))Y_{l,m}(\mathbf{u}(\tau)) \rangle$. Diese können durch

$$\langle Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0))Y_{l,m}(\mathbf{u}(\tau)) \rangle = \int d^2u(0) \int d^2u(\tau) Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0))c(\mathbf{u}, \tau)p(\mathbf{u}(0))Y_{l,m}(\mathbf{u}(\tau)), \quad (4.62)$$

ausgedrückt werden. Dabei wird angenommen, dass im Gleichgewichtszustand eines Ellipsoidensembles eine homogene Verteilung der Ellipsoidorientierungen über die komplette Einheitskugeloberfläche besteht, so dass $p(\mathbf{u}(0)) = \frac{1}{4\pi}$. Damit und mit der Lösung der Diffusionsgleichung (4.61) berechnet sich Gleichung (4.62) zu [143]

$$\langle Y_{l',m'}^*(\mathbf{u}(0))Y_{l,m}(\mathbf{u}(\tau)) \rangle = F_l(\tau), \quad (4.63)$$

mit

$$F_l(\tau) = \frac{1}{4\pi} e^{-l(l+1)D_R\tau} \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}. \quad (4.64)$$

Hier ist darauf zu achten, dass auf Grund der Orthogonalität der Kugelflächenfunktionen die Terme der Form $\langle Y_{l',m'}^* Y_{l,m} \rangle$ nur dann ungleich Null sind, wenn $l = l'$ und $m = m'$ ist. Für die dynamische Lichtstreuung ist allerdings nur $l = 2$ von Bedeutung (s. Gleichung (4.57)), so dass sich die Korrelationsfunktion in Gleichung (4.54) zu

$$\begin{aligned} \langle \alpha_{zy}(0)\alpha_{zy}(\tau) \rangle &= \frac{4\pi}{15} \beta^2 \cdot F_2(\tau) \\ &= \frac{1}{15} \beta^2 e^{-6D_R\tau}. \end{aligned} \quad (4.65)$$

ergibt. Daraus folgt für die Feldkorrelationsfunktion in VH-Geometrie (s. Gleichung (4.54))

$$\langle E_S^*(q, 0)E_S(q, \tau) \rangle = n \cdot K'^2 \frac{1}{15} \beta^2 e^{-q^2 D_T \tau - 6D_R \tau}, \quad (4.66)$$

und mit der Siegert-Relation (4.32) die normierte Zeitautokorrelationsfunktion

$$g_2(\mathbf{q}, \tau) - 1 = \epsilon \cdot e^{-(2q^2 D_T + 12D_R) \cdot \tau} \quad (4.67)$$

mit $\epsilon = \left| \frac{n \cdot K'^2 \beta^2}{15 \langle I_S(q) \rangle} \right|^2$. Der Abfall der normierten Zeitautokorrelationsfunktion von optisch anisotropen, kolloidalen Partikeln weist also eine Überlagerung von Translationsrelaxation und Rotationsrelaxation auf.

Da in dieser Autokorrelationsfunktion nur der Translationsdiffusionskoeffizient D_T eine q -Abhängigkeit aufweist, ist es mittels DLS-Messungen bei mehreren Streuwinkeln ϑ möglich, den Translationsdiffusionskoeffizienten D_T und den Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R separat voneinander zu bestimmen. Dazu werden die Messdaten mit Gleichung (4.67) global angefitet, wobei D_T und D_R die globalen Fitparameter sind und lediglich der Wert von ϵ für die Autokorrelationsfunktionen bei verschiedenen Streuwinkeln ϑ variieren darf [92]. Auf diese Weise werden die Autokorrelationsfunktionen von den Proben für Streuwinkel ϑ zwischen 30° und 150° in 10° -Schritten in der HV Geometrie gemessen und ausgewertet.

Da keine Standardproben erhältlich waren, von denen die Diffusionskoeffizienten bekannt

sind, wurde zunächst ein Goldnanostab Kolloid *Ntracker 30-PM-850* der Firma *Nanopartz* vermessen. Dieses Kolloid zeichnet sich dadurch aus, dass die Monodispersität der Stäbe mit mehr als 95 % angegeben wird³, was in Hersteller eigenen TEM- Aufnahmen der Stäbe (s. Abb. 4.15) sehr gut zu sehen ist.

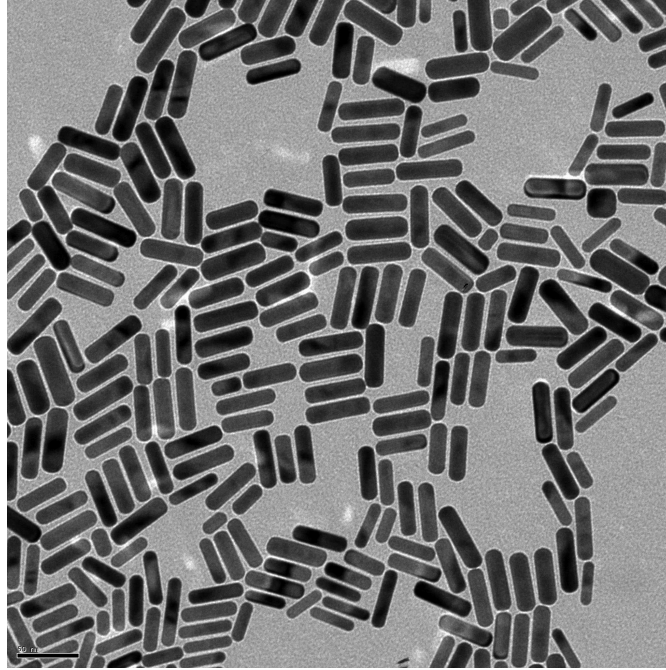


Abbildung 4.15: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Goldnanostab Kolloids mit einem Stabdurchmesser von $d = 10$ nm und einer Stablänge von $l = 35$ nm der Firma *Nanopartz* [aus <http://www.nanopartz.com>].

Die hier vermessenen Stäbe hatten laut Hersteller einen Durchmesser von $d = 10$ nm und eine Länge von $l = 45$ nm. In Abb. 4.16 sind die Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel $\vartheta = 40^\circ$ und $\vartheta = 150^\circ$ gezeigt. Die Winkelabhängigkeit, die das Kennzeichen des Translationsdiffusionskoeffizienten D_T ist, kann an einer leichten Verschiebung der Kurve bei verschiedenen Winkeln beobachtet werden.

In Tabelle 4.1 sind die für das Goldkolloid aus der DLS Messung extrahierten Diffusionskoeffizienten D_T und D_R aufgelistet. Zum Vergleich sind auch die theoretisch berechneten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ nach Gleichung (3.65) und Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,Theo}$ nach Gleichung (3.67) für $l = 45$ nm und verschiedenen hydrodynamischen Durchmessern d_{Hyd} (was verschiedenen angenommenen Surfactantschichtdicken entspricht) in Tabelle 4.1 angegeben. Bis zu einem hydrodynamischen Durchmesser von $d_{Hyd} = 14$ nm weichen die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_T und D_R maximal 15 % von den theoretisch berechneten Werten $D_{T,Theo}$ und $D_{R,Theo}$ ab. Nimmt man aber eine Surfactantschichtdicke von 6 nm an ($d_{Hyd} = 22$ nm), die *Nanopartz* als obere Grenze für ihre Surfactants theoretisch abschätzt⁴, hat man für D_R eine Abweichung von ≈ 84 % und für D_T eine Abweichung von ≈ 19 %. Diese Vergleiche zeigen, wie sensitiv die theoretische Berechnung der Diffusionskoeffizienten von dem hydrodynamischen Durchmesser abhängig ist.

³Homepage: <http://www.nanopartz.com>

⁴<http://www.nanopartz.com/FAQz.htm>

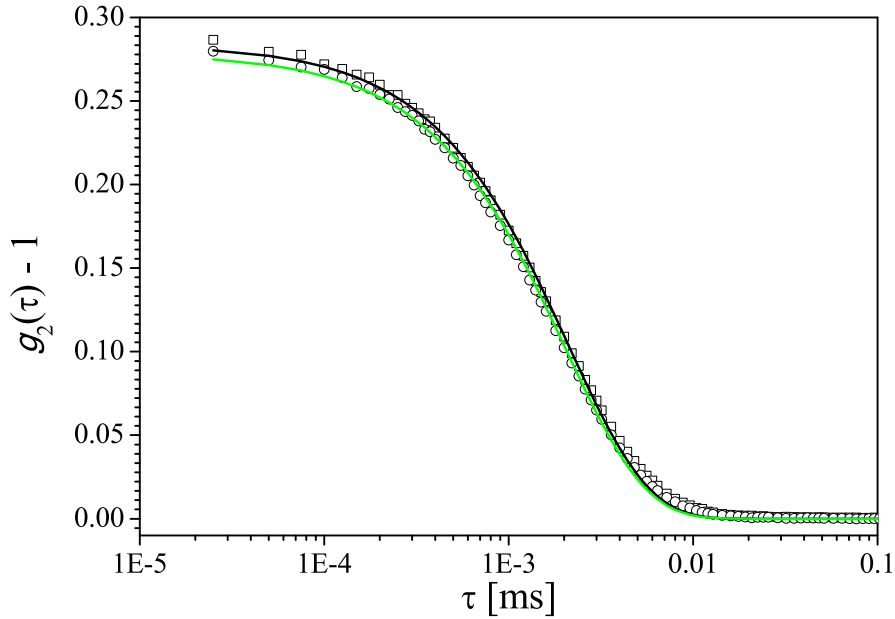


Abbildung 4.16: Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel $\vartheta = 40^\circ$ (Vierecke) und $\vartheta = 150^\circ$ (Kreise) an einem Goldkolloid der Firma *Nanopartz* mit Stabdurchmesser $d = 10$ nm und Stablänge $l = 45$ nm. Die schwarze Linie ist ein Datenfit nach Gleichung (4.67) für $\vartheta = 40^\circ$ und die grüne Linie ein Datenfit für $\vartheta = 150^\circ$ mit $D_T = 15522 \text{ nm}^2/\text{ms}$ und $D_R = 39451 \text{ s}^{-1}$.

D_T [nm ² /ms]	D_R [s ⁻¹]	d_{Hyd} [nm]	$D_{T,Theo}$ [nm ² /ms]	$D_{R,Theo}$ [s ⁻¹]
15522	39451	11	18342	42313
		12	17621	39375
		13	16969	36740
		14	16377	34362
		22	13059	21419

Tabelle 4.1: Auflistung der mittels der DLS experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_T und D_R eines Goldnanostab Kolloids mit Stabdurchmesser $d = 10$ nm und Stablänge $l = 45$ nm, sowie die für $l = 45$ nm theoretisch berechneten Diffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ (Gleichung (3.65)) und $D_{R,Theo}$ (Gleichung (3.67)) für verschiedene hydrodynamische Durchmesser d_{Hyd} .

Berücksichtigt man jedoch, dass die Angabe von *Nanopartz* über die Surfactantschichtdicke von 6 nm zum einen nur theoretisch abgeschätzt wurde und zum anderen als obere Grenze angegeben wird, so ist es durchaus legitim, die Surfactantschichtdicke kleiner als 6 nm anzunehmen⁵. Für eine Surfactantschichtdicke von 2 nm ($d_{Hyd} = 14$ nm, s. Tabelle 4.1) weichen beide experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_T und D_R maximal 15% von den Theoriewerten $D_{T,Theo}$ und $D_{R,Theo}$ ab, was die Prozedur zur

⁵Es sei hier angemerkt, dass auf eine Charakterisierung der Goldstäbe mittels TEM- und REM-Aufnahmen verzichtet wurde.

DLS Datenauswertung für stabförmige Partikel rechtfertigt.

Die Nickelnanostab Ausgangssuspension wird für die DLS Messung auf einen Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-7} verdünnt und über das temperierbare Bad auf einer konstanten Temperatur von 293 K gehalten.

In Abb. 4.17 sind die Zeitautokorrelationsfunktionen eines Nickel Nanostabkolloids für zwei verschiedene Streuwinkel $\vartheta = 30^\circ$ und $\vartheta = 150^\circ$ gezeigt. Die Winkelabhängigkeit kann deutlich an einer Verschiebung und einer leicht geänderten Form der Kurve bei verschiedenen Winkeln identifiziert werden.

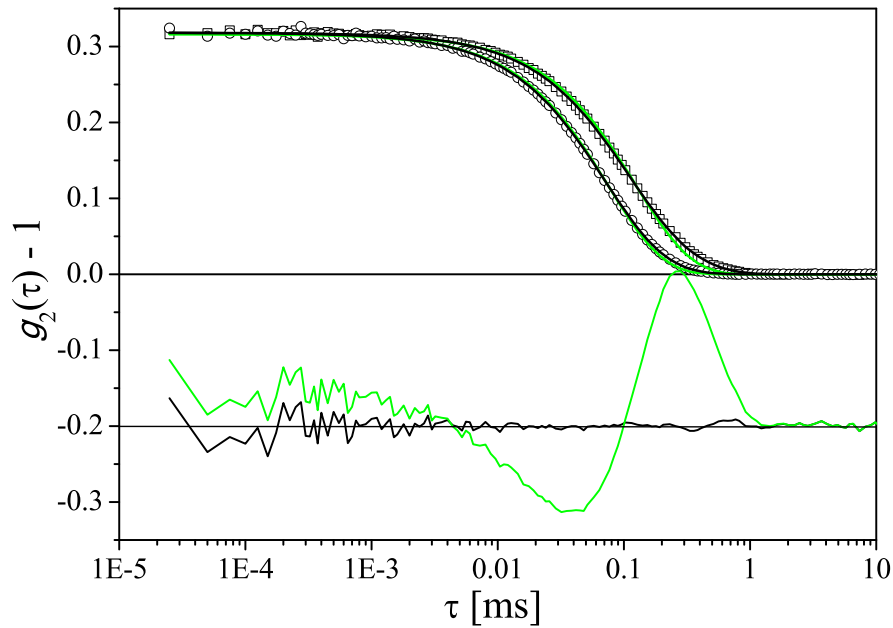


Abbildung 4.17: Zeitautokorrelationsfunktionen für zwei verschiedene Streuwinkel $\vartheta = 30^\circ$ (Vierecke) und $\vartheta = 150^\circ$ (Kreise) an der gleichen kolloidalen Suspension, an der die AC Magnetisierungsmessung durchgeführt wurde (s. Abb. 4.11, Probe 6). Die grüne Linie ist ein Datenfit nach Gleichung (4.67) mit einer Exponentialfunktion. Die schwarze Linie ist ein Datenfit nach Gleichung (4.68) mit einer „stretched“ und einer gewöhnlichen Exponentialfunktion, mit $X = 0.42$, $D_{T,1} = 3964 \text{ nm}^2/\text{ms}$, $D_{R,1} = 380 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 0.94$, $D_{T,2} = 4439 \text{ nm}^2/\text{ms}$ und $D_{R,2} = 897 \text{ s}^{-1}$. In dem unteren Teil der Abbildung sind die zu den jeweiligen Fits gehörigen Residuen gezeigt.

Die grünen Linien in Abb. 4.17 sind die Ergebnisse eines globalen Datenfits mit Gleichung (4.67). Es ist klar erkennbar, dass dieser Fit die Messkurven besonders im Bereich von 0.1 s bis 1 s nicht besonders gut beschreibt. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen aus der AC Magnetisierungsmessung (s. Kap. 4.4), die die Existenz von zwei Partikelfraktionen in der Suspension belegt hat (Agglomerate und freie Einzelstäbe).

Um dem Vorgehen bei der Auswertung der AC Magnetisierungsmessungen zu folgen, wird in einem zweiten Versuch zur Anpassung der Daten ein ähnliches- aber mathematisch nicht identisches- Modell in der Zeitdomäne ausprobiert, nämlich die Überlagerung einer „stretched“ Exponentialfunktion und einer gewöhnlichen Exponentialfunktion [145–147]. Ähnlich wie die Cole-Cole Funktion, ist die „stretched“ Exponentialfunk-

tion rein phänomenologisch und reduziert sich im Grenzfall $\gamma = 1$ auf die gewöhnliche Exponentialfunktion. Die resultierende Autokorrelationsfunktion ergibt sich dann zu:

$$g_2(q, \tau) - 1 = \epsilon \cdot X \cdot e^{-((2D_{T,1}q^2 + 12D_{R,1})\tau)^\gamma} + \epsilon \cdot (1 - X) \cdot e^{-(2D_{T,2}q^2 + 12D_{R,2})\tau}, \quad (4.68)$$

mit dem „stretching“ Exponenten γ und dem Anteil der CC -Relaxation X . Der Datenfit mit dieser Funktion ist die schwarze Linie in Abb. 4.17. Die Residuen, die im unteren Teil von Abb. 4.17 gezeigt sind, wurden aus der Summe der Residuen aller 13 Messungen bei verschiedenen Streuwinkeln gewonnen. Der Vergleich der Residuen beider Fitfunktionen zeigt eine deutlich bessere Beschreibung der Messdaten durch Gleichung (4.68). Deshalb wurden alle Messungen der Proben mit dieser Gleichung angefitet, und so die Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,1,2}$ und Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,1,2}$ der Stäbe extrahiert.

Hier sei noch darauf hingewiesen, dass die Anpassung der Daten des konventionellen Goldnanostab Kolloids (s. Abb. 4.16) mit Gleichung (4.68) zu einer Verschlechterung der Datenanpassung führt, was die angegebene Monodispersität der Stäbe nochmals bestätigt.

4.6 Optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld

Die charakteristische Formanisotropie der Nickelnanostäbe ist der Ursprung für die ferromagnetische sowie für die optische Anisotropie der Stäbe. Für die im Folgenden vorgestellte Methode der optischen Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe, werden beide Anisotropien, magnetische wie auch optische, ausgenutzt. Die Messung findet bei Raumtemperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) statt, und die Ausgangssuspensionen wurden auf einen Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-7} verdünnt.

Der schematische Aufbau für diese Messung ist in Abb. 4.18 dargestellt. Die Probe ist in einer Küvette der Querschnittsfläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$, die sich wiederum im Zentrum zweier gekreuzter Spulenpaare $LC_{1,2}$ (longitudinal) und $TC_{1,2}$ (transversal) befindet. Die Spulenpaare werden mit einem um 90° phasenverschobenen sinusförmigen Wechselstrom gespeist, um ein rotierendes Magnetfeld

$$\mathbf{H}(\omega t) = H_0 \cos(\omega t)\mathbf{e}_x + H_0 \sin(\omega t)\mathbf{e}_y, \quad (4.69)$$

in der x - y -Ebene zu generieren, wobei jedes Spulenpaar eine Impedanz von $Z = 2.5 \Omega$ bei 1000 Hz hat.

Das AC Sinussignal wird von dem Audioausgang eines PC's erzeugt und an einem Audioverstärker auf bis zu maximal 8 A verstärkt. Die Amplitude und die Phasenverschiebung von dem rechten (R) und dem linken (L) Kanal des Stereosignals werden kalibriert, so dass die Feldamplitude in x - und y -Richtung gleich sind und die Ströme der beiden Spulenpaare eine Phasenverschiebung von 90° bei jeder Frequenz und Feldamplitude haben ($J_{LC}(\omega t)$ und $J_{TC}(\omega t - 90^\circ)$). Mit dieser Anordnung kann ein rotierendes Magnetfeld in einem Frequenzbereich von $f = 10 - 500 \text{ Hz}$ und mit einer Feldamplitude von $\mu_0 H_0 = 1 - 8 \text{ mT}$ erzeugt werden.

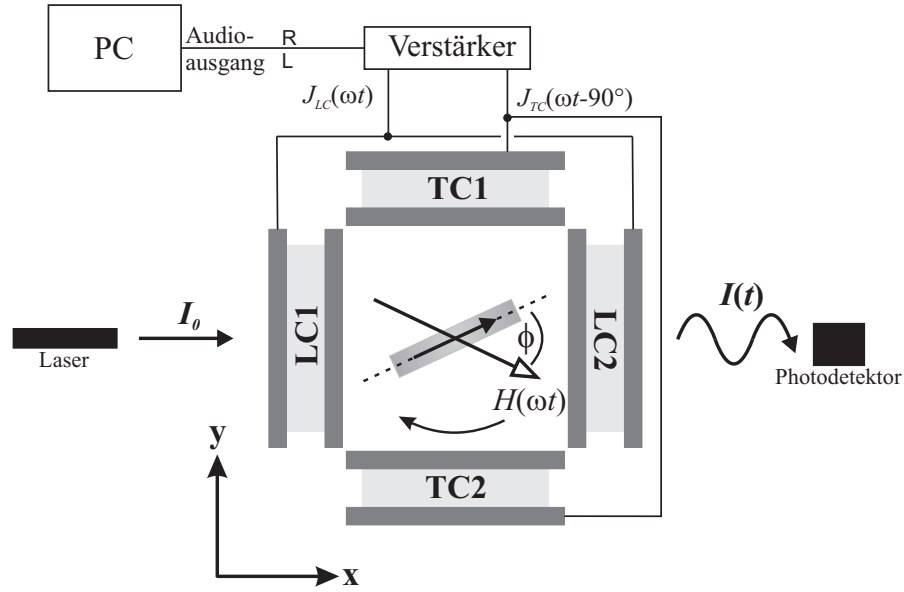


Abbildung 4.18: Experimenteller Aufbau für die optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld. Die Probe befindet sich im Zentrum zweier gekreuzter Spulenpaare $LC_{1,2}$ (longitudinal) und $TC_{1,2}$ (transversal). Diese werden über ein sinusförmiges Signal mit einer kalibrierten Phasenverschiebung und Amplitude betrieben, um ein rotierendes Magnetfeld zu erzeugen. Ein magnetischer Nanostab, der sich in dem Zentrum befindet, folgt dem rotierenden Feld auf Grund des viskosen Widerstandes der umgebenden flüssigen Matrix mit einer Phasenverschiebung ϕ . Diese Rotation führt zu einer Intensitätsänderung des transmittierten y-polarisierten Laserlichts $I(t)$, welche mit einem Photodetektor gemessen wird. Nähere Erläuterungen finden sich im Text.

Der y-polarisierte Lichtstrahl einer Laserdiode *SML635-05-D* mit der Wellenlänge $\lambda = 635 \text{ nm}$ der Firma *Optlectra GmbH* trifft mit der Intensität I_0 auf die Probe. Ein Nickelnanostab in dieser Probe folgt dem rotierenden Magnetfeld auf Grund des viskosen Widerstandes der umgebenden flüssigen Matrix mit einer Phasenverschiebung ϕ . Dies hat eine Änderung der transmittierten Intensität $I(t)$ zur Folge, die nach dem Durchgang durch die Probe von einem Photodetektor *DET36A/M* der Firma *Thorlabs* aufgezeichnet wird.

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass das Magnetfeld so stark ist, dass sich die Stäbe alle in der x-y-Ebene ausrichten und nur in dieser Ebene rotieren, d. h. die z-Komponente wird vernachlässigt. Die Phasenverschiebung zwischen Stab und Magnetfeld kann dann aus der Bedingung berechnet werden, dass das magnetische Drehmoment T_{mag} gleich dem mechanischen Drehmoment T_{mech} sein muss:

$$T_{\text{mag}} = T_{\text{mech}}, \quad \text{oder} \quad (4.70)$$

$$\mu\mu_0 H \sin \phi = \xi_R \omega. \quad (4.71)$$

Mit der Einstein Relation $\xi_R = \frac{k_B T}{D_R}$ [80] und der Näherung $\sin \phi \approx \phi$ für kleine Winkel ϕ , kann die Phasenverschiebung ϕ ausgedrückt werden als

$$\phi \approx \frac{k_B T}{D_R \mu \mu_0 H} \frac{1}{\omega}. \quad (4.72)$$

Diese Gleichung zeigt, dass die Phasenverschiebung ϕ proportional zu der Kreisfrequenz ω und zu dem inversen Magnetfeld $(\mu_0 H)^{-1}$ ist. Das Produkt $D_R \mu$ kann also aus dem

Differentialquotient $\frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega \partial (\mu_0 H)^{-1}}$ bestimmt werden.

Wegen der optischen Anisotropie führt die Rotation der Nanostäbe zu einer periodischen Änderung in der optischen Extinktion des y-polarisierten Lichts, so dass sich die Phasenverschiebung ϕ in der zeitabhängigen optischen Transmission widerspiegelt. Geht man davon aus, dass zu einer bestimmten Zeit t alle Nanostäbe in der x-y-Ebene mit einem mittleren Winkel β zur Ausbreitungsrichtung des Lichts ausgerichtet sind, so kann die Polarisierbarkeit α angegeben werden als [27]

$$\alpha(\beta) = \cos^2 \beta \cdot \alpha_1 + \sin^2 \beta \cdot \alpha_2. \quad (4.73)$$

Die Extinktion kann dann aus den Gleichungen (3.112) und (3.115) berechnet werden. In dem rotierenden Magnetfeld $\mathbf{H}(\omega t)$ ergibt sich die Polarisierbarkeit zu

$$\alpha(t) = \cos^2(\omega t - \phi) \cdot \alpha_1 + \sin^2(\omega t - \phi) \cdot \alpha_2. \quad (4.74)$$

Diese oszilliert mit der Kreisfrequenz 2ω , aber mit der selben Phasenverschiebung ϕ wie die lange Stabachse. Deshalb kann die Phasenverschiebung aus der Verschiebung des Maximums der transmittierten Lichtintensität $I(t)/I_{\max}$ relativ zum Maximum der Magnetfeldkomponente H_x bestimmt werden, wobei das Maximum in H_x mit dem Maximum des longitudinalen Spulenstroms $J(\omega t)_{LC}/J_{\max}$ übereinstimmt. Die beiden Verläufe sind in Abb. 4.19 als Funktion der Zeit t für eine Frequenz $f = 178 \text{ Hz}$ und einer Magnetfeldamplitude von $\mu_0 H = 2 \text{ mT}$ aufgetragen.

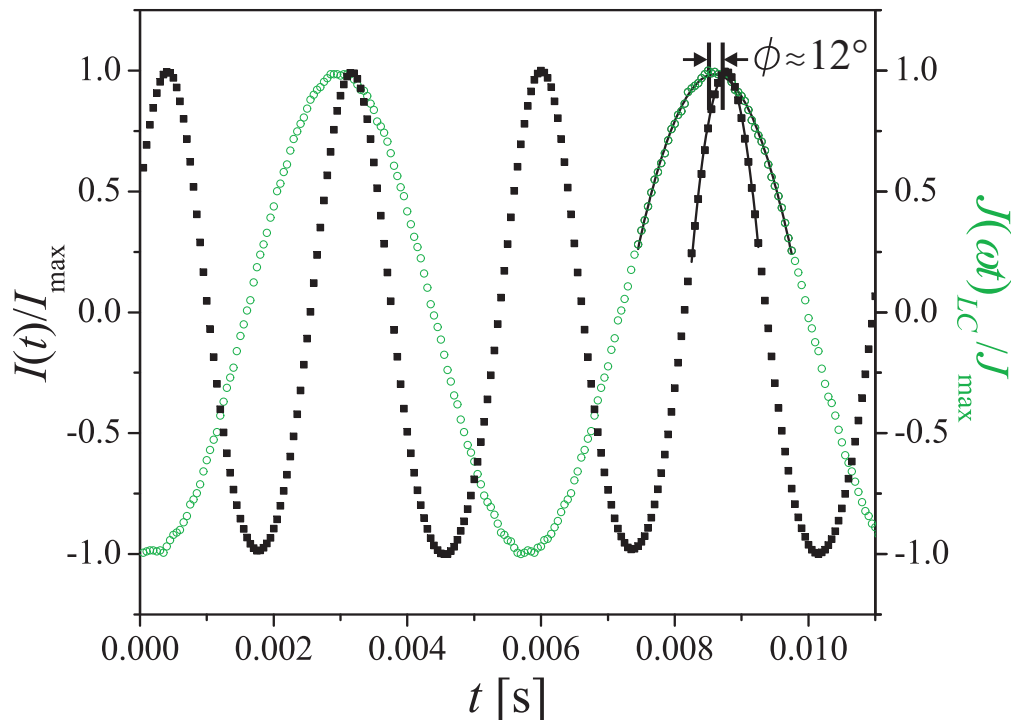


Abbildung 4.19: Die Phasenverschiebung ϕ wird aus der Verschiebung des Maximums der zeitabhängigen transmittierten Intensität $I(t)/I_{\max}$ (Vierecke) relativ zu dem Maximum des zeitabhängigen longitudinalen Spulenstroms $J(\omega t)_{LC}/J_{\max}$ (grüne Kreise) bestimmt. Dazu werden die Maxima beider Signale mit einer parabolischen Funktion angefügt (durchgezogene Linien) und über alle gemessenen Perioden gemittelt.

Um nun den Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R zu bestimmen, muss die Phasenverschiebung ϕ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω und der Feldamplitude $\mu_0 H_0$ gemessen werden. In Abb. 4.20 ist die Frequenzabhängigkeit von ϕ für drei verschiedene Feldamplituden aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Datenfit mit der Steigung $\frac{\partial\phi}{\partial\omega}$. Von einem kleinen und unterschiedlichen Offset in den Daten abgesehen, steigt die Phasenverschiebung linear mit der Kreisfrequenz und mit geringeren Steigungen bei größeren Feldern an.

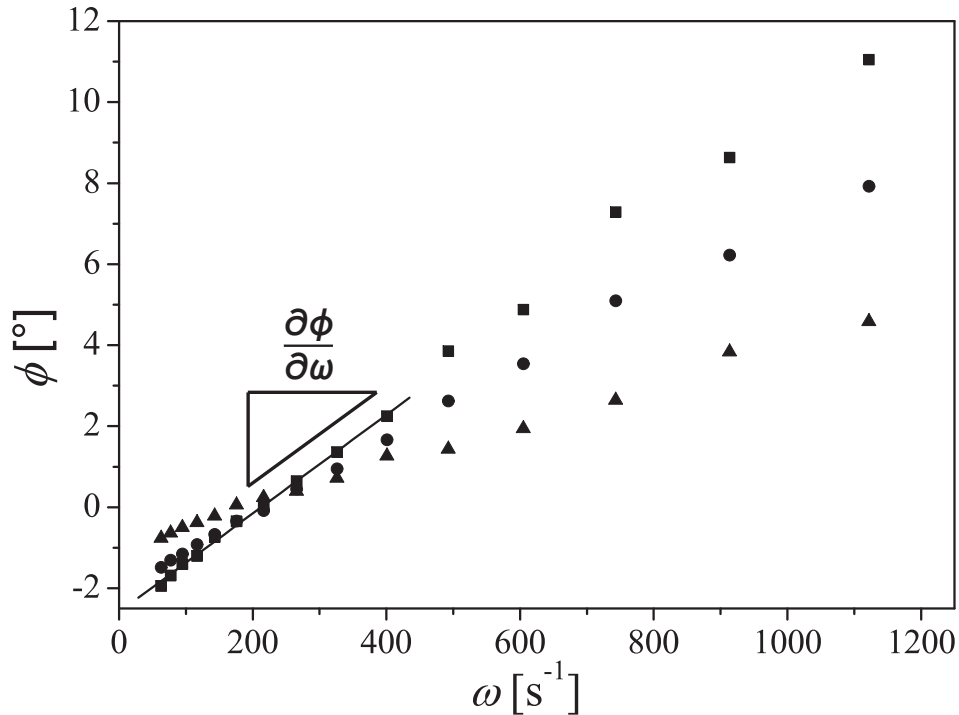


Abbildung 4.20: Die Frequenzabhängigkeit der Phasenverschiebung ϕ ist hier für drei verschiedene Feldamplituden $\mu_0 H_0 = 1$ mT (Vierecke), $\mu_0 H_0 = 1.636$ mT (Kreise) und $\mu_0 H_0 = 8$ mT (Dreiecke) gezeigt. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Datenfit mit der Steigung $\frac{\partial\phi}{\partial\omega}$ im Bereich kleiner ϕ .

In Abb. 4.21 sind die Steigungen $\frac{\partial\phi}{\partial\omega}$ der linearen Fits aus Abb. 4.20 als Funktion der inversen Feldamplitude $(\mu_0 H_0)^{-1}$ aufgetragen. Auch hier ist die durchgezogene Linie ein linearer Datenfit, hier mit der Steigung $\frac{\partial^2\phi}{\partial\omega\partial(1/\mu_0 H_0)}$. Diese Steigung entspricht gerade dem Vorfaktor $\frac{k_B T}{D_R \mu}$ in Gleichung (4.72). Daraus kann dann mit dem aus der statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessung (Kap. 4.3) bzw. aus der Magnetisierungsmessung (Kap. 4.2) bestimmten totalen magnetischen Momenten pro Stab μ der Rotationsdiffusionskoeffizient der Stäbe bestimmt werden. Die gesamte Messung und Auswertung wird über ein *Labview*-Programm gesteuert.

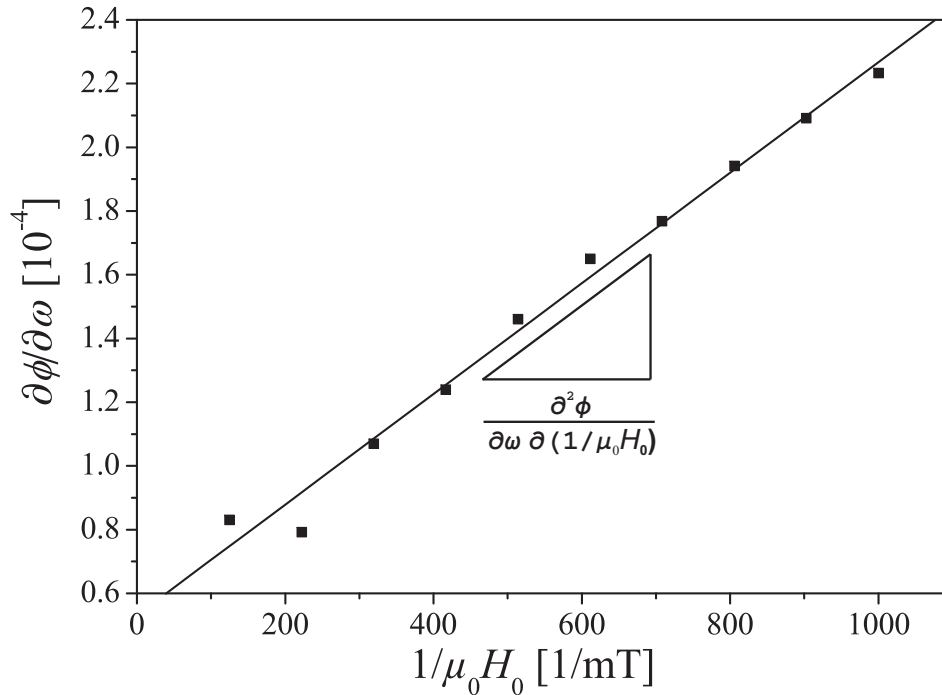


Abbildung 4.21: Die Steigungen $\partial\phi/\partial\omega$, die sich aus Abb. 4.20 ergeben, sind als Funktion der inversen Feldamplitude $1/(\mu_0 H_0)$ aufgetragen. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Datenfit mit der Steigung $\frac{\partial^2\phi}{\partial\omega\partial(1/\mu_0 H_0)}$.

4.7 Single Particle Tracking (SPT)

Beim Single Particle Tracking wird die translatorische Brownsche Bewegung der einzelnen Stäbe in der kolloidalen Suspension mit Hilfe eines Mikroskops als Video aufgezeichnet und nachträglich ausgewertet. Der schematische Aufbau zum SPT Experiment ist in Abb. 4.22 dargestellt.

Auf einem schwarzen Untergrund, hier eine schwarze Kunststoffplatte, ist eine angewinkelte Quarzglasplatte ($\sphericalangle 65^\circ$, Dicke = 4 mm) aufgeklebt. Auf dieser ist eine rechteckige Gummiumrandung von $\approx 300 \mu\text{m}$ Dicke plaziert. In diese Gummiumrandung werden $\approx 300 \mu\text{l}$ der kolloidalen Suspension gegeben, die auf einen Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-8} verdünnt wurde. Diese wird mit einer weiteren Glasplatte, einem konventionellen Objektträger, abgedeckt. Das gesamte System befindet sich in einer Halterung, die über vier Schrauben fixiert werden kann. Der fokussierte Laserstrahl einer Laserdiode (*LPM635-25C*) der Firma *Newport* mit der Wellenlänge $\lambda = 635 \text{ nm}$ wird etwa senkrecht auf die angewinkelte Fläche der unteren Glasplatte gelenkt und trifft innerhalb der Gummidichtung auf die Grenzfläche Glasplatte-kolloidale Suspension. Dort wird er gebrochen und verläuft flach oberhalb der unteren Glasplatte durch das Kolloid. Dabei wird das Laserlicht an den in der kolloidalen Suspension enthaltenen Stäbe gestreut. Die Streulichtkegel der einzelnen Stäbe werden mittels eines 10X-Objektivs und eines ∞ -Tubus mit Zwischenlinse vergrößert, wobei das Auflösungsvermögen des Objektivs mit einer numerischen Apertur von 0.2 und einer Lichtwellenlänge $\lambda = 635 \text{ nm}$ nach Gleichung (4.1) $\approx 1.6 \mu\text{m}$ beträgt. Mit Hilfe einer CMOS-Kamera *PL-B621M, monochrom* der Firma *PixelINK* wird die Bewegung der Streulichtkegel und damit die translatorische Brownsche Bewegung der Stäbe aufgezeichnet. Die Kamera nimmt bis zu

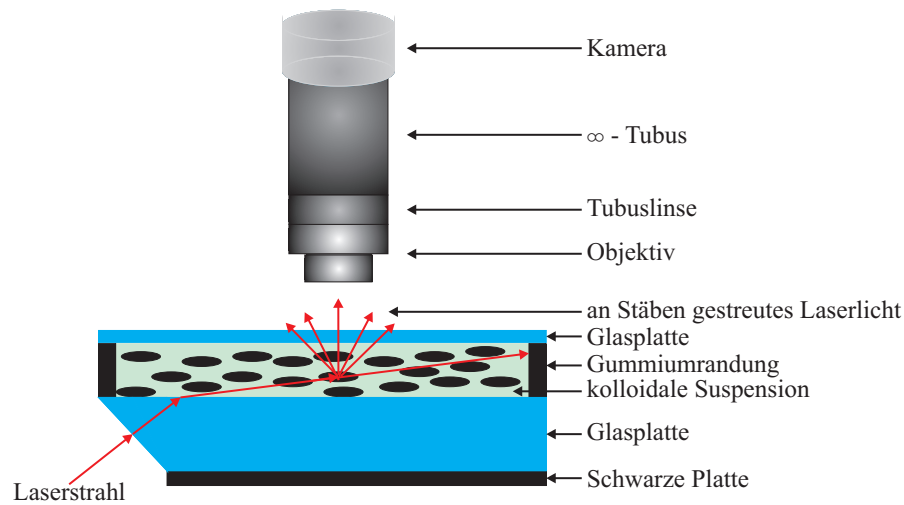


Abbildung 4.22: Schematischer Aufbau des Single Particle Trackings. Auf einem schwarzen Untergrund befindet sich eine an der Vorderseite angewinkelte Glasplatte. Auf dieser ist eine rechteckige Gummiumrandung platziert, in die die kolloidale Suspension getropft wird. Diese wird mit einer weiteren Glasplatte abgedeckt. Das ganze System wird anschließend durch äußere Schrauben zusammengedrückt und fixiert. Ein fokussierter Laserstrahl wird auf die angewinkelte Seite der unteren Glasplatte gelenkt und trifft auf die Grenzfläche Glasplatte-kolloidale Suspension. Dort wird der Strahl gebrochen und verläuft durch das Kolloid. Das Laserlicht wird an den in der kolloidalen Suspension enthaltenen Stäbe gestreut und die Streulichtkegel der einzelnen Stäbe werden dann mit Hilfe eines einfachen Mikroskops vergrößert und mit einer Kamera aufgezeichnet. Man erhält so eine zweidimensionale Abbildung der translatorischen Brownschen Bewegung der einzelnen Stäbe.

90 Bilder pro Sekunde auf. Die Skalenkalibrierung erfolgt mit Hilfe eines Objektmikrometers und ergibt einen Kalibrierfaktor von $0.472 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Die ausgewählte Bildgröße des Videos beträgt damit ungefähr $110 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$. Die Videos werden zur weiteren Analyse im .avi-Format auf einem PC gespeichert.

Die gespeicherten Videos werden anschließend mit der frei erhältlichen Image-J⁶ Software analysiert, die als zusätzliches Plugin über einen „Particle Tracker“⁷ verfügt [148]. Die Funktionsweise des Particle Tracker Programms wird basierend auf der Veröffentlichung von Sbalzarini et al. [148] im Folgenden näher erläutert.

Das Particle Tracker Programm ermittelt zunächst die Intensität jedes einzelnen Pixels I in einem Bild, bestimmt die Maximal- und Minimalintensität I_{max} und I_{min} der innerhalb des Videos registrierten Intensitätswerte und normiert abschließend alle Pixelintensitäten auf $(I - I_{min}) / (I_{max} - I_{min})$ [148]. Als nächstes wird eine Bildbearbeitung durchgeführt, bei der langwellige Kontrastunterschiede und Rauschen aus den Bildern entfernt werden. Zur Objektidentifizierung werden die oben gefundenen lokalen Intensitätsmaxima verwendet. Dabei wird über die Option *Percentile* festgelegt, oberhalb welcher Helligkeitsstufe ein lokales Intensitätsmaximum als Objekt identifiziert wird. Die Positionen der möglichen Objekte sind hierbei allerdings nur pixelgenau bekannt, weshalb die Ortskoordinate weiter verfeinert wird, um die subpixelgenaue Position des Teilchens ermitteln zu können. Dafür wird um die pixelgenaue Position des möglichen Objektes ein *Radius* vorgegeben, innerhalb dessen der Schwerpunkt der Helligkeitsver-

⁶erhältlich im Internet unter <http://rsb.info.nih.gov/ij>.

⁷erhältlich im Internet unter <http://weeman.inf.ethz.ch/paticletracker>.

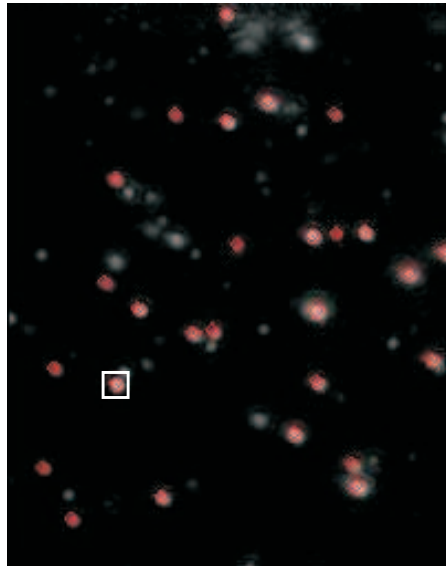
teilung berechnet wird. Dieser Schwerpunkt wird dann als neue, verfeinerte Position des möglichen Objektes angenommen. Unter Umständen wurden aber nicht nur die Streulichtkegel der einzelnen Stäbe (weiße Punkte in Abb. 4.23 (a)) als Objekte (rote Kreise in Abb. 4.23 (a)) identifiziert, sondern auch unspezifische Signale oder Agglomerate. Um nur die Streulichtkegel der einzelnen Nanostäbe als Objekte zu identifizieren, werden von dem Particle Tracker Programm das nullte Moment m_0 und das zweite Moment m_2 der Helligkeitsverteilung innerhalb des vorgegebenen *Radius* berechnet. Unter der Annahme, dass die Streulichtkegel der einzelnen Stäbe die Majorität aller möglichen Objekte bilden, fallen ihr Momente m_0 und m_2 in ein Fenster, dessen Breite durch den Parameter *Cut - Off* festgelegt wird. Die Momente der unspezifischen Signale und der Agglomerate liegen nicht in diesem Fenster und werden als Objekte verworfen. In dieser Arbeit wurden die Parameter *Radius* = 3 Pixel, *Cut - Off* = 1 und *Percentile* = 0.5 % gewählt.

Um nun die Bewegung der ausgewählten Objekte von Bild zu Bild zu analysieren, benutzt der Particle Tracker einen Optimierungsalgorithmus [148, 149], der sich an der Lösung des Problems des Handlungsreisenden orientiert. Allerdings werden hier Objekte in mehreren aufeinanderfolgenden Bildern als dasselbe Objekt assoziiert, auch wenn das Objekt zwischendurch verschwindet, weil z. B. seine Intensität auf Grund der geänderten Position zu schwach wird. Um deshalb nicht für ein und dasselbe Objekt zwei Trajektorien aufzuzeichnen, wird mit dem Parameter *Link Range* die Anzahl der Bilder festgelegt, die ein Objekt verschwinden sein darf. Geht ein Objekt verloren, und kann in der festgelegten Anzahl der darauffolgenden Bilder nicht mehr gefunden werden, so endet die Trajektorie dieses Objekts mit seinem Verschwinden. Erscheint das Objekt aber in den drauffolgenden Bildern wieder, wird das fehlende Stück in der Trajektorie zwischen dem Punkt des Verschwindens und dem Punkt des Wiedererscheinens automatisch eingefügt. Das wesentliche Kriterium, um Objekte in mehreren aufeinanderfolgenden Bildern als dasselbe Objekt zu identifizieren, bleibt aber eine möglichst kleine Verschiebung des Objekts von einem Bild zum Nächsten. Mit dem Parameter *Displacement* wird die maximale Pixelanzahl angegeben, die ein Objekt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Bildern zurücklegen darf. In dieser Arbeit wurden die Parameter *Displacement* = 2 Pixel und *Link Range* = 6 Bilder gewählt.

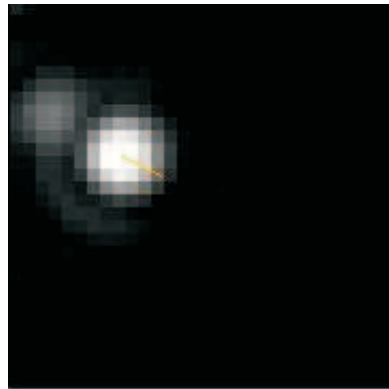
Aus der obigen Beschreibung des Particle Tracking Programms werden die Probleme dieser Analysemethode ersichtlich. Werden kolloidale Suspensionen mit relativ kleinen Stäben untersucht, ist die Intensität der Streulichtkegel sehr gering, und der Particle Tracker verliert diese dann oft als Objekte. Aber auch die Streulichtkegel von größeren Stäben haben auf Grund der Stabrotation im Raum oszillierende Intensitäten, so dass sie für einige Bilder verlorengehen können. Das fehlende Stück in der Trajektorie wird dann durch eine lineare Verbindung zwischen Punkt des Verschwindens und Punkt des Wiedererscheinens ersetzt, was die Trajektorie verfälscht. Weiterhin erhält man eine sehr breite Verteilung an Trajektorienlängen, da nicht jedes Objekt gleich viele Bilder in dem Video detektiert wird.

In Abb. 4.23 (b) ist nun das Startbild eines Videos und in Abb. 4.23 (c) das letzte Bild des Videos von einem einzelnen Stab zu sehen. Die farbige Linie beschreibt die Trajektorie dieses Stabes, die er während der Aufnahme zurückgelegt hat. Die roten Linien in der Trajektorie sind die von dem Programm eingefügten Verbindungslinien, für die Bilder, in denen der Streulichtkegel des Stabes verlorengegangen ist.

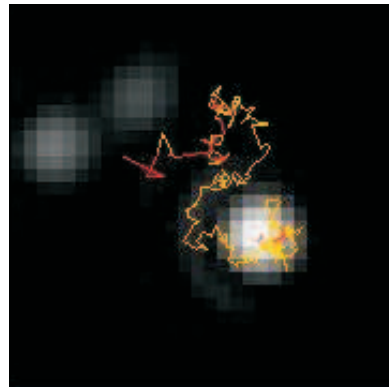
Die x- und y-Positionen der analysierten Stäbe eines Videos werden dann in einer .txt-Datei ausgegeben. Es wurden von jeder Probe bei Raumtemperatur ($\approx 20^\circ\text{C}$) 100 Videos mit 90 Bildern pro Sekunde und 250 Bildern aufgenommen.



(a) Ein Bild der Videoaufnahme eines Kolloids, das mittels des Single Particle Trackings ausgewertet wird. Die Streulichtkegel der einzelnen Stäbe sind als weiße Flecken zu erkennen. Die roten Kreise kennzeichnen die von dem Particle Tracker detektierten Objekte. Die Bewegung des weiß eingerahmten Objekts wird in (b) bzw. (c) verfolgt.



(b) Vergrößerung des in (a) weiß eingerahmten Streulichtkegels eines einzelnen Stabes zu Beginn der Videoaufnahme.



(c) Position des in (b) gezeigten Streulichtkegels eines einzelnen Stabes am Ende der Videoaufnahme (250 Bilder). Die farbige Linie zeigt die Trajektorie, die der Stab während der Aufnahme zurückgelegt hat. Die roten Teilstücke der Trajektorie sind die Verbindungslinien für die Bilder, in denen das Objekt verlorengegangen ist.

Abbildung 4.23: Aufnahmen der Streulichtkegel einzelner Stäbe zur Auswertung mittels des Single Particle Trackings.

Die .txt-Dateien mit den Koordinaten der Trajektorien werden anschließend mit einem *Labview* Programm ausgewertet, welches Trajektorien, deren Länge 50 Bilder unterschreitet, nicht berücksichtigt. Die Trajektorie aus Abb. 4.23 (c) ist in Abb. 4.24 nochmals gezeigt.

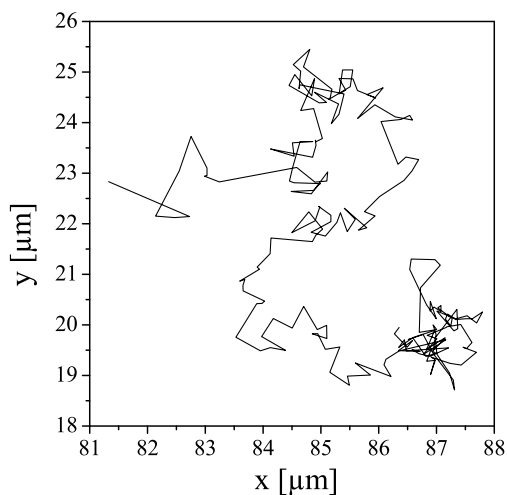


Abbildung 4.24: Die in das *Labview* Programm eingelesene Trajektorie aus Abb. 4.23 (c) eines einzelnen Stabes.

Aus den x- und y-Werten der Trajektorien wird das mittlere Verschiebungsquadrat des Ortes $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit nach Gleichung (3.33) für die zweidimensionale translatorische Brownsche Bewegung berechnet und ist in Abb. 4.25 aufgetragen.

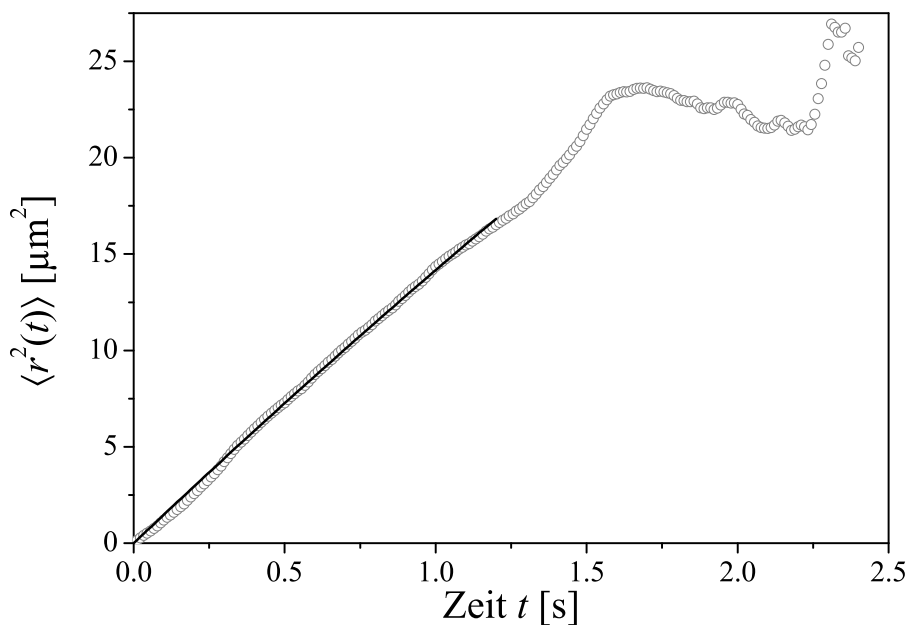


Abbildung 4.25: Das mittlere Verschiebungsquadrat des Ortes $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit. Die durchgezogene Linie ist ein Fit nach Gleichung (3.33).

Nach Gleichung (3.33) aus Kapitel 3.1.1 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen

der mittleren quadratischen Ortsverschiebung und der Zeit. Die durchgezogene Linie in Abb. 4.25 ist ein Fit mit Gleichung (3.33). Die Steigung dieses Fits ist gerade $4 \cdot D_T$, d. h. aus der Steigung kann der Translationsdiffusionskoeffizient D_T des analysierten Stabes bestimmt werden.

Allerdings zeigt die mittlere quadratische Ortsverschiebung $\langle r^2(t) \rangle$ der auszuwertenden Trajektorien nicht immer diesen linearen Zusammenhang mit der Zeit, wie in Abb. 4.26 zu sehen ist. Dies liegt daran, dass die Stäbe in dem Aufbau zum SPT einer gewissen Drift unterliegen. Daher wird $\langle r^2(t) \rangle$ nicht mit einer linearen Funktion angefitet, sondern mit einer Parabelfunktion $\langle r^2(t) \rangle = a + bt + ct^2$. Dieser Fit ist als durchgezogene Linie in Abb. 4.26 zu sehen. Der Translationsdiffusionskoeffizient D_T wird dabei nur aus dem linearen Term bt des Fits bestimmt, wobei auch hier nach Gleichung (3.33) $b = 4 \cdot D_T$ ist.

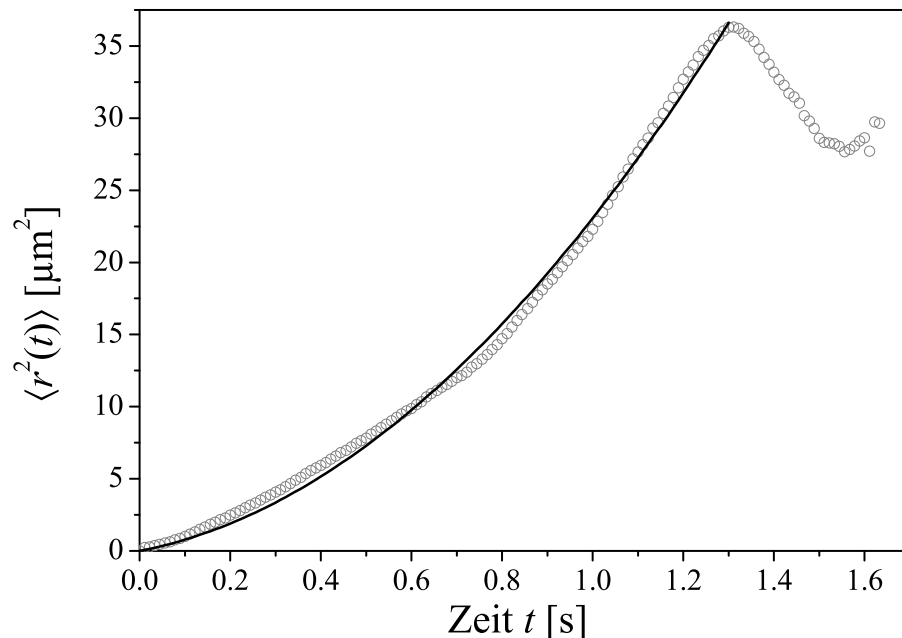


Abbildung 4.26: Das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ als Funktion der Zeit, wobei die Stäbe einer gewissen Drift unterliegen. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit einer Parabelfunktion $\langle r^2(t) \rangle = a + bt + ct^2$.

Um eine möglichst gute Statistik bei der Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten D_T der Stäbe einer kolloidalen Suspension zu erreichen, werden 100 Videos an einer Probe aufgenommen. Auf diese Weise werden pro Probe zwischen 2000 und 3000 Stäbe analysiert.

In Abb. 4.27 ist die Häufigkeitsverteilung der Translationsdiffusionskoeffizienten einer Probe gezeigt, die aus den 100 Videos bestimmt wurden. Hier wird eine Problematik des Single Particle Trackings deutlich: Die bestimmten Diffusionskoeffizienten einer Probe streuen über einen sehr großen Bereich.

Wie in Kap. 4.5 schon erwähnt, gibt es keine konventionellen Standardproben, von denen die Diffusionskoeffizienten bekannt sind. Deshalb wurde hier zur Überprüfung der Me-

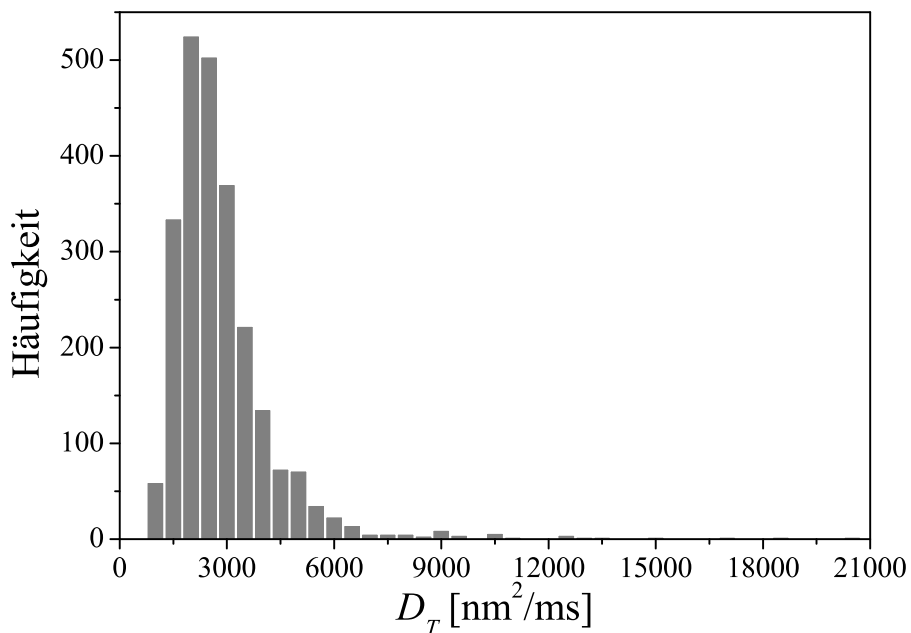


Abbildung 4.27: Häufigkeitsverteilung der Translationsdiffusionskoeffizienten D_T , die mittels des Single Particle Trackings für ≈ 2400 Stäbe einer Probe bestimmt wurden.

thode eine kolloidale Suspension von monodispersen Polystyrol Latex Kugeln der Firma *Alfa Aesar* verwendet. Der Durchmesser der Latexkugeln wird von *Alfa Aesar* mit $d = 200$ nm angegeben, was sich in REM-Untersuchungen bestätigt (s. Abb. 4.28). Der hydrodynamische Durchmesser der Kugeln kann auch als $d_{Hyd} \approx 200$ nm angenommen werden, da zur Stabilisierung lediglich die Ladung anionischer Oberflächensulfatgruppen benutzt wird⁸.

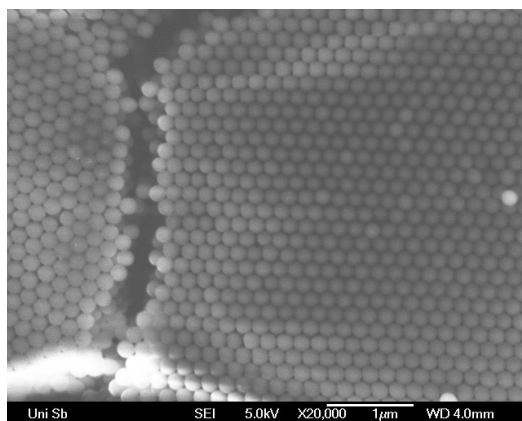


Abbildung 4.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Latex Kugeln von *Alfa Aesar* mit einem Kugeldurchmesser von $d = 200$ nm.

⁸<http://www.alfa.com/de/GP100W.pgm?DSSTK=042713&rnd=891360314>

Das Single Particle Tracking an 2219 Kugeln dieses Kolloids liefert einen Translationsdiffusionskoeffizienten von $D_T = 2097 \pm 280 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Berechnet man nach Gleichung (3.56) den theoretischen Translationsdiffusionskoeffizienten einer Kugel mit Durchmesser $d = 200 \text{ nm}$ ergibt sich $D_{T,Theo} = 2213 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Der experimentell bestimmte Translationsdiffusionskoeffizient D_T weicht also nur $\approx 5\%$ von dem theoretisch berechneten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ ab.

Auf Grund der ferromagnetischen Eigenschaften der Nanostäbe ist es möglich, die Bewegung der Stäbe über äußere Magnetfelder zu manipulieren und daraus mittels des Single Particle Trackings den translatorischen Diffusionskoeffizienten der Stäbe zu bestimmen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit allerdings auf der Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten liegt, wurde die Beschreibung dieser Methode in Anhang A verschoben.

4.8 Rheometer

Um die Viskositäten der hier untersuchten Proben zu bestimmen, wurde ein temperierbares Rheometer *HAAKE MARS 2* der Firma *Thermo Fisher Scientific* an dem Lehrstuhl für Experimentalphysik von Prof. Dr. Christian Wagner an der Universität des Saarlandes verwendet. Die Scherviskosität η_0 wurde dabei mit Hilfe einer Kegel-Platte Geometrie bestimmt, wie sie in Abb. 4.29 schematisch dargestellt ist.

Der Winkel α beträgt dabei $\alpha = 0.5^\circ$ und der Radius des Kegels $r = 30 \text{ mm}$. Für Winkel $\alpha \ll 1$ gilt für die über den kompletten Spalt konstante Scherrate $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \left(1 - \frac{2\alpha}{3}\right) \simeq \frac{\omega}{\alpha}, \quad (4.75)$$

mit der Rotationsgeschwindigkeit ω .

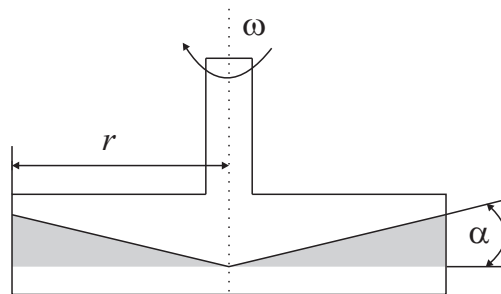


Abbildung 4.29: Kegel-Platte Geometrie des Rheometers zur Bestimmung der Scherviskosität η_0 der Proben.

Für verschiedene vorgegebene Scherraten $\dot{\gamma}$ misst das Rheometer das dafür benötigte Drehmoment, woraus sich aus den bekannten Geometriegrößen die von der Flüssigkeit auf den Kegel wirkende Schubspannung σ bestimmen lässt. Aus dem Zusammenhang

$$\eta_0 = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}, \quad (4.76)$$

für Newtonsche Flüssigkeiten lässt sich so die Scherviskosität η_0 bestimmen.

4.9 Piezo Axial Vibrator System (PAV)

Die Messung des magnetoviskosen Effektes der kolloidalen Suspensionen wurde an einem Piezo Axial Vibrator (PAV) System an dem Institut für Mikro- und Nanomaterialien

von Prof. Dr. Hans-Jörg Fecht an der Universität Ulm durchgeführt [150–152]. Der Aufbau des PAV ist in Abb. 4.30 schematisch dargestellt.

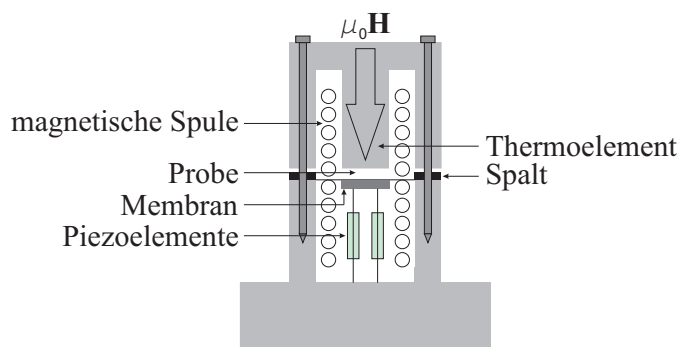


Abbildung 4.30: Schematische Darstellung des PAV Systems. Die Probe befindet sich dabei in einem Spalt auf einer piezoelektrisch angetriebenen Membran. Über ein Thermoelement kann die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Der gesamte Messaufbau ist von einer magnetischen Spule umgeben.

Es befinden sich $90 \mu\text{l}$ Probe mit einem Volumenanteil an magnetischer Phase von 10^{-4} in dem $97 \mu\text{m}$ hohem Spalt (Durchmesser = 2 cm). Dabei muss gewährleistet sein, dass der Spalt homogen mit Probe befüllt ist. Die Membran, auf der sich die Probe befindet, ist mit acht Piezoelementen verbunden, die über einen Verstärker angesteuert werden können. Vier von den Piezoelementen dienen dazu ein Anregungssignal mit einer Frequenz zwischen 1 Hz und 1000 Hz zu generieren. So kann die Membran mit einer Amplitude von $\approx 5 \text{ nm}$ mit der gewünschten Frequenz in vertikaler Richtung oszillieren. Die kolloidale Suspension in dem Probenspalt erfährt dabei einen so genannten *dynamischen Squeeze Flow* [1, 153, 154]. Die vier anderen Piezoelemente detektieren den Response des Systems. Über die Messung der angeregten Axialschwingung ist die komplexe Federkonstante der Anordnung mit und ohne Probe bestimmbar. Durch Quotientenbildung kann hieraus die komplexe frequenzabhängige Viskosität der Probe ermittelt werden [152, 155]. Mittels einer magnetischen Spule ($\mu_0 H_{max} = 110 \text{ mT}$), die um die Piezoanordnung gewickelt ist, kann die Viskosität magnetfeldabhängig gemessen werden. Die Temperatur der Probe wird während der gesamten Messung über ein Thermoelement überwacht und mit Hilfe eines Thermostaten auf 293 K gehalten.

Die Probe wurde für diese Messung nach dem letzten Waschschrift in einem Wassergemisch mit 70% Diethylenglycol ($\eta = 13 \text{ mPas}$) gelöst, da dieses einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck als Wasser hat und so ein Verdampfen des Suspensionsmediums während der Messung ausgeschlossen werden kann.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Charakterisierung der Stäbe

5.1.1 Strukturelle Charakterisierung

Die strukturelle Charakterisierung der Stäbe wurde mit Hilfe von TEM- und REM-Aufnahmen durchgeführt (siehe Kap. 4.1.1 und 4.1.2). In Abb. 5.1 (a) ist eine typische TEM-Aufnahme der Stäbe zu sehen. Die Verteilungen der Stablängen und Stabdurchmesser (Abb. 5.1 (b) und (c)) wurden von solchen TEM Bildern bestimmt, indem ≈ 200 Stäbe ausgemessen wurden. Für die hier gezeigte Probe ergeben sich als Mittelwerte $\langle l_{\text{TEM}} \rangle = 175 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{TEM}} \rangle = 31 \text{ nm}$.

Die gleiche Auswertung wurde an REM-Aufnahmen (Abb. 5.2 (a)) der selben Probe durchgeführt. Hierbei ergeben sich die Mittelwerte zu $\langle l_{\text{REM}} \rangle = 172 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{REM}} \rangle = 39 \text{ nm}$ (Abb. 5.2 (b) und (c)). Während die mittlere Stablänge nahezu identisch zu der aus der TEM Auswertung ist ($\langle l_{\text{REM}} \rangle \approx \langle l_{\text{TEM}} \rangle \pm 3 \text{ nm}$), zeigt der Stabdurchmesser aus den REM-Aufnahmen bei allen untersuchten Proben einen etwas größeren Wert. Dies kann auf die organische Surfactanthülle zurückgeführt werden, die im TEM nicht sichtbar ist, im REM dagegen klar identifiziert werden kann. Aus der Differenz der beiden Durchmesser für die hier gezeigte Probe kann eine Surfactantschichtdicke von $\approx 4 \text{ nm}$ abgeschätzt werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben variiert die Dicke dieser Surfactantschicht zwischen 0.5 nm und 6.5 nm .

Die theoretischen Werte für den Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ und den Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,Theo}$ wurden nach dem Modell von Tirado [96–98] mit Hilfe der Gleichungen (3.65) und (3.67) berechnet, wobei die Mittelwerte $\langle l_{\text{REM}} \rangle$ und $\langle d_{\text{REM}} \rangle$ für die hydrodynamische Stablänge und den hydrodynamischen Stabdurchmesser eingesetzt wurden. Für die Viskosität der kolloidalen Suspensionen wurde der aus einer Rheometermessung (s. Kap. 4.8) gewonnene Wert $\eta = 0.97 \text{ mPas}$ verwendet.

Bei dieser Berechnung wird die Polydispersität der Stäbe vernachlässigt. Diese Vereinfachung kann mit der folgenden Abschätzung begründet werden.

Die Histogramme der Stablänge und -durchmesser, die in Abb. 5.2 (b) und (c) gezeigt sind, können mit einer Gaußverteilungsfunktion

$$G(x) = (2\pi\sigma^2)^{-1/2} e^{-\frac{(x-x_0/\sigma)^2}{2}} \quad (5.1)$$

angenähert werden. Für die hier gezeigte Probe ergibt sich $l_0 = 170.2 \text{ nm}$ und $\sigma_l = 23 \text{ nm}$ für die Länge und $d_0 = 39 \text{ nm}$ und $\sigma_d = 4 \text{ nm}$ für den Durchmesser. Nimmt man eine unkorrelierte Superposition beider Verteilungsfunktionen an und berechnet daraus

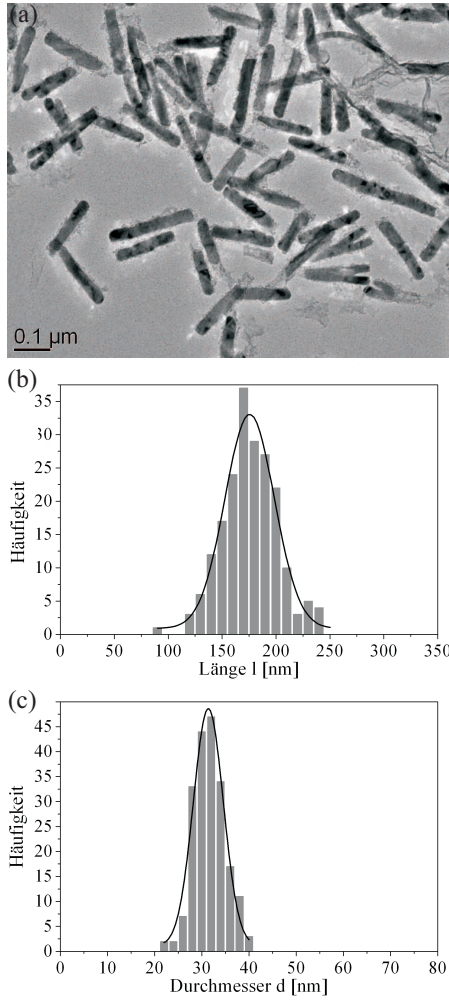


Abbildung 5.1: (a) TEM-Aufnahme der Nickelnanostäbe und die dazugehörigen Verteilungen von (b) der Stablänge mit einem Mittelwert von $\langle l_{\text{TEM}} \rangle = 175 \text{ nm}$, und (c) dem Stabdurchmesser mit einem Mittelwert von $\langle d_{\text{TEM}} \rangle = 31 \text{ nm}$. Die Linien sind Fits mit einer Gaußverteilungsfunktion, wobei sich für (b) der Mittelwert zu $l_0 = 175.5 \text{ nm}$ und die Standardabweichung zu $\sigma_l = 23 \text{ nm}$ ergibt, und für (c) $d_0 = 31 \text{ nm}$ und $\sigma_d = 3 \text{ nm}$.

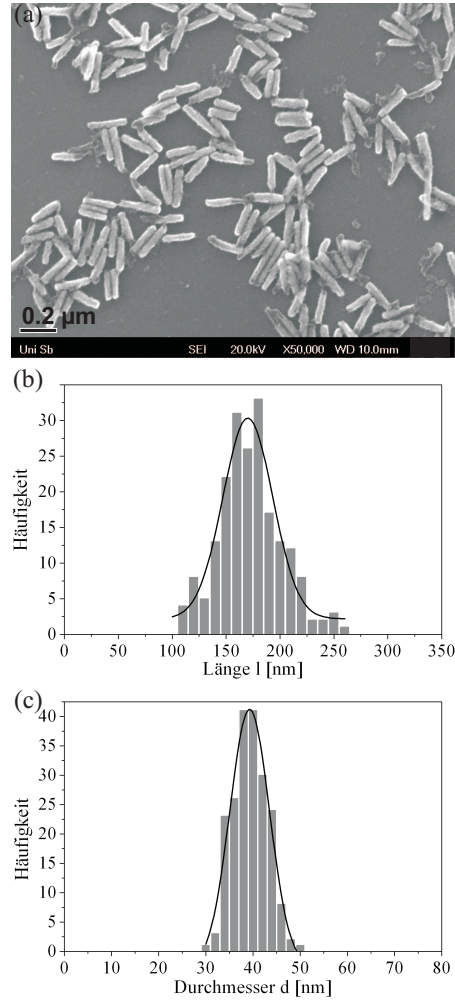


Abbildung 5.2: (a) REM-Aufnahme der selben Nickelnanostäbe wie in Abb. 5.1 und die dazugehörigen Verteilungen von (b) der Stablänge mit einem Mittelwert von $\langle l_{\text{REM}} \rangle = 172 \text{ nm}$, und (c) dem Stabdurchmesser mit einem Mittelwert von $\langle d_{\text{REM}} \rangle = 39 \text{ nm}$. Die Linien sind Fits mit einer Gaußverteilungsfunktion, wobei sich für (b) der Mittelwert zu $l_0 = 170.2 \text{ nm}$ und die Standardabweichung zu $\sigma_l = 23 \text{ nm}$ ergibt, und für (c) $d_0 = 39 \text{ nm}$ und $\sigma_d = 4 \text{ nm}$.

den volumengewichteten, mittleren Rotationsdiffusionskoeffizienten (Gleichung (3.67)), so erhält man einen Wert von $D_{R,G} = 820 \text{ s}^{-1}$. Dieser weicht weniger als 4% von dem Ergebnis $D_R = 793 \text{ s}^{-1}$ ab, welches aus den Mittelwerten $\langle l_{\text{REM}} \rangle$ und $\langle d_{\text{REM}} \rangle$ berechnet wurde.

Diese Berechnung zeigt, dass auf Grund der schmalen Verteilungsbreite $\sigma/x_0 \leq 0.2$ die hydrodynamische Größe der Nanostäbe gut durch die mittleren Werte $\langle l_{\text{REM}} \rangle$ und $\langle d_{\text{REM}} \rangle$ beschrieben werden.

In Tabelle 5.1 sind die Ergebnisse der TEM- und REM-Untersuchungen und die dazugehörigen theoretischen Werte für den Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ und den Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,Theo}$ für 13 verschiedene Kolloide, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, zusammengefasst.

Probe	$\langle l_{TEM} \rangle$ [nm]	$\langle d_{TEM} \rangle$ [nm]	$\langle l_{REM} \rangle$ [nm]	$\langle d_{REM} \rangle$ [nm]	Θ	$D_{R,Theo}$ [s ⁻¹]	$D_{T,Theo}$ [nm ² /ms]
1	80	21	81	27	3.0	5522	8798
2	96	27	101	34	3.0	2822	7022
3	111	28	118	37	3.2	1892	6222
4	115	30	123	38	3.2	1694	6012
5	116	21	118	28	4.2	2403	7090
6	125	23	136	31	4.4	1620	6264
7	145	28	169	39	4.3	836	5013
8	168	21	164	27	6.1	1166	5969
9	175	30	159	37	4.3	998	5308
10	175	31	172	39	4.4	804	4964
11	177	22	170	31	5.5	977	5520
12	194	30	220	36	6.1	485	4460
13	239	28	247	41	6.0	340	3950

Tabelle 5.1: Mittlere Stablängen $\langle l_{TEM} \rangle$ und Stabdurchmesser $\langle d_{TEM} \rangle$ aus TEM Untersuchungen, mittlere Stablängen $\langle l_{REM} \rangle$ und Stabdurchmesser $\langle d_{REM} \rangle$ aus REM Untersuchungen, die Aspektverhältnisse $\Theta = \langle l_{REM} \rangle / \langle d_{REM} \rangle$ und die mit $\langle l_{REM} \rangle$ und $\langle d_{REM} \rangle$ theoretisch berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,Theo}$ und Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,Theo}$ (s. Gleichungen (3.67) und (3.65)).

5.1.2 Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe

Die Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der Stäbe sowie der kollidalen Suspensionen erfolgte zum einen mittels der Magnetisierungsmessungen mit dem VSM (Kap. 4.2), zum anderen durch statische, magnetfeldabhängige optische Transmissionsmessung (Kap. 4.3).

Zunächst wurden die intrinsischen ferromagnetischen Eigenschaften der Stäbe nachgewiesen, indem diese in einer Gelmatrix dispergiert wurden, so dass eine Rotation der Stäbe im Magnetfeld unterbunden wird (Kap. 4.2). Die Magnetisierungskurve eines solchen Gels zeigt den für Ferromagnete typischen hysteretischen Verlauf (Abb. 4.7) mit einem Koerzitivfeld $\mu_0 H_C = 0.076$ T und einer normierten Remanenz $m_r/m_S = 0.55$. Dieser Wert ist nahe an $m_r/m_S = 0.5$, der von dem Stoner-Wohlfarth-Modell für ein isotropes Ensemble von uniaxialen, ferromagnetischen Eindomänenpartikeln erwartet wird [156]. Weiterhin haben Messungen an vergleichbaren Nickelnanostäben, die parallel in der Gelmatrix ausgerichtet waren, eine normierte Remanenz m_r/m_S von fast 100 % gezeigt [78]. Dies ist ein direkter experimenteller Beweis für die Eindomänenstruktur der Nickelstäbe, die auf Basis mikromagnetischer Simulationen auch erwartet wurde [23, 24].

Werden die Stäbe dagegen in einer flüssigen Matrix dispergiert, können die Stäbe im Magnetfeld frei rotieren, und die makroskopische Magnetisierung der kolloidalen Suspensionen weisen die Feldabhängigkeit eines superparamagnetischen Ensembles auf (Abb. 4.6).

Aus der Anpassung der Magnetisierungskurven mit der Langevinfunktion $L(\zeta)$ (Gleichung (3.84)) konnten das Sättigungsmoment m_S , das mittlere totale magnetische Moment der Stäbe μ und der Volumenanteil an magnetischer Phase ϕ bestimmt werden. Die auf diese Weise bestimmten Parameter sind in Tabelle 5.2 für 4 Proben aufgelistet. Neben den konventionellen Magnetisierungsmessungen wurde die Ausrichtung der Nanostäbe unter dem Einfluss eines homogenen Magnetfeldes mit der statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessung beobachtet (Kap. 4.3). Da die Polarisierbarkeit eines Nickelstabes parallel zur Stabachse sehr viel größer ist als in der senkrechten Richtung, ist die optische Transmission reduziert bzw. vergrößert, wenn die Nanostäbe parallel bzw. senkrecht zu dem elektrischen Feldvektor des polarisierten Lichts orientiert sind. Aus der Anpassung der magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsdaten $I_{\parallel,\perp}(\mu_0 H)/I_0$ mit Gleichung (3.143) kann der magnetische Stabdurchmesser d_{DC} , die Gesamtanzahl an Stäben N_{Tot} und der Agglomeratanteil n_A bestimmt werden. Darüberhinaus lässt sich über den magnetischen Durchmesser das mittlere totale magnetische Moment pro Stab μ_{DC} über den Zusammenhang $\mu_{DC} = V \cdot M_S = \pi d_{DC}^2/4 \cdot l \cdot M_S$ berechnen (Kap. 4.3). V bezeichnet hierbei das magnetische Stabvolumen und M_S die Sättigungsmagnetisierung von Nickel ($M_S = 4.85 \cdot 10^5$ A/m) [108]. Die auf diese Weise experimentell bestimmten Parameter sind für zehn Proben in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Probe	m_S [Am ²]	μ [Am ²]	ϕ	d_{DC} [nm]	N_{Tot} [1/m ³]	n_A	μ_{DC} [Am ²]
2	-	-	-	23.5	$1.9 \cdot 10^{16}$	0.30	$2.0 \cdot 10^{-17}$
3	-	-	-	22.9	$1.4 \cdot 10^{16}$	0.12	$2.2 \cdot 10^{-17}$
4	-	-	-	25.5	$1.5 \cdot 10^{16}$	0.19	$2.9 \cdot 10^{-17}$
5	$9.1 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-4}$	17.9	$2.2 \cdot 10^{16}$	0.23	$1.4 \cdot 10^{-17}$
6	$2.2 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-4}$	22.5	$8.7 \cdot 10^{15}$	0.18	$2.4 \cdot 10^{-17}$
7	-	-	-	26.3	$9.0 \cdot 10^{15}$	0.22	$3.8 \cdot 10^{-17}$
10	-	-	-	25.1	$5.9 \cdot 10^{15}$	0.14	$4.2 \cdot 10^{-17}$
11	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-4}$	19.1	$1.6 \cdot 10^{16}$	0.22	$2.5 \cdot 10^{-17}$
12	-	-	-	24.6	$5.1 \cdot 10^{15}$	0.18	$4.5 \cdot 10^{-17}$
13	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-4}$	22.7	$1.2 \cdot 10^{16}$	0.23	$4.7 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 5.2: Sättigungsmoment m_S , mittleres totales magnetisches Moment pro Stab μ und Volumenanteil an magnetischer Phase ϕ , die aus den Magnetisierungsmessungen extrahiert wurden, sowie magnetischer Durchmesser d_{DC} , Gesamtanzahl an Stäben N_{Tot} , Agglomeratanteil n_A und mittleres magnetisches Moment pro Stab μ_{DC} , die aus den statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessungen bestimmt wurden.

Der Vergleich der mittleren magnetischen Momente pro Stab μ und μ_{DC} , die mit den zwei Messmethoden bestimmt wurden, zeigt eine vernünftige Übereinstimmung, wobei die Magnetisierungsmessungen nur stichprobenartig durchgeführt wurden. Weiterhin kann durch einen Vergleich des Stabdurchmessers, der mit dem TEM bestimmt wurde, mit dem magnetischen Stabdurchmesser d_{DC} , der mittels der statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmission bestimmt wurde, die Dicke der Nickeloxidschicht bestimmt werden. Daraus ergibt sich für die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Proben eine Oxidschichtdicke im Bereich von 0.25 - 3.70 nm.

Der wesentliche Vorteil der optischen Transmissionsmessung ($\phi \approx 10^{-7}$) gegenüber der Magnetisierungsmessung ($\phi \approx 10^{-4}$) zur Bestimmung des mittleren totalen magnetischen Moments pro Stab, ist der tausendfach niedrigere Volumenanteil an magnetischer

Phase, der für die Messung benötigt wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass aus dem Vergleich der TEM- und REM-Ergebnisse die Surfactantschichtdicke zu 0.5 nm bis 6.5 nm bestimmt werden konnte. Der Vergleich von den Stabdurchmessern, die mit dem TEM bestimmt wurden, und denen, die aus der statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessung extrahiert wurden, ergab eine Nickeloxidschichtdicke von 0.25 nm bis zu 2.95 nm. Darüberhinaus ist es gelungen, die hydrodynamische Länge der Nickelnanostäbe bei einem hydrodynamischen Durchmesser von $\langle d_{REM} \rangle = 34 \pm 7$ nm von ≈ 80 nm bis 250 nm zu variieren. Damit sollte theoretisch eine Variation des Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R um mehr als einen Faktor 15 möglich sein. Um dies zu verifizieren wurden die Rotationsdiffusionskoeffizienten experimentell mit drei verschiedenen Messmethoden bestimmt und die so erhaltenen Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

5.2 Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

5.2.1 AC Magnetisierungsmessung

Zunächst wurde der Rotationsdiffusionskoeffizient mittels AC Magnetisierungsmessungen bestimmt. Wie in Kap. 4.4 diskutiert, zeigen die Messungen an den kolloidalen Suspensionen ein asymmetrisches Relaxationssignal im frequenzabhängigen Imaginärteil des magnetischen Moments $m''(\omega)$. Diese Relaxation konnte aber gut durch eine Superposition einer leicht verbreiterten Cole-Cole-Relaxation bei niedrigen Frequenzen und einer Debye-Relaxation bei hohen Frequenzen nach Gleichung (4.26),

$$m''_{CC,D}(\omega) = \epsilon X \left[\frac{\sin \frac{\pi\beta}{2}}{\cosh \left(\beta \ln \left(\frac{\omega}{\omega_{CC}} \right) \right) + \cosh \left(\frac{\pi\beta}{2} \right)} \right] + \epsilon(1 - X) \left[\frac{\omega_D \omega}{\omega_D^2 + \omega^2} \right],$$

beschrieben werden. Die Fitparameter, die sich nach dieser Gleichung für die Anpassung der Messdaten von 8 Proben ergeben, sowie die aus ω_{CC} und ω_D nach Gleichung (4.23), $\omega_{CC,D} = 2D_{R,CC,D}$, berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,CC}$ und $D_{R,D}$ sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die extrahierten Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,CC}$ und $D_{R,D}$ werden in Abb. 5.3 mit den theoretisch berechneten Werten $D_{R,Theo}$ (s. Tabelle 5.1) verglichen. Die gemessenen Werte sind alle kleiner als die berechneten Werte. Allerdings zeigen die Diffusionskoeffizienten $D_{R,D}$, die aus den hochfrequenten Komponenten ω_D berechnet wurden, nur eine Abweichung um einen Faktor von ≈ 2 von den Theoriewerten, während die niederfrequenten Komponenten $D_{R,CC}$ teilweise um eine ganze Größenordnung abweichen.

Probe	X [%]	β	ω_{CC} [s ⁻¹]	ω_D [s ⁻¹]	$D_{R,CC}$ [s ⁻¹]	$D_{R,D}$ [s ⁻¹]
2	0.47	0.91	1659	3496	830	1748
3	0.30	0.68	293	1336	147	668
4	0.51	0.66	479	1769	240	885
5	0.16	0.77	1143	2130	572	1065
6	0.32	0.70	211	1580	106	790
10	0.31	0.76	122	621	61	311
11	0.25	0.7	205	886	103	443
13	0.20	0.83	72	312	36	156

Tabelle 5.3: Die resultierenden Fitparameter aus der Anpassung der Daten der AC Magnetisierungsmessungen mit Gleichung (4.26). X ist dabei der Anteil der CC -Relaxation, β die Verteilung der Relaxationsfrequenzen und ω_{CC} und ω_D die charakteristischen Frequenzen. Die Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,CC}$ und $D_{R,D}$ wurden nach Gleichung (4.23) aus ω_{CC} und ω_D berechnet.

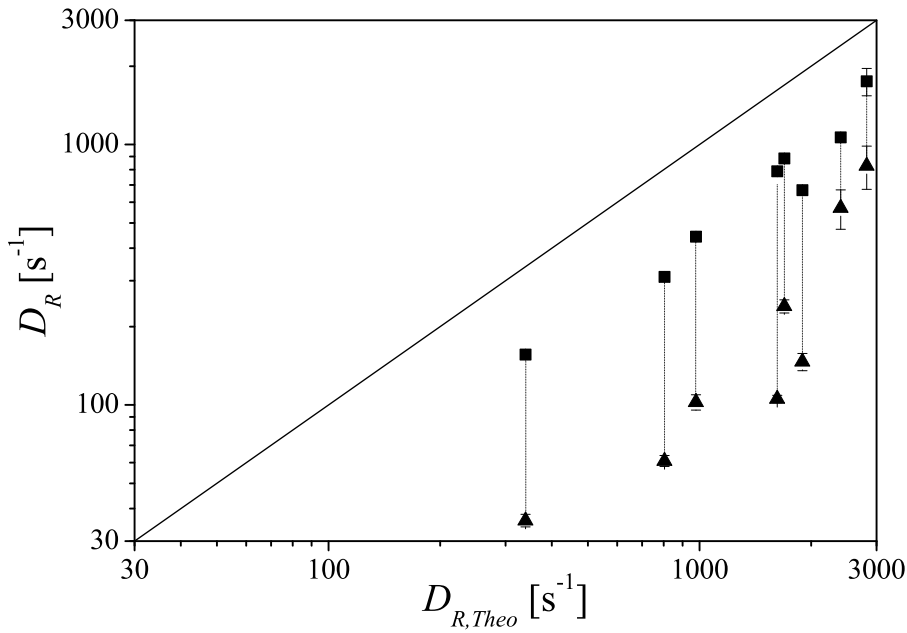


Abbildung 5.3: Aus den AC Magnetisierungsmessungen extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$ nach Gleichung (3.67) (s. Tab. 5.1). Die zwei charakteristischen Frequenzen ω_{CC} und ω_D (s. Gleichung (4.26)) liefern zwei Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,CC}$ (Dreiecke) und $D_{R,D}$ (Vierecke). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Eine mögliche Erklärung für die Abweichung der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten von den theoretisch berechneten Werten, könnte eine vorhandene Dipol-Dipol- Wechselwirkung zwischen den Stäben in der kolloidalen Suspension sein, die durch die elektrostatische Stabilisierung nicht vollständig verhindert werden konnte. Um dies zu überprüfen, wurde an den kolloidalen Suspensionen eine AC Magnetisierungsmessung

mit überlagertem DC-Bias-Magnetfeld durchgeführt (s. Kap. 4.4.1). Die Messungen wurden wie die AC Magnetisierungsmessung mit Gleichung (4.26) ausgewertet, und die charakteristische Frequenz ω_D der hochfrequenten Komponente normiert zur Frequenz im Nullfeld ω_0 als Funktion des überlagerten DC-Feldes $\mu_0 H$ in Abb. 5.4 aufgetragen. Die Linie ist dabei ein Fit nach Gleichung (4.27),

$$\frac{\omega_D(\mu_0 H)}{\omega_0} = \frac{L(\zeta)}{\zeta - 2L(\zeta) - \zeta L^2(\zeta)},$$

mit der Langevinfunktion $L(\frac{\mu\mu_0 H}{k_B T})$ für $\mu = 1.16 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$. Dieser Fit beschreibt den Verlauf der relativen Verschiebung der charakteristischen Frequenz sehr gut, es gibt nur eine sehr geringe Abweichung bei dem kleinsten Feld. Daraus lässt sich schließen, dass die dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Nanostäben in der kolloidalen Suspension vernachlässigbar sind.

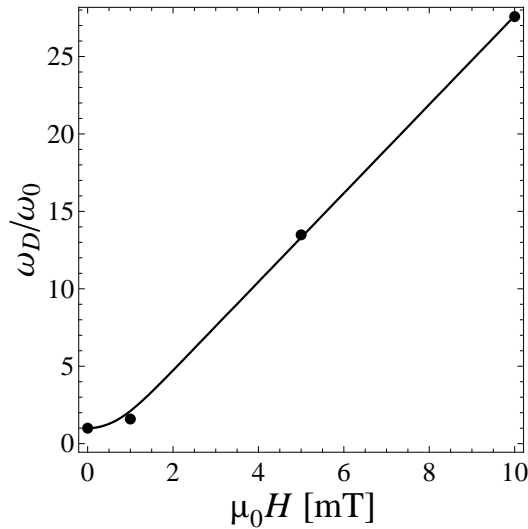


Abbildung 5.4: Relative Verschiebung der charakteristischen Frequenz $\frac{\omega_D}{\omega_0}$ bei Überlagerung mit einem DC-Bias-Feld $\mu_0 H$ an einer kolloidalen Suspension. Die Linie ist ein Datenfit nach Gleichung (4.27) mit $\mu = 1.16 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$.

5.2.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (Kap. 4.5) ist eine etablierte Standardmethode um die Diffusionskoeffizienten und daraus das hydrodynamische Volumen kolloidaler Partikel zu bestimmen. Auf Grund der Formanisotropie der Stäbe ist der Abfall der Autokorrelationsfunktion $g_2(q, \tau) - 1$ nicht nur durch die Translations- sondern auch durch die Rotationsdiffusion bestimmt. Wie in [92] gezeigt, können mit Hilfe von winkelabhängigen Messungen des depolarisierten Streulichts $I_S(\mathbf{q}, \tau)$ und einer globalen Analyse aller normierten Autokorrelationsfunktionen nach Gleichung (4.67) die beiden Beiträge getrennt voneinander bestimmt werden. Bei den hier vermessenen kolloidalen Suspensionen ist bei der Analyse der DLS Daten, wie bei der AC Magnetisierungsmessung auch, eine Superposition von zwei Komponenten nötig. In Analogie zur Datenanalyse bei der AC Magnetisierungsmessung, werden die Autokorrelationsfunktionen mit einer gewichteten Kom-

bination aus einer sogenannten „stretched“ Exponentialfunktion und einer gewöhnlichen Exponentialfunktion nach Gleichung (4.68),

$$g_2(q, \tau) - 1 = \epsilon \cdot X \cdot e^{-((2D_{T,1}q^2 + 12D_{R,1})\tau)^\gamma} + \epsilon \cdot (1 - X) \cdot e^{-(2D_{T,2}q^2 + 12D_{R,2})\tau},$$

angepasst. So konnten die Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizienten der beiden Komponenten gut separiert werden. Die Ergebnisse dieser Datenanpassungen sind in Tabelle 5.4 für 13 Proben aufgelistet.

Probe	X [%]	$D_{T,1}$ [nm ² /ms]	$D_{R,1}$ [s ⁻¹]	γ	$D_{T,2}$ [nm ² /ms]	$D_{R,2}$ [s ⁻¹]
1	0.47	5181	578	0.89	5328	1834
2	0.32	5572	407	0.85	3907	1264
3	0.39	4429	718	0.95	4120	1377
4	0.34	4154	512	0.94	4558	1107
5	0.44	4479	536	0.94	4758	1243
6	0.42	3964	380	0.94	4439	897
7	0.38	3755	198	0.90	3372	532
8	0.34	4572	251	0.91	4385	703
9	0.38	3884	93	0.85	2897	452
10	0.38	3556	269	0.94	3243	532
11	0.49	3305	231	0.96	4151	560
12	0.26	3635	148	0.92	3294	356
13	0.39	3890	86	0.90	2619	312

Tabelle 5.4: Die resultierenden Fitparameter bei Anpassung der DLS Daten mit Gleichung (4.68). $D_{T,1,2}$ sind die Translationsdiffusionskoeffizienten und $D_{R,1,2}$ die Rotationsdiffusionskoeffizienten der beiden Komponenten, X der Anteil der „stretched“ Exponentialkomponente und γ der „stretching“ Exponent.

Die extrahierten Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,1}$ und $D_{R,2}$ werden in Abb. 5.5 mit den theoretisch berechneten Werten $D_{R,Theo}$ (s. Tabelle 5.1) verglichen. Analog zu den Ergebnissen der AC Magnetisierungsmessungen (s. Abb. 5.3) sind beide Rotationsdiffusionskoeffizienten kleiner als die theoretisch berechneten Werte. Aber auch hier zeigen die Werte der Kurzzeit-Komponente ($\hat{=}$ hochfrequenter Anteil) nur eine geringe Abweichung von den Theoriewerten um einen Faktor von ≈ 2 (Vierecke in Abb. 5.5), während die Langzeit-Komponente ($\hat{=}$ niederfrequenter Anteil) wesentlich kleiner ist (Dreiecke in Abb. 5.5).

Neben den Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R konnten aus den DLS Messungen auch die Translationsdiffusionskoeffizienten D_T der Stäbe bestimmt werden. Die extrahierten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,1}$ und $D_{T,2}$ werden in Abb. 5.6 mit den theoretisch berechneten Werten $D_{T,Theo}$ (s. Tabelle 5.1) verglichen. Hier ist eine klare Trennung der beiden Komponenten wie bei den Rotationsdiffusionskoeffizienten nicht mehr möglich. Die Werte für $D_{T,1}$ (Dreiecke) und $D_{T,2}$ (Vierecke) liegen meist sehr nahe beieinander, und weichen alle um einen Faktor von ≈ 2 von den theoretisch berechneten Werten $D_{T,Theo}$ ab.

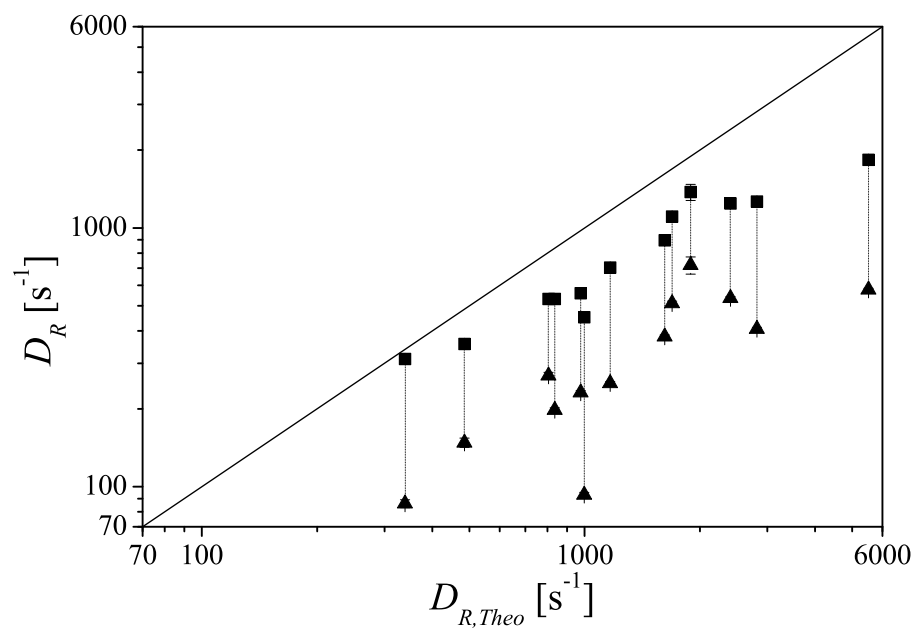


Abbildung 5.5: Aus den DLS Messungen extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$ nach Gleichung (3.67) (s. Tab. 5.1). Die zwei Komponenten (s. Gleichung (4.68)) liefern zwei Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,1}$ (Dreiecke) und $D_{R,2}$ (Vierecke). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

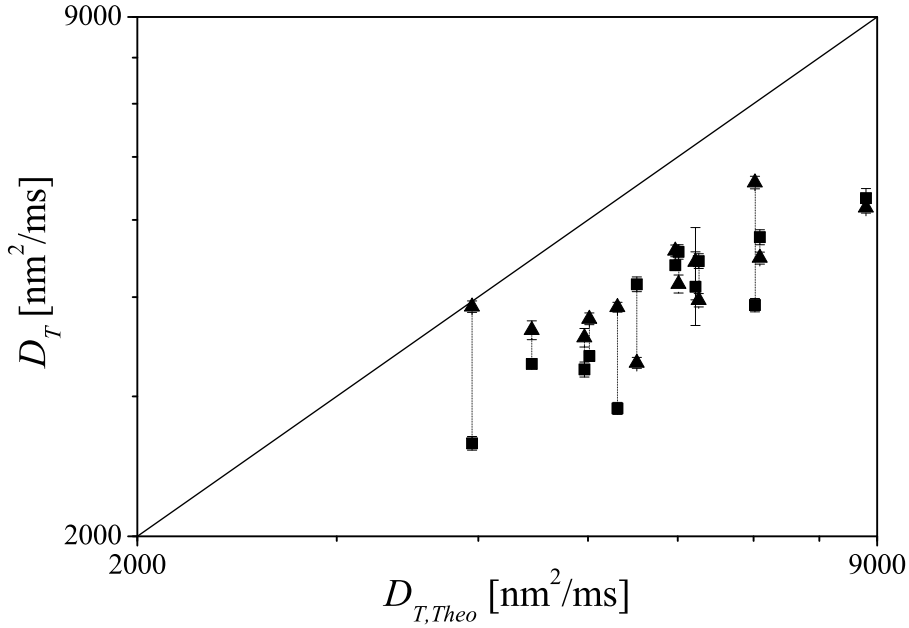


Abbildung 5.6: Aus den DLS Messungen extrahierte Translationsdiffusionskoeffizienten D_T als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{T,Theo}$ nach Gleichung (3.65) (s. Tab. 5.1). Die zwei Komponenten (s. Gleichung (4.68)) liefern zwei Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,1}$ (Dreiecke) und $D_{T,2}$ (Vierecke). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

5.2.3 Optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld

Die physikalische Basis der dritten Methode zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten vereint die zwei Charakteristika der Nanostäbe, nämlich ihre ferromagnetischen Eigenschaften und die optische Anisotropie. Die Nanostäbe können auf Grund ihres magnetischen Moments zu einer Rotation in einem externen Magnetfeld gezwungen werden, was zu einer periodischen Änderung in der Transmission polarisierten Lichts führt (s. Kap. 4.6). Die frequenz- und feldabhängige Phasenverschiebung ϕ zwischen der periodischen Lichtintensität und dem felderzeugenden Strom der magnetischen Spulen wird experimentell ermittelt. Aus diesen Messungen und dem mittleren magnetischen Moment pro Stab μ_{DC} (s. Tabelle 5.2) wird der Rotationsdiffusionskoeffizient

$$D_R = \frac{k_B T}{\mu_{DC}} \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial \omega \partial (\mu_0 H)^{-1}} \right]^{-1} \quad (5.2)$$

der Proben berechnet. Diese werden in Abb. 5.7 mit den theoretisch berechneten Werten $D_{R,Theo}$ (s. Tabelle 5.1) verglichen und sind in Tabelle 5.5 nochmals aufgelistet. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden, liefert diese Messmethode kein Signal, dass in zwei Komponenten separiert werden müsste. Überraschenderweise weichen die beobachteten Rotationsdiffusionskoeffizienten ebenfalls nur um einen Faktor von ≈ 2 von den theoretisch berechneten Werten ab.

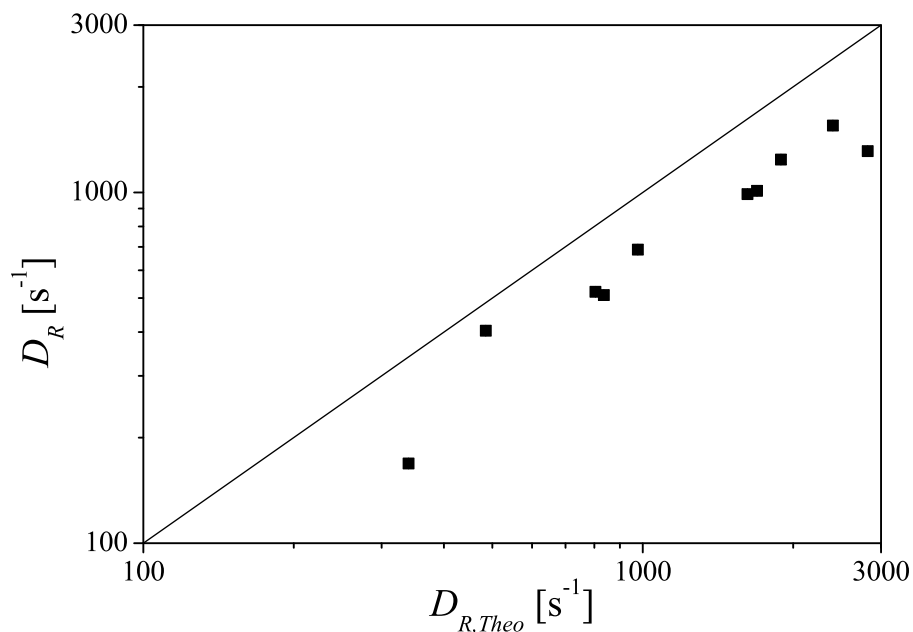


Abbildung 5.7: Aus den Transmissionsmessungen in einem rotierenden Magnetfeld extrahierte Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,theo}$ nach Gleichung (3.67) (s. Tab. 5.1). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Probe	D_R [s ⁻¹]
2	1311
3	1240
4	1012
5	1551
6	989
7	510
10	521
11	687
12	403
13	169

Tabelle 5.5: Auflistung der mittels der Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld experimentell bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R .

5.2.4 Single Particle Tracking

Die zweite Methode mit der der Translationsdiffusionskoeffizient bestimmt wurde, ist das Single Particle Tracking (s. Kap. 4.7). Dies ist eine indirekte Abbildungsmethode, bei der die translatorische Brownsche Bewegung der Stäbe über die Bewegung ihrer Streulicht-

kegel mit einem Mikroskop beobachtet und mit einer Kamera aufgenommen wird. Aus der Wegtrajektorie, die der Stab in einem Zeitintervall zurückgelegt hat, lässt sich das mittlere Ortsverschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle$ berechnen und daraus kann über den Zusammenhang (3.33), $\langle r^2(t) \rangle = 4D_T t$, der Translationsdiffusionskoeffizient der Stäbe ermittelt werden. In Abb. 5.8 sind die so bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{T,Theo}$ (s. Tabelle 5.1) dargestellt und in Tabelle 5.6 nochmals aufgelistet. Die kleineren Diffusionskoeffizienten $D_T \lesssim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ zeigen in Abb. 5.8 wieder eine Abweichung von den Theoriewerten um einen Faktor von ≈ 2 . Die größeren Diffusionskoeffizienten $D_T \gtrsim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ dagegen scheinen gut mit den Theoriewerten übereinzustimmen.

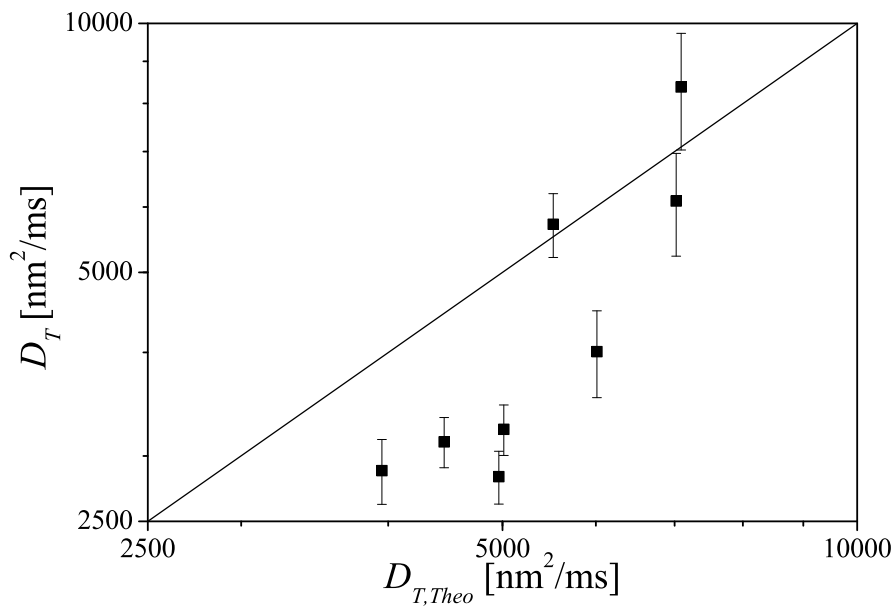


Abbildung 5.8: Die mit dem SPT bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{T,Theo}$ nach Gleichung (3.65) (s. Tab. 5.1). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Probe	D_T [nm ² /ms]
2	6098
4	4010
5	8376
7	3230
10	2831
11	5717
12	3120
13	2880

Tabelle 5.6: Auflistung der mittels Single Particle Tracking experimentell bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T .

5.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Variation der Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R über mehr als eine Größenordnung und der Translationsdiffusionskoeffizienten D_T über einen Faktor 2 innerhalb einer Probenreihe wurde erreicht, indem Nickelnanostäbe mit verschiedenen Längen und Durchmessern hergestellt wurden. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit theoretischen Rotationsdiffusionskoeffizienten für Stäbe mit den gegebenen Längen und Durchmessern verglichen und werden im Folgenden nochmals zusammengefasst und diskutiert.

Die Rotationsdiffusionskoeffizienten der Proben wurden mit drei verschiedenen Methoden bestimmt, der AC Magnetisierungsmessung, der dynamischen Lichtstreuung und der optischen Transmission in einem rotierenden Magnetfeld.

Die Daten der AC Magnetisierungsmessungen konnten mit einer Superposition zweier Komponenten analysiert werden. Daher stellt sich die Frage, welche Objekte den verschiedenen Komponenten zugeordnet werden sollten. Dazu kann nur ein quantitativer Vergleich der Diffusionskoeffizienten einen Hinweis liefern. Während die Diffusionskoeffizienten $D_{R,D}$, die von den hochfrequenten Komponenten beobachtet wurden, nur eine Abweichung von ≈ 2 von den Theoriewerten aufwiesen, zeigten die niederfrequenten Komponenten $D_{R,CC}$ Abweichungen von bis zu einer Größenordnung (s. Abb. 5.3). Wir vermuten, dass die hochfrequente Komponente der Brownschen Relaxation der Einzelstäbe zuzuordnen ist, während die niederfrequente Komponente mit der Rotationsdiffusion von Agglomeraten aus Nanostäben und deren größeren hydrodynamischen Volumen in Zusammenhang gebracht werden kann. Der Befund, dass dieser niederfrequente Anteil nur durch eine Cole-Cole Relaxation adäquat beschrieben werden kann, deutet auf eine breitere Verteilung der Agglomerate hinsichtlich ihrer hydrodynamischen Durchmesser und magnetischen Momente hin. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass nur die Agglomerate mit einem magnetischen Nettomoment zu dem AC Magnetisierungssignal beitragen, während Aggregate mit einem verschwindendem magnetischen Nettomoment (wie z. B. Dimere mit entgegengesetzter Magnetisierung, s. Kap. 3.2.4) nicht detektiert werden.

Genauso wie bei den AC Magnetisierungsmessungen war zur Analyse der dynamischen Lichtstreuendaten eine Superposition zweier Komponenten nötig. Bei dem Vergleich mit den theoretischen Rotationsdiffusionskoeffizienten zeigte sich, dass die Kurzzeit-Komponenten ($\hat{=}$ hochfrequente Anteile) näher an den theoretischen Werten liegen (Faktor von ≈ 2) als die Langzeit-Komponenten ($\hat{=}$ niederfrequente Anteile) (s. Abb. 5.5). Die Rotationsdiffusionskoeffizienten, die aus den Kurzzeit-Komponenten bestimmt wurden, sind also konsistent mit den Ergebnissen, die von den hochfrequenten Komponenten in den AC Magnetisierungsmessungen beobachtet wurden, und werden mit der Brownschen Relaxation der Einzelstäbe assoziiert, wohingegen die Langzeit-Komponente in Analogie zur AC Magnetisierungsmessung von den Agglomeraten in den kolloidalen Suspensionen herrühren muss. Zur Verdeutlichung ist der Vergleich der Ergebnisse beider Messmethoden, AC Magnetisierungsmessung und DLS, in Abb. 5.9 gezeigt. Die Vierecke sind dabei die Kurzzeit (DLS)- bzw. die hochfrequenten (AC)-Komponenten, die Dreiecke die Langzeit- bzw. niederfrequenten-Komponenten.

Während die Kurzzeit- und hochfrequenten-Komponenten (Vierecke in Abb. 5.9) eine gute Übereinstimmung zeigen, korrelieren die Langzeit- und niederfrequenten-Komponenten der beiden Messmethoden nicht gut, wie in Abbildung 5.9 (Dreiecke) zu sehen ist. Dies kann mit den unterschiedlichen Bedingungen erklärt werden, die die beiden Messmethoden an die Detektion von Teilchen haben. Wie oben bereits erwähnt,

muss bei der AC Magnetisierung das Teilchen ein Nettomoment besitzen, um zu dem Messsignal beizutragen, während die DLS Messung nur die Rotation optisch anisotroper Teilchen detektieren kann. Da diese Bedingungen unterschiedlich sind, sind die von den beiden Messmethoden detektierten Agglomerate nicht notwendigerweise die gleichen.

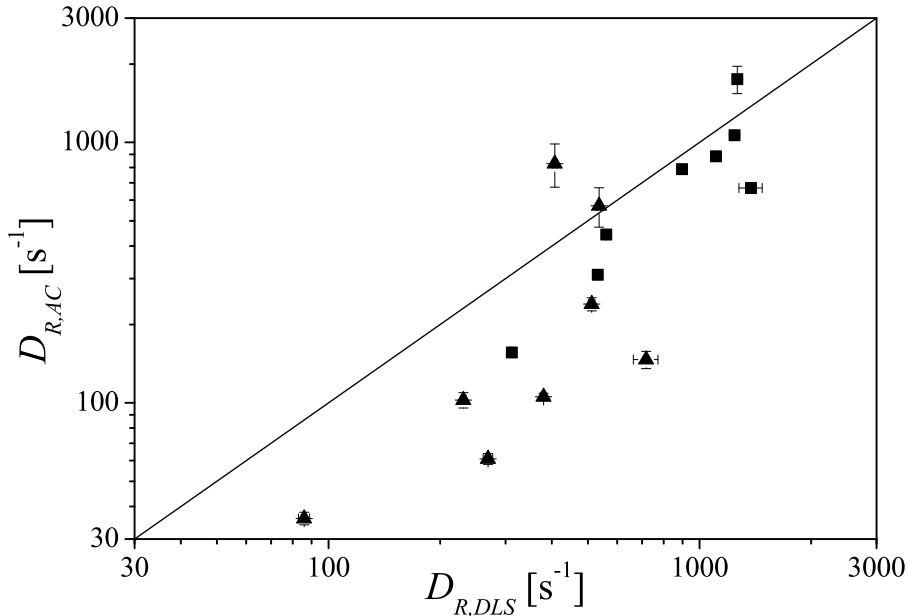


Abbildung 5.9: Vergleich der Rotationsdiffusionskoeffizienten, die aus den AC Magnetisierungsmessungen bestimmt wurden ($D_{R,AC}$) und die, die aus den DLS Messungen extrahiert wurden ($D_{R,DLS}$). Die Vierecke sind dabei die Kurzzeit- bzw. die hochfrequenten-Komponenten und die Dreiecke die Langzeit- bzw. niederfrequenten-Komponenten. Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Die dritte Methode zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten war die optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld. Diese macht sich die zwei Charakteristika der Nanostäbe zu Nutze, nämlich die ferromagnetischen Eigenschaften und die optische Anisotropie. Im Gegensatz zu den AC Magnetisierungsmessungen und den DLS Messungen, zeigt diese Methode nur eine Komponente, deren Werte um einen Faktor ≈ 2 von den theoretisch berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten abweichen. Dies ist konsistent mit den Kurzzeit- beziehungsweise mit den hochfrequenten-Komponenten aus den DLS- beziehungsweise den AC Magnetisierungsmessungen, die der Rotation der Einzelstäbe zugeordnet wurden. Die offensichtliche Sensitivität dieser Messmethode für die Rotation einzelner Nanostäbe kann damit erklärt werden, dass ein detektierbares Teilchen sowohl ein magnetisches Nettomoment als auch eine optische Anisotropie aufweisen muss, um bei diesem Verfahren ein Signalbeitrag zu liefern. Die Detektion von Teilchen mit verschwindendem Nettomoment, das heißt von Agglomeraten mit einer geraden Anzahl an Stäben (s. Kap. 3.2.4), wie auch die Detektion von gleichachsigen Teilchen wird so effektiv ausgeschlossen.

Zusammenfassend sind die mit den drei verschiedenen Messmethoden (AC Magnetisierungsmessung, DLS Messung und Transmissionsmessung) bestimmten Rotationsdiffusi-

onskoeffizienten, die mit der Brownschen Relaxation der einzelnen Nanostäbe assoziiert werden, konsistent und weichen um einen Faktor von ≈ 2 von den theoretisch berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten ab (s. Abb. 5.10).

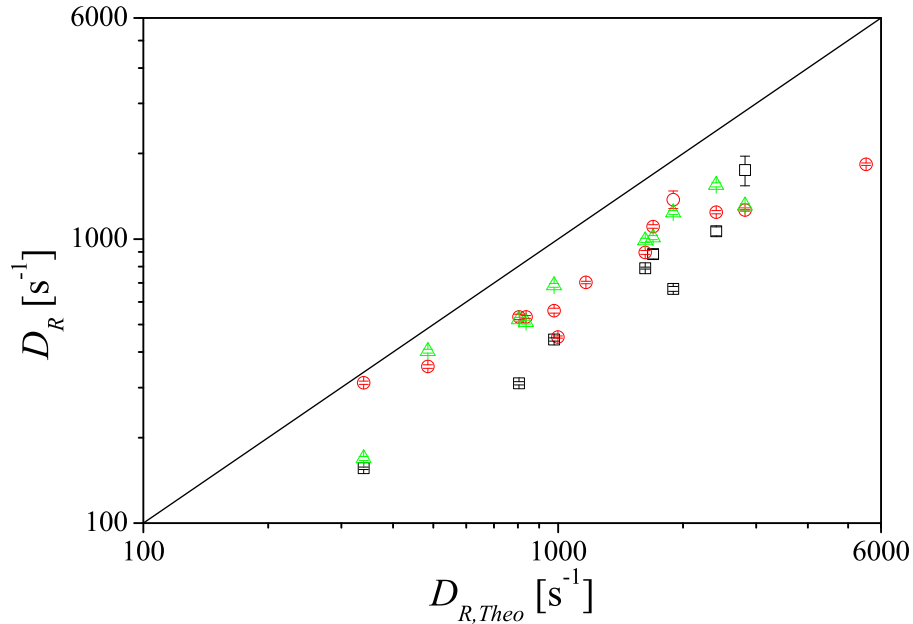


Abbildung 5.10: Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R , die aus AC Magnetisierungsmessungen (schwarz), DLS Messungen (rot) und Transmissionsmessungen im rotierenden Feld (grün) extrahiert wurden, als Funktion der theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$ nach Gleichung (3.67) (s. Tab. 5.1). Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Neben den Rotationsdiffusionskoeffizienten wurden auch die Translationsdiffusionskoeffizienten der Proben mit zwei verschiedenen Messmethoden bestimmt, der dynamischen Lichtstreuung und dem Single Particle Tracking.

Wie oben schon beschrieben liefert die DLS zwei Komponenten. Im Gegensatz zu den Rotationsdiffusionskoeffizienten weichen beide Komponenten der Translationsdiffusionskoeffizienten um einen Faktor ≈ 2 von den theoretisch berechneten Translationsdiffusionskoeffizienten ab (s. Abb. 5.6), so dass daraus eine klare Trennung der beiden Komponenten nicht möglich war. Da aber aus der Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten geschlossen werden konnte, dass die zweite Komponente $D_{R,2}$ den einzelnen Nanostäben zuzuordnen ist, muss auch hier die zweite Komponente $D_{T,2}$ den Translationsdiffusionskoeffizienten der Nanostäbe entsprechen, da Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten korreliert sind.

Bei dem Single Particle Tracking können aus der Bewegung der Streulichtkegel der einzelnen Nanostäbe das mittlere Ortsverschiebungsquadrat als Funktion der Zeit und damit die Translationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe bestimmt werden. Die Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T \gtrsim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ scheinen gut mit den theoretisch berechneten Werten übereinzustimmen (s. Abb. 5.8). Die Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T \lesssim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ weichen dagegen um einen Faktor von ≈ 2 von den theoretisch berech-

neten Translationsdiffusionskoeffizienten ab, was konsistent mit den Ergebnissen der DLS ist (s. Abb. 5.11).

Die Abweichung der mit dem SPT bestimmten Diffusionskoeffizienten für $D_T \gtrsim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ von den mit der DLS ermittelten Werte $D_{T,2,DLS}$ lässt sich damit erklären, dass diese Diffusionskoeffizienten von Stäben mit geringem Volumen stammen. Relativ kleine Stäbe liefern ein schwaches und fluktuierendes Streulichtsignal, wodurch der Kontrast der Streulichtkegel kleinerer Stäbe in dem aufgezeichneten Video sehr gering ist (s. Kap. 4.7). Dadurch verliert das Particle Tracking Programm diese Streulichtkegel häufig während der Verfolgung ihrer Brownschen Bewegung. Dies hat zur Folge, dass die Längen der aufgezeichneten Trajektorien der Stäbe sehr kurz sind, und dass das Particle Tracking Programm für die Bilder, in denen die Lichtkegel verloren und später wiedergefunden wurden, lineare Verbindungslinien in die Trajektorien einfügt (s. Kap. 4.7). Folglich sind die Trajektorien, und damit auch die Diffusionskoeffizienten, fehlerbehaftet. Aus diesen Gründen ist das Single Particle Tracking eher für größere Stäbe mit relativ kleinen Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T \leq 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ geeignet, um den Diffusionskoeffizienten D_T zu bestimmen. Die scheinbar gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten wird daher als eher zufällig bewertet.

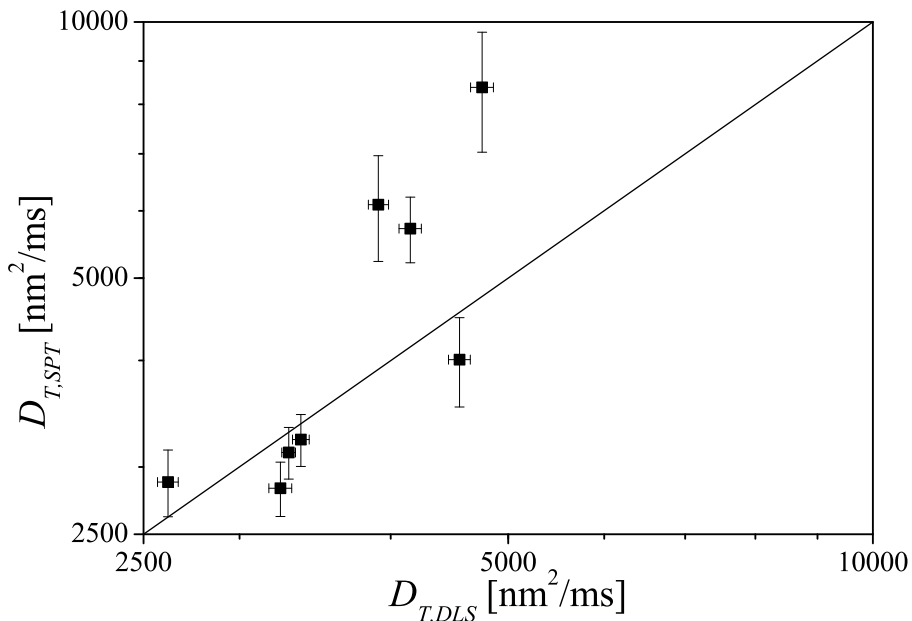


Abbildung 5.11: Die mit dem SPT bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,SPT}$ als Funktion der Werte $D_{T,2,DLS}$, die mit der DLS ermittelt wurden. Die durchgezogene Linie zeigt eine Ursprungsgerade mit Steigung 1.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl die mit den drei Methoden AC Magnetisierungsmessung, Dynamische Lichtstreuung und optische Transmissionsmessung im rotierenden Feld bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten D_R (Abb. 5.10), als auch die Translationsdiffusionskoeffizienten D_T , die mit der dynamischen Lichtstreuung (Abb. 5.6) und dem Single Particle Tracking (Abb. 5.8) ermittelt wurden, dem theoretisch erwarteten Trend folgen. Diese übereinstimmende Systematik ist ein weiteres Ar-

gument für die Zuordnung der Messwerte zu den Diffusionskoeffizienten der Nanostäbe. Außerdem zeigt sich, dass die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von den Stababmessungen mit dem theoretischen Modell qualitativ übereinstimmt. Allerdings sind die Absolutwerte von D_R und D_T um einen Faktor ≈ 2 kleiner als die mit Gleichung (3.67) und (3.65) theoretisch berechneten Werte. Obwohl diese Diskrepanz fraglos vorhanden ist, da sie für D_R mit drei Methoden und für D_T mit zwei Methoden nachgewiesen wurde, stellt sie die Gültigkeit des theoretischen Modells nicht in Frage, da die Proben in dieser Arbeit nicht als Dispersionen idealer Nanostäbe angesehen werden können. Konkret können für die Abweichungen von dem theoretischen Modell drei Aspekte angegeben werden.

Als erstes ist der hydrodynamische Durchmesser der Nanostäbe, der mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt wurde, wahrscheinlich unterschätzt, da die Surfactanthülle bei dem Transfer aus der Flüssigkeit in das Ultrahochvakuum des Elektronenmikroskops vermutlich teilweise kollabiert. Man kann nun die Frage stellen, wie dick die Surfactanthülle eines Stabes theoretisch sein müsste, um den in dieser Arbeit bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten zu erklären. Berechnet man beispielsweise für den experimentell bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten von $D_{R,DLS} = 897 \text{ s}^{-1}$ für Probe 6 mit der gegebenen Länge $\langle l_{REM} \rangle = 136 \text{ nm}$ aus Gleichung (3.67) den hydrodynamischen Durchmesser, ergibt sich ein Wert von $d_{hyd} \approx 59 \text{ nm}$. Daraus würde sich mit dem Durchmesser $\langle d_{TEM} \rangle = 23 \text{ nm}$ eine Surfactantschichtdicke von 18 nm ergeben. Schätzt man für den hier verwendeten Surfactant Polyvinylpyrrolidon mit einer molaren Masse von 3500 g/mol unter Annahme einer linearen Anordnung die Polymerlänge L über den Zusammenhang $L = P \cdot b$ ab, wobei P die Anzahl der Bindungen und b die Bindungslänge ist, so ergibt sich als obere Grenze eine Polymerlänge L von 9 nm. Diese ist immer noch um 50% kleiner, als die Surfactantschichtdicke von 18 nm, die sich aus dem berechneten hydrodynamischen Durchmesser ergibt. Der zu niedrig eingeschätzte hydrodynamische Durchmesser kann also nicht der einzige Grund für die Diskrepanz zwischen den experimentell bestimmten Daten und den theoretisch berechneten Werten sein.

Als zweiter Grund kann darauf hingewiesen werden, dass die Nanopartikel, die mittels der Abscheidung von Nickel in poröse Aluminiumoxidschichten hergestellt werden, keine idealen stabförmigen Objekte sind, wie es in dem theoretischen Modell angenommen wird. Detaillierte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass es Fluktuationen in dem Stabdurchmesser entlang der Stabachse gibt, die mit der nanokristallinen Substruktur der Partikel zusammenhängen. Manchmal werden auch Verzweigungen und Stachel an den Stäben beobachtet (s. Abb. 5.12), die die Diffusionskoeffizienten sicherlich verringern.

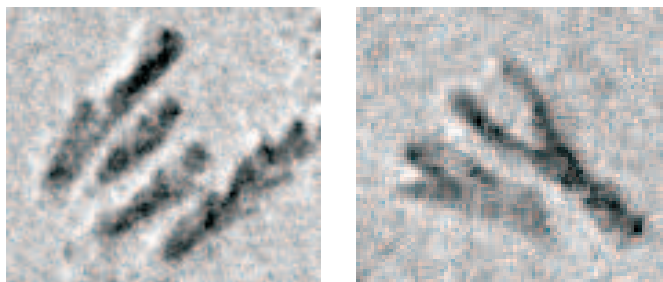


Abbildung 5.12: TEM Aufnahmen von Stäben mit fluktuierenden Durchmessern und mit Stacheln und Verzweigungen.

Für eine grobe Abschätzung des Einflusses von solchen strukturellen Abweichungen, sei hier angemerkt, dass der Unterschied zwischen den Rotationsdiffusionskoeffizienten von einem Kreiszyylinder mit stumpfen Enden und einem Kreiszyylinder mit kugelkapfenförmigen Enden bereits von der Größenordnung des inversen Aspektverhältnisses ist [103], in dem Fall der hier untersuchten Stäbe sind das zwischen 10 % und 20 %.

Als letzte Möglichkeit muss man beachten, dass die magnetischen Stäbe durch eine elektrostatische Wechselwirkung der Oberflächenladungen stabilisiert sind (s. Kap. 2.4.5). Diese konnte nachgewiesen werden, indem die Abschirmlänge des Trägermediums durch die Zugabe von Salz sukzessive verringert wurde [125]. Dabei kam es zu einer Koagulation der Stäbe, wobei die Geschwindigkeit des Koagulationsprozesses mit sinkender Abschirmlänge des Trägermediums ansteigt [125]. Durch das Ausschalten der elektrostatischen Stabilisierung, was hier gleichbedeutend mit einer gegen Null gehenden Abschirmlänge ist, kann die sterische Stabilisierung durch den Surfactant allein offensichtlich die Agglomeration der Stäbe auf Grund von Dipol-Dipol Wechselwirkungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht verhindern [125]. Die kolloidale Stabilität der Suspensionen ist also vermutlich von einer Oberflächenladung der Nanostäbe abhängig. Auf Grund der Formanisotropie der Stäbe, ist dann aber zu erwarten, dass ein zusätzlicher Beitrag zu dem Diffusionskoeffizienten von der Elektrolytreibung herrührt. Ursache für diesen Effekt ist die Abbremsung der Stabrotation durch die umgebene Wolke von Gegenionen in der Flüssigkeit [157].

Trotz der Abweichung von dem theoretischen Modell konnten die Rotationsdiffusionskoeffizienten der Nickel Nanostäbe experimentell mit drei verschiedenen Messmethoden bestimmt werden, wobei alle Messmethoden übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Abschließend sollen die Methoden, mit denen die Diffusionskoeffizienten bestimmt worden sind, noch miteinander verglichen werden. Die AC Magnetisierungsmessung zur Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten erfordert ein relativ teures Equipment, sowie ein genügend hohes magnetisches Moment der Proben, was bei den hier hergestellten kolloidalen Suspensionen mit einem maximalen Volumenanteil an magnetischer Phase von $\phi = 10^{-4}$ gerade so erreicht werden konnte. Allerdings ist die Datenauswertung bei dieser Methode unkompliziert. Ein Vorteil bei der dynamischen Lichtstreuung ist die Möglichkeit die Proben in einem sehr verdünnten Zustand zu vermessen ($\phi = 10^{-7}$), aber auch hier ist die Geräteausstattung, die winkelabhängige Messungen erlaubt, sehr teuer und die Datenauswertung der Stäbe überaus aufwendig. Im Vergleich der drei Methoden zur Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten zeichnet sich die optische Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld dadurch aus, dass auch hier nur ein sehr geringer Volumenanteil an magnetischer Phase benötigt wird ($\phi = 10^{-7}$). Weiterhin sind für den Messaufbau lediglich relativ kostengünstige Komponenten von Nöten, und bei der Datenauswertung war eine Separierung zweier Komponenten nicht erforderlich, vermutlich weil Agglomerate oder sonstige Verunreinigungen nicht zu dem Messsignal beitragen.

Auch die beiden Methoden zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten, die dynamische Lichtstreuung und das Single Particle Tracking, haben den Vorteil, dass sie an verdünnten Systemen ($\phi = 10^{-7}$ bzw. $\phi = 10^{-8}$) durchgeführt werden können. Die Nachteile der dynamischen Lichtstreuung wurden oben schon genannt, allerdings kann sie über einen großen Bereich der Translationsdiffusionskoeffizienten eingesetzt werden. Das Single Particle Tracking dagegen liefert, wie in Kap. 5.2.4 gezeigt, nur zuverlässige Werte für größere Stäbe mit $D_T \leq 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Weiterhin müssen sehr viele Stäbe ausgewertet werden, um eine annehmbare Statistik zu erreichen, was einen relativ großen

zeitlichen Aufwand erfordert. Daher ist hier die dynamische Lichtstreuung zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten zu favorisieren.

5.3 Viskositätsabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

Ist die Viskositätsabhängigkeit der Rotationsdiffusionskoeffizienten bekannt, könnten die Stäbe in der Mikrorheologie, wie in der Einleitung erwähnt, als Sensor Komponente in flüssigen Immunoassays oder zur Viskositätsbestimmung von sehr geringen Probenmengen eingesetzt werden. Nach Gleichung (3.67) und (3.65) sollten die Diffusionskoeffizienten theoretisch eine lineare Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1} aufweisen. Um dies zu überprüfen wurden den Ausgangssuspensionen sukzessive Glycerin zugegeben. Die Viskosität von vier erhaltenen Suspensionen wurde mit einem Rheometer (s. Kap. 4.8) bei 293 K bestimmt. Der Rotationsdiffusionskoeffizient der vier Suspensionen wurde mit der optischen Transmissionsmessung im rotierenden Feld bestimmt, während der Translationsdiffusionskoeffizient mittels der DLS bestimmt wurde. In Abb. 5.13 und Abb. 5.14 sind die so erhaltenen Viskositätsabhängigkeiten des Rotationsdiffusionskoeffizienten bzw. des Translationsdiffusionskoeffizienten aufgetragen. Die Daten lassen sich gut mit einem linearen Datenfit durch den Ursprung anpassen (Linie in Abb. 5.13 und 5.14), was die theoretisch zu erwartende lineare Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D_R und D_T von der inversen Viskosität η^{-1} experimentell bestätigt. Damit sind die Stäbe für die Mikrorheologie geeignet.

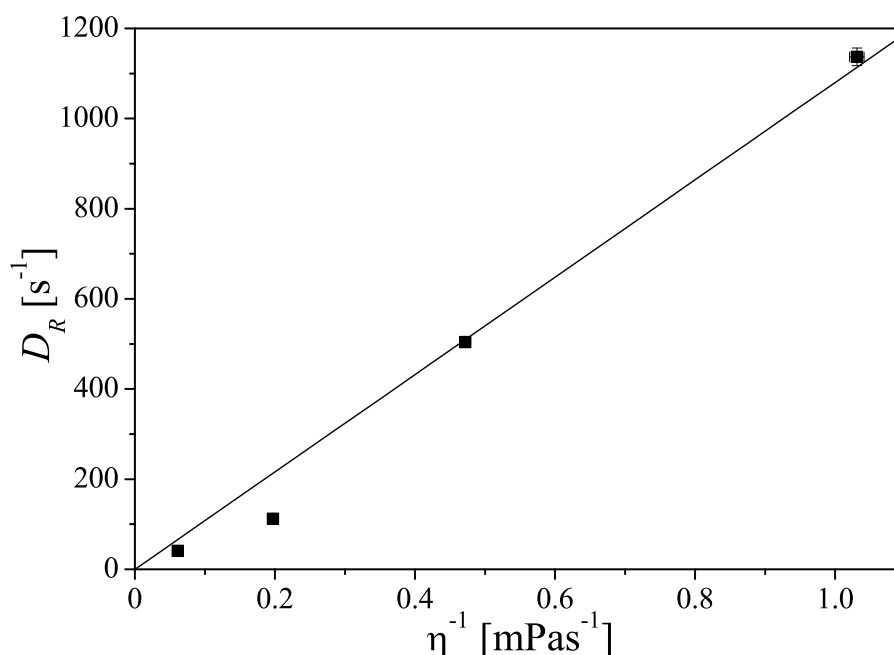


Abbildung 5.13: Der Rotationsdiffusionskoeffizient D_R in Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1} . Die Linie ist ein linearer Datenfit durch den Ursprung.

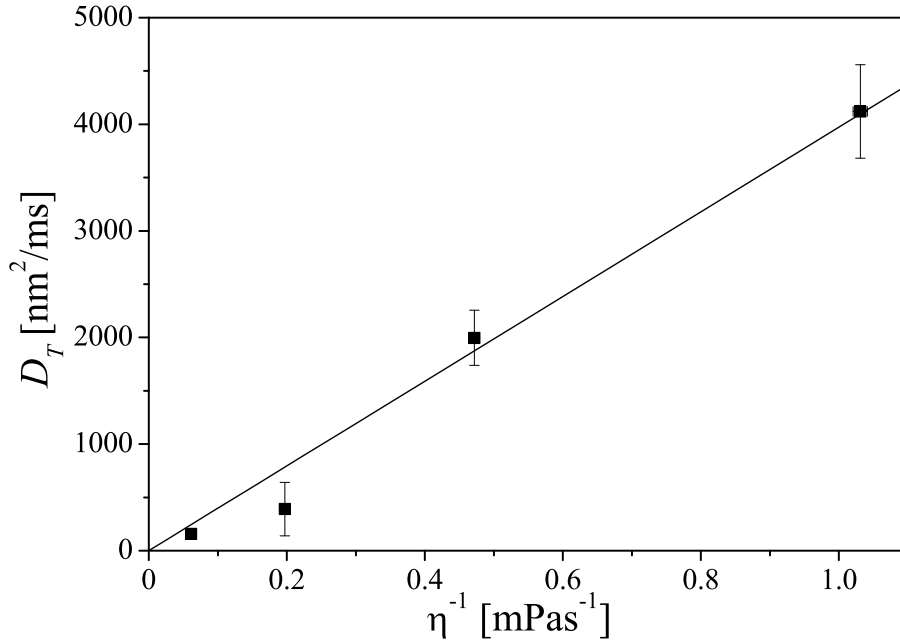


Abbildung 5.14: Der Translationsdiffusionskoeffizient D_T in Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1} . Die Linie ist ein linearer Datenfit durch den Ursprung.

5.4 Magnetoviskoser Effekt

In Kap. 3.3 wurde die Magnetoviskosität als spezielle Eigenschaft von Ferrofluiden beschrieben. Dabei kommt es zu einer Viskositätserhöhung, wenn das Fluid in einem Scherfluss einem homogenen externen Magnetfeld ausgesetzt wird. Wie in der Einleitung schon erwähnt, sollten Stäbe auf Grund ihres im Vergleich zu sphärischen Partikeln größeren Reibungskoeffizienten einen großen magnetoviskosen Effekt zeigen. Auf Grund der in dieser Arbeit nur sehr geringen verfügbaren Probenmengen, konnte der magnetoviskose Effekt nicht in konventionellen Couette Fluss Systemen untersucht werden. Statt dessen wurden magnetfeldabhängige Viskositätsmessungen an den Proben mit einem Piezo Axial Vibrator System, das in Kap. 4.9 vorgestellt wurde, durchgeführt. Die Ergebnisse von drei auf diese Weise untersuchten Proben sind in Abb. 5.15 dargestellt. Aufgetragen ist die relative Viskositätsänderung $\eta - \eta_0 / \eta_0$ als Funktion des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$, wobei $\eta_0 = \eta(\mu_0 H = 0)$ ist. Alle drei vermessenen Proben zeigen eine Viskositätserhöhung mit steigendem Magnetfeld. Weiterhin ist bei konstantem Magnetfeld eine Frequenzabhängigkeit des magnetoviskosen Effektes zu beobachten, Abb. 5.16.

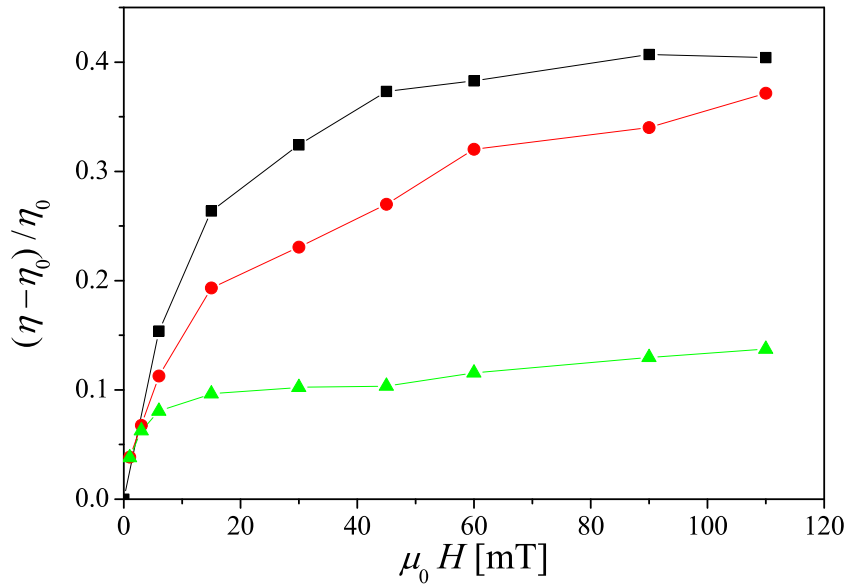


Abbildung 5.15: Relative Viskositätsänderung $\eta - \eta_0 / \eta_0$ als Funktion des angelegten Magnetfeldes $\mu_0 H$ bei einer Frequenz von $f = 100 \text{ Hz}$. Die schwarze Kurve entspricht einer Probe mit $\langle l_{\text{TEM}} \rangle = 217 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{TEM}} \rangle = 18 \text{ nm}$, die rote Kurve einer Probe mit $\langle l_{\text{TEM}} \rangle = 135 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{TEM}} \rangle = 19 \text{ nm}$ und die grüne Kurve einer Probe mit $\langle l_{\text{TEM}} \rangle = 136 \text{ nm}$ und $\langle d_{\text{TEM}} \rangle = 17 \text{ nm}$.

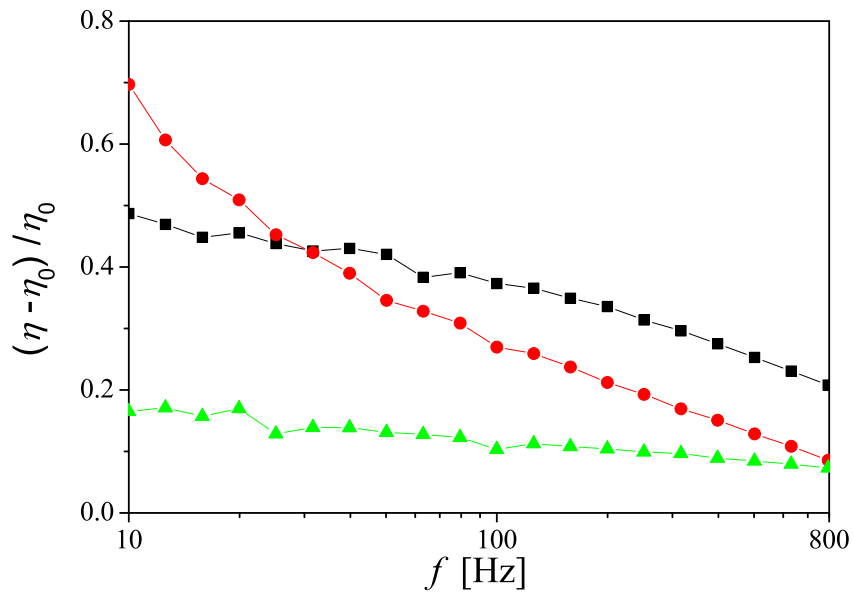


Abbildung 5.16: Relative Viskositätsänderung $\eta - \eta_0 / \eta_0$ als Funktion der Frequenz f bei einem konstanten Magnetfeld $\mu_0 H = 45 \text{ mT}$ für die in Abb. 5.15 gezeigten Proben.

Damit ist nachgewiesen, dass auch die in dieser Arbeit hergestellten Proben den magnetoviskosen Effekt aufweisen. Auf Grund der fehlenden theoretischen Beschreibung des Piezo Axial Vibrator Systems ist hier ein Vergleich mit hydrodynamischen Modellen nicht möglich.

Das Ausstehen einer theoretischen Beschreibung des magnetoviskosen Effektes in dem PAV-Viskosimeter ist darauf zurückzuführen, dass die hydrodynamischen Strömungsverhältnisse in dem PAV-Viskosimeter sehr komplex sind, da hier kein stationärer Squeeze Flow mehr vorliegt. Statt dessen kommt es durch die oszillierende Bewegung der Piezomembranen abwechselnd zu einem Squeeze Flow und einem Extensional Flow [102], was auf Grund der geänderten Orientierung der Stäbe eine Zeitabhängigkeit der Magnetisierung zur Folge hat (s. Kap. 3.3). Weiterhin sind die Strömungsverhältnisse sehr sensitiv auf Dickefluktuationen oder Asymmetrien der Piezomembranen. Unter anderem machen es diese Faktoren sehr schwierig, einen geschlossenen Ausdruck für die Strömungsverhältnisse in dem PAV-Viskosimeter herzuleiten und die Rotationsviskosität theoretisch zu modellieren.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In der Mikrorheologie werden kolloidale Objekte in ein zu untersuchendes Material eingebettet und aus deren Bewegung Rückschlüsse auf die viskoelastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix gezogen [2, 5]. Für reproduzierbare Untersuchungen müssen diese kolloidalen Objekte wohl definiert und deren hydrodynamische Eigenschaften bekannt sein. Meist werden dafür sphärische Partikel eingesetzt, deren Größe vom Submikrometerbereich bis hin zu einigen Mikrometern reicht. Die viskoelastischen Eigenschaften der umgebenden Matrix können aus der Beobachtung der passiven Brownschen Bewegung oder einer aktiven Bewegung der Partikel ermittelt werden. Eine aktive Bewegung der Partikel lässt sich z. B. mit Hilfe optischer Pinzetten realisieren. Bestehen die Partikel aus magnetischen Materialien, so eröffnet sich die Möglichkeit, über äußere Magnetfelder Kräfte auf die Partikel auszuüben und aus der resultierenden Bewegung auf die intrinsischen Eigenschaften der zu untersuchenden Probe zu schließen. Werden anstelle sphärischer Partikel zylinderförmige Teilchen eingesetzt, bieten sich zusätzliche physikalische Effekte an, die für die Mikrorheologie ausgenutzt werden können. Bevor solche Stäbe aber in der Mikrorheologie eingesetzt werden können, müssen Verfahren zur reproduzierbaren Herstellung solcher Nanostäbe entwickelt und deren hydrodynamische Eigenschaften in kolloidaler Suspension charakterisiert werden. Dies war das Ziel der vorliegenden Arbeit.

Die magnetischen Nickelnanostäbe wurden über eine Elektrodeposition von Nickel in poröse Aluminiumoxidschichten hergestellt. Die porösen Schichten wurden über einen zweistufigen Anodisierungsprozess synthetisiert, bei dem der Porendurchmesser über die Anodisierungsspannung kontrolliert wurde. Mittels des zweistufigen Prozesses erreichte man eine sich über die gesamte Aluminiumoxidschichtdicke erstreckende hexagonal geordnete Porenstruktur. Für die homogene Porenbefüllung musste zusätzlich die elektrisch isolierende Barrierenoxidschicht verringert werden, was mit einem spannungsbegrenzten Abdünnverfahren realisiert wurde. Ein abschließendes Phosphorsäurebad homogenisierte die Porenwände und die bei dem Abdünnprozess entstandenden Dendriten. Durch elektrochemische, stromgepulste Abscheidung von Nickel aus einem Nickel - Watts - Bad in die Poren der Aluminiumoxidtemplate konnten uniaxial, ferromagnetische Nickelnanostäbe mit einem Durchmesser zwischen 21 und 31 nm und einer Länge zwischen 80 und 239 nm hergestellt werden. Die Stäbe wurden anschließend in Natronlauge aus der Aluminiumoxidmatrix herausgelöst. Die Zugabe des Surfactants Polyvinylpyrrolidon in die Natronlauge verhinderte über eine sterische Abstoßung weitestgehend die Agglomeration der Stäbe durch Van - der - Waals - Wechselwirkungen während des HerauslöSENS und

den darauffolgenden Waschschritten. Die attraktive langreichweitige dipolare Wechselwirkung zwischen den magnetischen Stäben wurde durch die elektrostatische Abstoßung der Stäbe bei einem pH Wert von ≈ 7 und einer möglichst geringen Salzkonzentration in der finalen wässrigen Suspension unterbunden. So konnten stabile, kolloidale Suspensionen mit einem Volumenanteil an magnetischer Phase von $\approx 10^{-4}$ hergestellt werden. Die strukturelle Untersuchung der Stäbe erfolgte durch Elektronenmikroskopie. Der Vergleich von transmissions- und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Stäbe ergab bei den 13 untersuchten Proben eine Surfactantschichtdicke zwischen 0.5 und 6.5 nm. Die intrinsischen magnetischen Eigenschaften der Stäbe wurden mit Hilfe von konventionellen Magnetisierungsmessungen charakterisiert. Dazu wurden die Stäbe in einer Gelmatrix dispergiert, so dass eine Rotation der Stäbe im Magnetfeld unterbunden wurde. Die Magnetisierungsmessung an diesem Gel zeigte eine normierte Remanenz m_R/m_S von 0.55, was darauf schließen lässt, dass die Nickelnanostäbe uniaxial, ferromagnetische Eindomänenpartikel sind. Die magnetische Charakterisierung der kolloidalen Suspensionen erfolgte zum einen mittels konventionellen Magnetisierungsmessungen und zum anderen durch statische, magnetfeldabhängige optische Transmissionsmessungen. Die kolloidalen Suspensionen zeigten, wie erwartet, das Magnetisierungsverhalten eines superparamagnetischen Ensembles. Aus den Magnetisierungsmessungen konnte das mittlere, totale magnetische Moment pro Stab μ und der Volumenanteil an magnetischer Phase ϕ extrahiert werden. Aus den statischen, magnetfeldabhängigen, optischen Transmissionsmessungen wurden ebenfalls das mittlere, totale magnetische Moment der Stäbe μ , sowie der Agglomeratanteil (der sich auch bei langsamen Herauslösen der Stäbe nicht vollständig verhindern ließ und Aufschluss über die Qualität der Probe gab) bestimmt. Die Werte für das magnetische Moment der Stäbe μ aus den beiden verschiedenen Messmethoden zeigten eine gute Übereinstimmung. Der Vorteil der optischen Messung gegenüber der Magnetisierungsmessung besteht darin, dass für diese ein 1000-fach geringerer Volumenanteil an magnetischer Phase genügt ($\phi = 10^{-7}$).

Zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten wurden drei verschiedene Messmethoden angewandt. AC Magnetisierungsmessungen an den kolloidalen Suspensionen zeigten ein asymmetrisches Relaxationssignal in dem frequenzabhängigen Imaginärteil des magnetischen Moments. Die Daten konnten mit einer Superposition aus einer leicht verbreiterten Cole-Cole Relaxation bei niedrigen Frequenzen und einer Debye Relaxation bei höheren Frequenzen sehr gut angepasst werden. Aus den beiden charakteristischen Frequenzen ω_{CC} und ω_D wurden die dazugehörigen Rotationsdiffusionskoeffizienten berechnet. Während die aus den hochfrequenten Komponenten ω_D berechneten Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{R,D}$ um einen Faktor von ≈ 2 niedriger als die nach Tirado's Modell [96–98] theoretisch berechneten Werte $D_{R,Theo}$ liegen, zeigen die niederfrequenten Komponenten ($D_{R,CC}$) Abweichungen bis zu einer Größenordnung. Daraus lässt sich schließen, dass die hochfrequenten Komponenten den einzelnen Nickelnanostäben zuzuordnen sind, während die niederfrequenten Komponenten den Agglomeraten zugewiesen werden können.

Mit Hilfe der depolarisierten dynamischen Lichtstreuung konnte sowohl der Rotationsdiffusionskoeffizient D_R als auch der Translationsdiffusionskoeffizient D_T der Stäbe bestimmt werden. Analog zu der AC Magnetisierungsmessung, war für die DLS Datenanalyse die Superposition zweier Komponenten nötig. Die Autokorrelationsfunktionen wurden hier mit einer Kombination aus einer „stretched“ Exponentialfunktion und einer gewöhnlichen Exponentialfunktion angepasst. Die beiden Komponenten konnten gut separiert werden, und der Vergleich mit den theoretisch berechneten Rotationsdiffusi-

onskoeffizienten zeigte, dass die Kurzzeit - Komponenten um einen Faktor von ≈ 2 unterhalb der theoretischen Werte liegen, während bei den Langzeit - Komponenten wesentlich größere Abweichungen beobachtet werden. Weiterhin sind die Rotationsdiffusionskoeffizienten, die aus den Kurzzeit - Komponenten der DLS Messungen erhalten wurden, konsistent mit den hochfrequenten Komponenten aus den AC Magnetisierungsmessungen und können deshalb mit der Brownschen Relaxation der einzelnen Nanostäbe assoziiert werden.

Die dritte Methode zur Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten, die optische Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld, macht sich die Kombination von Ferromagnetismus und optischer Anisotropie der Nickelnanostäbe zu Nutze. Dabei werden die magnetischen Nanostäbe durch ein äußeres Feld zur Rotation getrieben, was eine Modulation in der optischen Transmission des polarisierten Lichts zur Folge hat. Aus der Phasenverschiebung zwischen der periodischen Änderung des Feldes und der damit einhergehenden Oszillation in der optischen Transmission, konnte das Produkt aus Rotationsdiffusionskoeffizient und mittleren totalen magnetischen Moment pro Stab $D_R\mu$ ermittelt werden. Das mittlere totale magnetische Moment μ war aus den statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessungen bekannt, so dass der Rotationsdiffusionskoeffizient D_R berechnet werden konnte. Im Gegensatz zur AC Magnetisierungsmessung und zur dynamischen Lichtstreuung, zeigte das Messsignal der optischen Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld nur eine Komponente, die mit den hochfrequenten bzw. den Kurzzeit - Komponenten aus den obigen Messmethoden konsistent ist. Die Detektion von nur einer Komponente ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass bei dieser Methode nur solche Partikel erfasst werden, die sowohl ein magnetisches Nettomoment als auch eine optische Anisotropie aufweisen. Dies trifft idealerweise nur auf die Nickelnanostäbe zu, wohingegen Agglomerate effektiv herausgefiltert werden. Dies ist zusammen mit dem geringen benötigten Volumenanteil an magnetischer Phase von $\phi \approx 10^{-7}$ und den relativ kostengünstigen Komponenten des Messaufbaus der Grund, weshalb sich diese Methode zur Bestimmung des Rotationsdiffusionskoeffizienten magnetischer Nanostäbe in der Mikrorheologie besonders anbietet.

Bei den aus der DLS Messung bestimmten Translationsdiffusionskoeffizienten D_T war eine klare Separierung der beiden Komponenten wie bei den Rotationsdiffusionskoeffizienten nicht möglich, da die Diffusionskonstanten beider Komponenten sehr nahe beieinander liegen. Allerdings sind die Rotationsdiffusionskoeffizienten und Translationsdiffusionskoeffizienten bei der DLS Messung korreliert, weshalb die mit dem Rotationsdiffusionskoeffizienten, die der Brownschen Relaxation der einzelnen Nanostäbe zugeordnet wurde, assoziierten Translationsdiffusionskoeffizienten ebenfalls das Diffusionsverhalten der einzelnen Nanostäbe widerspiegelt. Der Vergleich mit den theoretischen Werten zeigt wie bei den Rotationsdiffusionskoeffizienten eine Abweichung um einen Faktor von ≈ 2 . Als zweite Methode zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten D_T wurde das Single Particle Tracking eingesetzt. Hierbei wird die translatorische Diffusionsbewegung der Stäbe über die Bewegung ihrer Streulichtkegel mit einem Videomikroskop aufgenommen. Aus der Bewegungstrajektorie wurde die mittlere quadratische Ortsverschiebung berechnet, und daraus der Translationsdiffusionskoeffizient extrahiert. Die Werte sind für Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T \lesssim 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ konsistent zu den Ergebnissen aus den DLS Messungen, liegen also um einen Faktor von ≈ 2 unterhalb der Theoriewerte. Höhere Werte der Translationsdiffusionskoeffizienten $D_T > 4000 \text{ nm}^2/\text{ms}$ zeigen deutliche Abweichungen von den DLS Werten, was mit dem geringeren Kontrast der Streulichtkegel von kleineren Stäben und damit einer schlechteren Detektierbarkeit

zu erklären ist.

Als Test für einen möglichen Einsatz magnetischer Nanostäbe in Kombination mit optischer Transmissionsmessung in einem rotierenden Magnetfeld in der Mikrorheologie wurde die Viskositätsabhängigkeit des Rotationsdiffusionskoeffizienten untersucht. Dafür wurde den wässrigen Ausgangssuspensionen sukzessive Glycerin beigemischt, was eine Viskositätserhöhung zur Folge hatte. Die Viskositäten dieser Suspensionen wurden mit einem Rheometer bestimmt, und die Rotationsdiffusionskoeffizienten aus optischen Transmissionsmessungen im rotierenden Feld und die Translationsdiffusionskoeffizienten aus DLS Messungen extrahiert. Sowohl die Rotations- wie auch die Translationsdiffusionskoeffizienten zeigen die theoretisch erwartete lineare Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1} .

Zuletzt wurde überprüft, ob die Nickelnanostab-Suspensionen wie konventionelle Ferrofluide eine Magnetoviskosität aufweisen. Auf Grund der geringen verfügbaren Probenmengen von $\approx 400 \mu\text{l}$, konnte dies nicht an einem dafür normalerweise verwendeten Couette Fluss System untersucht werden. Alternativ wurden magnetfeld- und frequenzabhängige Viskositätsmessungen an einem Piezo Axial Vibrator System durchgeführt. Die Messungen zeigten eine magnetfeld- und frequenzabhängige Viskositätserhöhung von je nach Stababmessungen bis zu 40 %. Damit konnte nachgewiesen werden, dass auch die Nickelnanostab-Suspensionen den magnetoviskosen Effekt aufweisen. Auf Grund der fehlenden theoretischen Beschreibung des Piezo Axial Vibrator Systems war aber ein Vergleich mit theoretischen Werten nicht möglich.

Der Vergleich der experimentell bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten mit theoretisch berechneten Werten ermöglichte trotz der vorhandenen Diskrepanz in den Absolutwerten die Identifikation der aus den DLS- und AC Magnetisierungsmessungen extrahierten zwei Komponenten. Die mit den beiden etablierten Standardmessmethoden bestimmten Rotationsdiffusionskoeffizienten, die so den einzelnen Nanostäben zugeordnet werden konnten, sind untereinander konsistent. Darüber hinaus liefert das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren der optischen Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld die gleichen Ergebnisse wie die beiden Standardmethoden, so dass die Kombination aus magnetischen Nanostäben und optischer Transmissionsmessung im rotierenden Magnetfeld zukünftig für mikrorheologische Anwendungen eingesetzt werden könnte. Mit Kenntnis der Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe und dem Wissen, dass diese eine lineare Abhängigkeit von der inversen Viskosität η^{-1} aufweisen, eröffnet sich die Möglichkeit die Stäbe zur Viskositätsbestimmung von sehr geringen Probenmengen zu verwenden. Weiterhin könnten sie als Sensorkomponente in flüssigen Immunoassays eingesetzt werden. Dabei werden die Partikel an der Oberfläche funktionalisiert, so dass eine spezifische in der Matrix gelöste Substanz selektiv adsorbiert, was eine Änderung des hydrodynamischen Volumens und damit eine Änderung des Rotationsdiffusionskoeffizienten induziert. Für diese Anwendungen muss aber zunächst geklärt werden, ob die Stäbe mit dem hier verwendeten Surfactant Polyvinylpyrrolidon (PVP) auch in anderen Lösungsmitteln als destilliertem Wasser stabilisiert werden können. Außerdem muss untersucht werden, ob die PVP-Schicht eine Funktionalisierung der Stäbe zulässt.

Eine weitere mögliche Anwendung besteht darin, die Stäbe zur Untersuchung der elastischen Eigenschaften einer Hydrogelmatrix zu verwenden. Dies wurde in unserer Arbeitsgruppe schon dahingehend realisiert [78], dass die Stäbe in ein Gelatine-basierendes Hydrogel eingebaut wurden und über eine Magnetfeld-induzierte Rotation der Stäbe der lokale Schermodul des Gels bestimmt werden konnte. Bei dieser Methode werden die Winkel, um die sich die Stäbe durch das externe Magnetfeld aus ihrer Ursprungsposition

herausgedreht haben, bestimmt. Eine weitere interessante Frage wäre aber auch, wie weit sich dabei die magnetischen Momente aus der langen Stabachse herausdrehen. Einen Zugang zu dieser Fragestellung bietet die magnetische Neutronenkleinwinkelstreuung, mit der die Stäbe zukünftig untersucht werden sollen.

Anhang A

Single Particle Tracking in einem äußeren Magnetfeld

Auf Grund der ferromagnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe ist es möglich, die Bewegung der Stäbe durch äußere Magnetfelder zu manipulieren und daraus die translatorischen Diffusionskoeffizienten der Stäbe zu bestimmen. Dazu wird der gesamte Aufbau zum SPT (s. Kap. 4.7) in einen Elektromagneten mit Eisenkernen *Magnet B-E 10* der Firma *Bruker* gebracht wird, wie es in Abb. A.1 schematisch dargestellt ist.

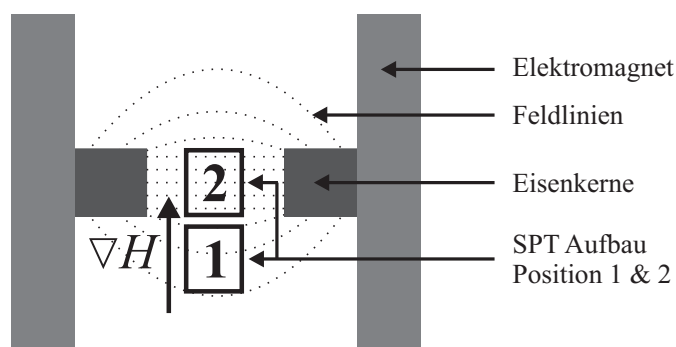


Abbildung A.1: Schematischer Aufbau zum Single Particle Tracking in einem äußeren Magnetfeld. Der gesamte Aufbau zum SPT (s. Abb. 4.22) wird zunächst an den Rand der Eisenkerne positioniert (Position 1), so dass sich die Probe in dem Magnetfeldgradienten ∇H befindet. Verschiebt man den gesamten Aufbau in die Mitte des Elektromagneten (Position 2), so befindet sich die Probe in einem homogenen Magnetfeld.

Befindet sich die Probe an den Rändern der Eisenkerne (Abb. A.1 Position 1), so sind die Stäbe dem Magnetfeldgradienten ∇H ausgesetzt und bewegen sich in Richtung des Gradienten, wobei die Stäbe mit ihrer langen Stabachse senkrecht zu dem Gradienten ausgerichtet sind. Die Stärke des Gradienten ∇H ist abhängig von der Entfernung zwischen Probe und dem Mittelpunkt der Eisenkerne. Mit dem hier vorgestellten Aufbau konnte die Probe Magnetfeldgradienten zwischen $\nabla H = 1.99 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ und $10.00 \cdot 10^6 \text{ A/m}^2$ ausgesetzt werden.

Bei dieser getriebenen Bewegung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der magnetischen Kraft \mathbf{F}_M , die auf den Stab ausgeübt wird, und viskoser Reibungskraft \mathbf{F}_R , die der Stab

aus einer Geschwindigkeit \mathbf{v} in der Suspension erfährt, ein:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_M &= \mathbf{F}_R \\ \Leftrightarrow \mu \cdot \mu_0 \cdot \nabla H &= \xi_{\perp} \cdot \mathbf{v}, \end{aligned} \tag{A.1}$$

mit μ dem totalen magnetischen Moment pro Partikel und ξ_{\perp} dem senkrechten Translationsreibungskoeffizienten der Stäbe nach Gleichung (3.62). Über den Zusammenhang $\xi = k_B T / D$ nach Gleichung (3.10), mit D dem Diffusionskoeffizienten, ergibt sich für die Geschwindigkeit

$$\mathbf{v} = \frac{\mu \cdot \mu_0 \cdot D_{\perp}}{k_B T} \cdot \nabla H. \tag{A.2}$$

Ist die Abhängigkeit der Stabgeschwindigkeit von dem Magnetfeldgradienten bekannt, kann also der senkrechte Translationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe aus der getriebenen Bewegung bestimmt werden.

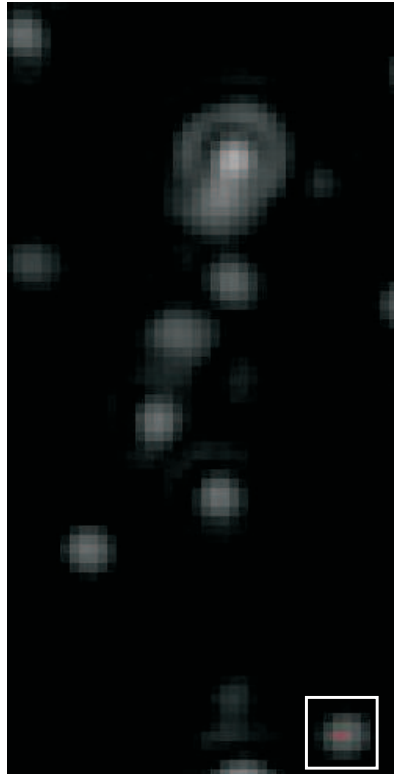
Dazu werden zunächst, wie in Kapitel 4.7 beschrieben, die Trajektorien der Stäbe bei eingeschaltetem Magnetfeld mittels des Single Particle Trackings ermittelt. In Abb. A.2 (a) ist die Position eines Stabes beim Start der Videoaufnahme zu sehen und in Abb. A.2 (b) die Stabposition beim Ende der Videoaufnahme. Die farbige Trajektorie in Abb. A.2 (b) zeigt deutlich eine Vorzugsrichtung in positive y -Richtung, was der Richtung des Magnetfeldgradienten entspricht.

In Abb. A.3 sind die Anfangs- und Endpositionen aller aufgenommenen Streulichtkegel mittels Vektoren dargestellt, wobei der Pfeil zur Endposition weist. Auch hier ist deutlich erkennbar, dass sich die Mehrzahl aller beobachteten Stäbe in positive y -Richtung bewegt haben.

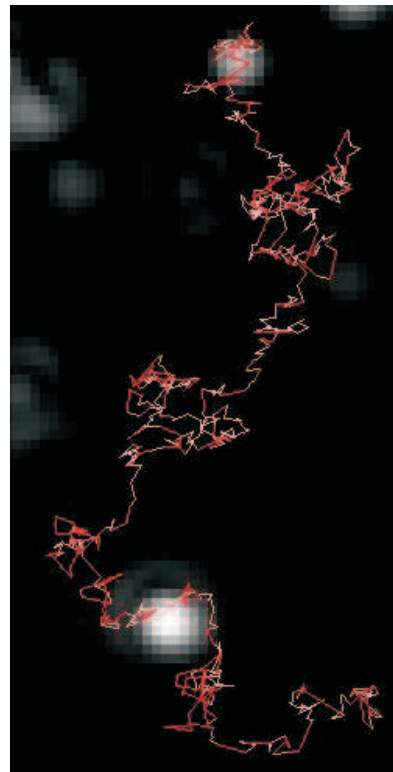
In der anschließenden Auswertung der Trajektorien mit einem *Labview* Programm wird nun nicht mehr die mittlere quadratische Ortsverschiebung bestimmt, sondern die Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y über den Zusammenhang $v_x = \Delta x / \Delta t$ bzw. $v_y = \Delta y / \Delta t$. Für die Bestimmung der mittleren Geschwindigkeit der Stäbe einer Probe, werden pro Geschwindigkeitsgradient 10 Videos aufgenommen und die Geschwindigkeitskomponenten über alle detektierten Stäbe (≈ 600) gemittelt. Die vorhandene Drift in der Geschwindigkeit wird im Nullfeld bestimmt und von diesen Mittelwerten abgezogen.

In Abb. A.4 ist die experimentell bestimmte Geschwindigkeit v für Probe 10 (s. Tabelle 5.1) als Funktion des Magnetfeldgradienten ∇H aufgetragen. Die Daten lassen sich gut mit einem linearen Datenfit durch den Ursprung anpassen (Linie in Abb. A.4), was die theoretisch erwartete lineare Abhängigkeit der Geschwindigkeit v von dem Magnetfeldgradienten ∇H nach Gleichung (A.2) bestätigt. Mit der Kenntnis des totalen magnetischen Moments pro Stab $\mu = 4.5 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ dieser Probe, das aus der statischen, magnetfeldabhängigen optischen Transmissionsmessung bestimmt wurde (s. Tabelle 5.2), kann der senkrechte Translationsdiffusionskoeffizient D_{\perp} aus der Steigung des linearen Fits nach Gleichung (A.2) zu $D_{\perp} = 8080 \text{ nm}^2/\text{ms}$ bestimmt werden.

Mit dieser Methode, ist es also möglich, den senkrechten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{T,\perp}$ der Stäbe zu bestimmen. Da der Schwerpunkt dieser Arbeit aber auf der Bestimmung der Rotationsdiffusionskoeffizienten lag, wurde diese Art der Translationsdiffusionskoeffizientenbestimmung nicht weiter verfolgt.



(a) Der Streulichtkegel eines einzelnen Stabes, der im Folgenden beobachtet wird, zu Beginn der Videoaufnahme (weiß eingerahmt).



(b) Position des in (a) gezeigten Streulichtkegels eines einzelnen Stabes am Ende der Videoaufnahme. Die rote Linie zeigt die Trajektorie, die der Stab während der Aufnahme zurückgelegt hat. Sie weist eine deutliche Vorzugsrichtung in positive y -Richtung auf. Die weißen Teilstücke in der Trajektorie sind die Verbindungslinien für die Bilder, in denen das Objekt verlorengegangen ist.

Abbildung A.2: Aufnahmen der Streulichtkegel einzelner Stäbe zur Auswertung mittels des Single Particle Trackings, bei denen sich die Probe in einem Magnetfeldgradienten befindet.

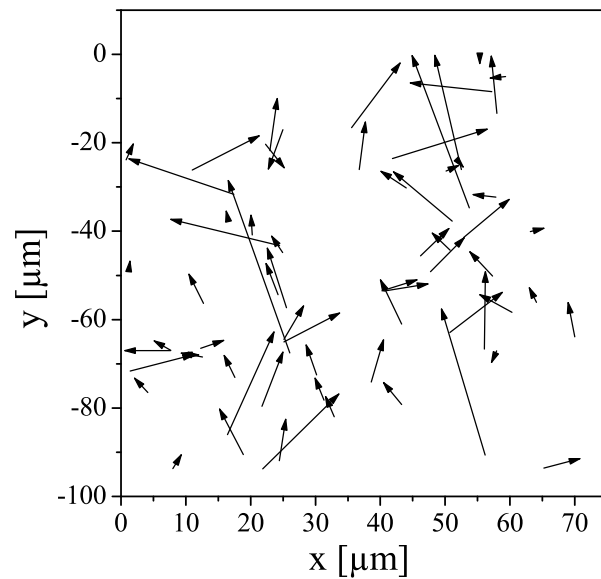


Abbildung A.3: Anfangs- und Endpositionen der detektierten Stäbe in einem Magnetfeldgradienten. Die Pfeile weisen zur Endposition hin.

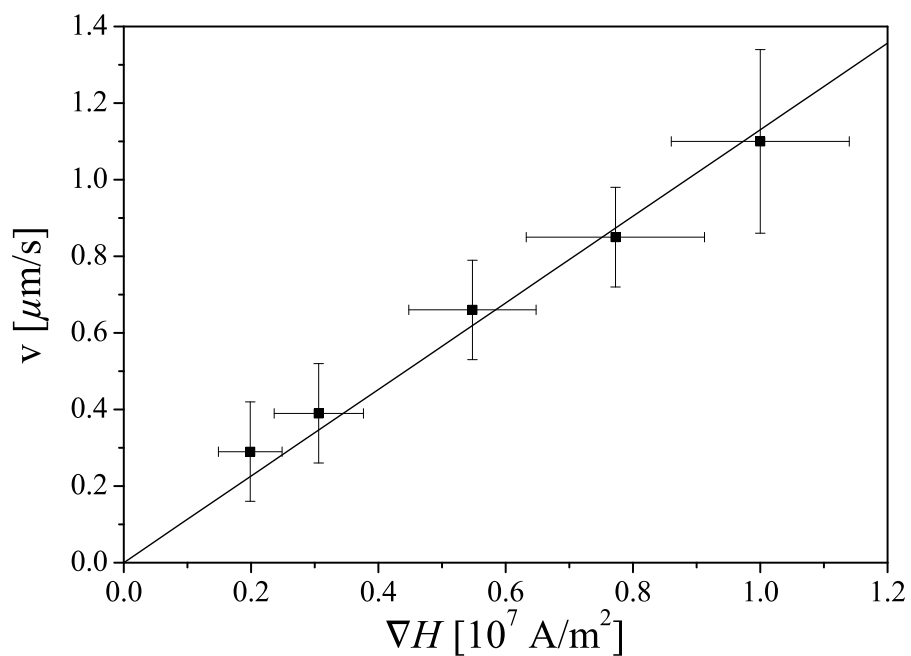


Abbildung A.4: Die mit dem SPT bestimmte Geschwindigkeit v der Stäbe von Probe 10 als Funktion des Magnetfeldgradienten ∇H . Die Linie ist ein linearer Datenfit durch den Ursprung.

Bringt man die ferromagnetischen Nickelnanostäbe nicht in einen Magnetfeldgradienten, sondern in ein genügend hohes, homogenes Magnetfeld, so richten sich die Stäbe auf Grund ihrer Formanisotropie (s. Kap. 3.2) mit ihrer langen Stabachse parallel zum Magnetfeld aus. Diese Eigenschaft bietet die Möglichkeit die translatorische Brownsche Bewegung in Hinblick auf die zur Stabachse parallele und senkrechte Richtung zu separieren, da die Rotation der Stäbe im Raum unterbunden wird. Beobachtet man nun diese eingeschränkte translatorische Bewegung, könnte man erwarten, dass die Stäbe auf Grund des geringeren Reibungskoeffizienten bei der Bewegung parallel zur Stabachse weiter diffundieren als bei der Bewegung senkrecht zur Stabachse.

Experimentell wird dies verwirklicht, indem der gesamte Aufbau zum SPT in der Mitte des Elektromagneten positioniert wird, wie es in Abb. A.1 Position **2** schematisch dargestellt ist. In der Mitte der beiden Eisenkerne herrscht bei einem maximalen Strom von 20 A ein homogenes Feld der Stärke $\mu_0 H = 700$ mT. Magnetisierungsmessungen haben gezeigt, dass bei dieser Feldstärke alle Stäbe entlang des Feldes ausgerichtet sind (s. Kap. 4.2).

Wie in Kapitel 4.7 beschrieben, werden nun bei eingeschaltetem Magnetfeld die Trajektorien der Stäbe mit dem Single Particle Tracking aufgezeichnet. Um nun einen Unterschied zwischen den Bewegungen parallel und senkrecht zur Stabachse zu visualisieren, werden zunächst alle Trajektorien auf die selbe Länge von 100 Bildern mit einem *Labview* Programm beschnitten. Trajektorien mit Längen kleiner 100 Bildern werden aussortiert. Die Anfangspositionen aller verbleibenden Trajektorien (Stäbe) werden in den Ursprung eines Koordinatensystems gelegt, und die (x, y) -Endpositionen der Trajektorien in eine .txt-Datei ausgelesen. Die x -Koordinate entspricht dabei der Bewegungsrichtung der Stäbe parallel zur langen Stabachse, die y -Koordinate der Bewegung senkrecht dazu. Wie in dem Theoriekapitel über die Diffusion (s. Kap. 3.1.1) gezeigt, sind die Ortskoordinaten bei der Brownschen Bewegung symmetrisch um die Null (falls keine Drift vorhanden ist) nach Gleichung (3.31) Gauß-verteilt. Das Quadrat der Breite der Verteilung entspricht dabei der mittleren quadratischen Ortsverschiebung $\langle x^2(t) \rangle$ bzw. $\langle y^2(t) \rangle$. Durch einen Vergleich der beiden mittleren quadratischen Ortsverschiebungen $\langle x^2(t) \rangle$ und $\langle y^2(t) \rangle$ kann daher zunächst eine Aussage darüber getroffen werden, in welche Richtung die Stäbe in einer bestimmten Zeit t eine größere Strecke zurückgelegt haben. Weiterhin kann bei Kenntnis der mittleren quadratischen Ortsverschiebung nach Gleichung (3.29) der jeweilige Diffusionskoeffizient bestimmt werden. In dem hier vorgestellten Experiment kann damit aus der mittleren quadratischen Ortsverschiebung der x -Koordinate der parallele Translationsdiffusionskoeffizient $D_{T,\parallel}$ bestimmt werden und aus der mittleren quadratischen Ortsverschiebung der y -Koordinate der senkrechte Translationsdiffusionskoeffizient $D_{T,\perp}$.

In Abb. A.5 sind nun die Häufigkeitsverteilungen der x -Koordinate (Abb. A.5 (a)) und der y -Koordinate (Abb. A.5 (b)) von Probe 13 (s. Tabelle 5.1) zur Zeit $t = 1.11$ s ($\hat{=}$ 100 Bilder mit 90 Bildern pro Sekunde) gezeigt. Die Linien sind Datenfits mit einer allgemeinen Gaußverteilungsfunktion nach Gleichung (3.30), wobei sich für (a) die mittlere Verschiebung zu $\langle x \rangle = -0.17 \mu\text{m}$ und das mittlere Verschiebungsquadrat zu $\langle x^2 \rangle = 6.28 \mu\text{m}^2$ ergibt, und für (b) $\langle y \rangle = -0.06 \mu\text{m}$ und $\langle y^2 \rangle = 3.52 \mu\text{m}^2$.

Zunächst fällt auf, dass sowohl die x -Koordinate wie auch die y -Koordinate nicht symmetrisch um die Null verteilt sind, sondern dass ihre Mittelwerte leicht zu negativen Werten verschoben ist. Dies lässt sich auf die Drift zurückführen, der die Stäbe in dem Aufbau zum Single Particle Tracking ausgesetzt sind (s. Kap. 4.7).

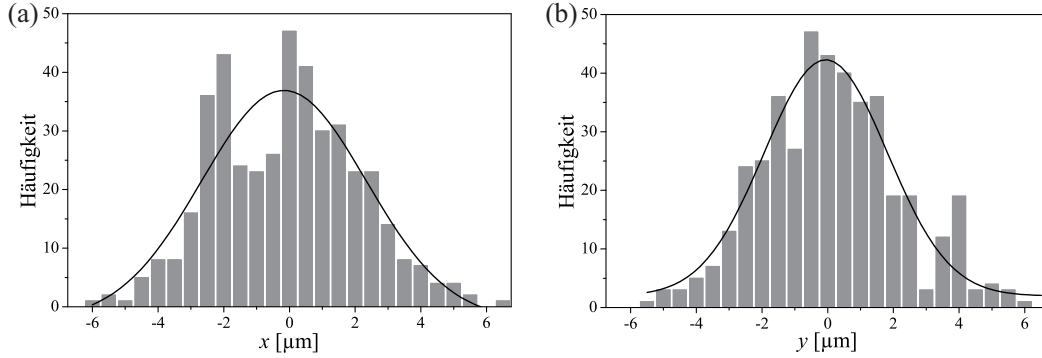


Abbildung A.5: Häufigkeitsverteilungen der (a) x - und (b) y -Koordinaten von Probe 13 (s. Tabelle 5.1) im homogenen Magnetfeld. Die Linien sind Datenfits mit einer Gaußverteilungsfunktion nach Gleichung (3.30), wobei sich für (a) die mittlere Verschiebung zu $\langle x \rangle = -0.17 \mu\text{m}$ und das mittlere Verschiebungsquadrat zu $\langle x^2 \rangle = 6.28 \mu\text{m}^2$ ergibt, und für (b) $\langle y \rangle = -0.06 \mu\text{m}$ und $\langle y^2 \rangle = 3.52 \mu\text{m}^2$.

Theoretisch sollte der Reibungskoeffizient parallel zur langen Stabachse ξ_{\parallel} kleiner sein als der Reibungskoeffizient senkrecht dazu ξ_{\perp} , was nach Gleichung (3.10) impliziert, dass der Diffusionskoeffizient D_{\parallel} größer ist als D_{\perp} . Es ist also zu erwarten, dass das mittlere Verschiebungsquadrat der x -Koordinate größer ist, als das der y -Koordinate. In der Tat ist das mittlere Verschiebungsquadrat der x -Koordinate $\langle x^2 \rangle = 6.28 \mu\text{m}^2$ größer als das der y -Koordinate $\langle y^2 \rangle = 3.52 \mu\text{m}^2$, was bedeutet, dass die Stäbe in dem beobachteten Zeitraum in x -Richtung auf Grund der geringeren Reibung im Mittel eine größere Strecke zurückgelegt haben als in y -Richtung. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten aus den mittleren Verschiebungsquadraten nach Gleichung (3.29) liefert für den parallelen Diffusionskoeffizienten (aus $\langle x^2 \rangle$) einen Wert von $D_{T,\parallel} = 2827 \text{ nm}^2/\text{ms}$ und für den senkrechten Diffusionskoeffizienten (aus $\langle y^2 \rangle$) einen Wert von $D_{T,\perp} = 1584 \text{ nm}^2/\text{ms}$. Diese Werte sind beide kleiner, als die nach Gleichung (3.64) theoretisch berechneten Translationsdiffusionskoeffizienten $D_{Theo,\parallel} = 4695 \text{ nm}^2/\text{ms}$ und $D_{Theo,\perp} = 3588 \text{ nm}^2/\text{ms}$, was konsistent mit den Ergebnissen für den makroskopischen Translationsdiffusionskoeffizienten D_T ist.

Mit Hilfe dieser Methode ist es also möglich, sowohl den senkrechten als auch den parallelen Translationsdiffusionskoeffizienten der Stäbe zu bestimmen. Aber auch hier wurde diese Art der Translationsdiffusionskoeffizientenbestimmung aus den oben genannten Gründen nicht weiter verfolgt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. A. Barnes, J. F. Hutton und K. Walters, *An Introduction to Rheology*, Elsevier B. V.: Amsterdam (1989).
- [2] T. M. Squires und T. G. Mason, Fluid Mechanics of Microrheology, *Annual Review of Fluid Mechanics* **42**, 413 (2010).
- [3] R. G. Larson, *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press, Inc.: New York (1999).
- [4] F. C. MacKintosh und C. F. Schmidt, Microrheology, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **4**, 300 (1999).
- [5] T. G. Mason und D. A. Weitz, Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids, *Physical Review Letters* **74**, 1250 (1995).
- [6] H. Freundlich und W. Seifriz, Über die Elastizität von Solen und Gelen, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **104**, 233 (1922).
- [7] A. Heilbronn, Eine neue Methode zur Bestimmung der Viskosität lebender Protoplasten, *Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik* **61**, 284 (1922).
- [8] F. H. C. Crick und A. F. W. Hughes, The physical properties of cytoplasm: A study by means of the magnetic particle method Part I. Experimental, *Experimental Cell Research* **1**, 37 (1950).
- [9] M. King und P. T. Macklem, Rheological properties of microliter quantities of normal mucus, *Journal of Applied Physiology* **42**, 797 (1977).
- [10] T. G. Mason, H. Gang und D. A. Weitz, Rheology of complex fluids measured by dynamic light scattering, *Journal of Molecular Structure* **383**, 81 (1996).
- [11] T. G. Mason, H. Gang und D. A. Weitz, Diffusing-wave-spectroscopy measurements of viscoelasticity of complex fluids, *Journal of the Optical Society of America A* **14**, 139 (1997).
- [12] D. A. Weitz und D. J. Pine, Diffusing wave spectroscopy, in *Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications*, herausgegeben von W. Brown, S. 652, Oxford University Press: New York (1993).
- [13] F. Gittes, B. Schnurr, P. D. Olmsted, F. C. MacKintosh und C. F. Schmidt, Microscopic Viscoelasticity: Shear Moduli of Soft Materials Determined from Thermal Fluctuations, *Physical Review Letters* **79**, 3286 (1997).

-
- [14] T. G. Mason, K. Ganesan, J. H. van Zanten, D. Wirtz und S. C. Kuo, Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids, *Physical Review Letters* **79**, 3282 (1997).
- [15] B. Schnurr, F. Gittes, F. C. MacKintosh und C. F. Schmidt, Determining Microscopic Viscoelasticity in Flexible and Semiflexible Polymer Networks from Thermal Fluctuations, *Macromolecules* **30**, 7781 (1997).
- [16] C. A. Murray und D. G. Grier, Video Microscopy of Monodisperse Colloidal Systems, *Annual Review of Physical Chemistry* **47**, 421 (1996).
- [17] J. C. Meiners und S. R. Quake, Direct Measurement of Hydrodynamic Cross Correlations between Two Particles in an External Potential, *Physical Review Letters* **82**, 2211 (1999).
- [18] J. C. Crocker, M. T. Valentine, E. R. Weeks, T. Gisler, P. D. Kaplan, A. G. Yodh und D. A. Weitz, Two-Point Microrheology of Inhomogeneous Soft Materials, *Physical Review Letters* **85**, 888 (2000).
- [19] L. Starrs und P. Bartlett, One- and two-point micro-rheology of viscoelastic media, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, S251 (2003).
- [20] K. S. Zaner und P. A. Valberg, Viscoelasticity of F-Actin Measured with Magnetic Microparticles, *Journal of Cell Biology* **109**, 2233 (1989).
- [21] A. R. Bausch, F. Ziemann, A. A. Boulbitch, K. Jacobson und E. Sackmann, Local Measurements of Viscoelastic Parameters of Adherent Cell Surfaces by Magnetic Bead Microrheometry, *Biophysical Journal* **75**, 2038 (1998).
- [22] A. R. Bausch, W. Möller und E. Sackmann, Measurement of Local Viscoelasticity and Forces in Living Cells by Magnetic Tweezers, *Biophysical Journal* **76**, 573 (1999).
- [23] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, J. Y. Cheng, M. Farhoud, T. A. Savas, H. I. Smith, W. Schwarzacher, F. M. Ross, M. Redjda und F. B. Humphrey, Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays, *Physical Review B* **65**, 144417 (2002).
- [24] R. Hertel, Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled Nickel nanowires, *Journal of Applied Physics* **90**, 5752 (2001).
- [25] D. AlMawlawi, N. Coombs und M. Moskovits, Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size, *Journal of Applied Physics* **70**, 4421 (1991).
- [26] C. A. Ross, H. I. Smith, T. Savas, M. Schattenburg, M. Farhoud, M. Hwang, M. Walsh, M. C. Abraham und R. J. Ram, Fabrication of patterned media for high density magnetic storage, *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17**, 3168 (1999).
- [27] T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions, *Journal of Applied Physics* **106**, 114301 (2009).

- [28] A. K. Bentley, A. B. Ellis, G. C. Lisensky und W. C. Crone, Suspensions of nickel nanowires as magneto-optical switches, *Nanotechnology* **16**, 2193 (2005).
- [29] J. P. McTague, Magnetoviscosity of Magnetic Colloids, *Journal of Chemical Physics* **51**, 133 (1969).
- [30] M. I. Shliomis, Effective Viscosity of Magnetic Suspensions, *Soviet Physics JETP* **34**, 1291 (1972).
- [31] S. Odenbach, Recent progress in magnetic fluid research, *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, R1135 (2004).
- [32] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Dover Publications, Inc.: Mineola (1997).
- [33] A. Günther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer und A. Michels, Angular dependence of coercivity and remanence of Ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 1340 (2008).
- [34] J.-C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski und D. Salin, Ferrofluid viscometer, *Journal de Physique Lettres* **46**, 1199 (1985).
- [35] C. Wilhelm, J. Browaeys, A. Ponton und J.-C. Bacri, Rotational magnetic particles microrheology: The Maxwellian case, *Physical Review E* **67**, 011504 (2003).
- [36] K. Enpuku, T. Tanaka, Y. Tamai, F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo, H. Kanzaki und N. Usuki, Size Distribution of Magnetic Marker Estimated from AC Susceptibility in Solution for Biosensor Application, *Japanese Journal of Applied Physics* **47**, 7859 (2008).
- [37] S. Schrittwieser, J. Schotter, T. Maier, R. Bruck, P. Muellner, N. Kataeva, K. Soulantika, F. Ludwig, A. Huetten und H. Brueckl, Homogeneous biosensor based on optical detection of the rotational dynamics of anisotropic nanoparticles, *Procedia Engineering* **5**, 1107 (2010).
- [38] H. L. Grossman, W. R. Myers, V. J. Vreeland, R. Bruehl, M. D. Alper, C. R. Bertozzi und J. Clarke, Detection of bacteria in suspension by using a superconducting quantum interference device, *Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America* **101**, 129 (2004).
- [39] G. Glöckl, V. Brinkmeier, K. Aurich, E. Romanus, P. Weber und W. Weitschies, Development of a liquid phase immunoassay by time-dependent measurements of the transient magneto-optical birefringence using functionalized magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **289**, 480 (2005).
- [40] K. Enpuku, K. Soejima, T. Nishimoto, H. Tokumitsu, H. Kuma, N. Hamasaki und K. Yoshinaga, Liquid phase immunoassay utilizing magnetic marker and high T_C superconducting quantum interference device, *Journal of Applied Physics* **100**, 054701 (2006).
- [41] A. Fornara, P. Johansson, K. Petersson, S. Gustafsson, J. Qin, E. Olsson, D. Ilver, A. Krozer, M. Muhammed und C. Johansson, Tailored Magnetic Nanoparticles for Direct and Sensitive Detection of Biomolecules in Biological Samples, *Nano Letters* **8**, 3423 (2008).

- [42] J. Lange, R. Kötitz, A. Haller, L. Trahms, W. Semmler und W. Weitschies, Magnetorelaxometry - a new binding specific detection method based on magnetic nanoparticles, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252**, 381 (2002).
- [43] S.-H. Chung, A. Hoffmann, K. Guslienko, S. D. Bader, C. Liu, B. Kay, L. Makowski und L. Chen, Biological sensing with magnetic nanoparticles using Brownian relaxation, *Journal of Applied Physics* **97**, 10R101 (2005).
- [44] C.-Y. Hong, C. C. Wu, Y. C. Chiu, S. Y. Yang, H. E. Horng und H. C. Yang, Magnetic susceptibility reduction method for magnetically labeled immunoassay, *Applied Physics Letters* **88**, 212512 (2006).
- [45] H. Masuda und K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science* **268**, 1466 (1995).
- [46] H. Masuda und M. Satoh, Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask, *Japanese Journal of Applied Physics* **35**, L126 (1996).
- [47] O. P. Watts, Rapid nickel plating, *Transactions of the American Electrochemical Society* **29**, 395 (1916).
- [48] K. Nielsch, F. Müller, A.-P. Li und U. Gösele, Uniform Nickel Deposition into Ordered Alumina Pores by Pulsed Electrodeposition, *Advanced Materials* **12**, 582 (2000).
- [49] V. P. Parkhutik und V. I. Shershulsky, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, *Journal of Physics D: Applied Physics* **25**, 1258 (1992).
- [50] K. Nielsch, *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles*, Dissertation, Martin - Luther - Universität Halle - Wittenberg (2002).
- [51] F. Krämer, *Präparation magnetischer Nanostäbe durch Templatverfahren und Untersuchung ihrer Mikrostruktur und magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2010).
- [52] J. Siejka und C. Ortega, An O¹⁸ Study of Field - Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminum, *Journal of the Electrochemical Society* **124**, 883 (1977).
- [53] R. W. Franklin, Structure of Non-porous Anodic Films on Aluminium, *Nature* **180**, 1470 (1957).
- [54] A. Despic und V. P. Parkhutik, Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, herausgegeben von J. O. Bockris, B. E. Conway und R. E. White, Bd. 20, S. 401, Plenum Press: New York (1989).
- [55] F. Keller, M. S. Hunter und D. L. Robinson, Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal of the Electrochemical Society* **100**, 411 (1953).

- [56] A. Günther, *Templatgesteuerte Synthese von magnetischen Nanorods und Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2007).
- [57] J. P. O'Sullivan und G. C. Wood, The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium, *Proceedings of the Royal Society of London A* **317**, 511 (1970).
- [58] O. Jessensky, F. Müller und U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Applied Physics Letters* **72**, 1173 (1998).
- [59] F. Li, L. Zhang und R. M. Metzger, On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide, *Chemistry of Materials* **10**, 2470 (1998).
- [60] T. Klein, *Herstellung eines Ferrofluids durch Dispersion formanisotroper magnetischer Nanopartikel aus einer Templatsynthese*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2008).
- [61] P. Bender, *Templatbasierte Synthese formanisotroper magnetischer Partikel und Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften in Ferrogelen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2008).
- [62] S. Ono und N. Masuko, The duplex structure of cell walls of porous anodic films formed on aluminum, *Corrosion Science* **33**, 503 (1992).
- [63] C.-M. Shen, X.-G. Zhang und H.-L. Li, DC electrochemical deposition of CdSe nanorods array using porous anodic aluminum oxide template, *Materials Science and Engineering A* **303**, 19 (2001).
- [64] S. W. Lin, S. C. Chang, R. S. Liu, S. F. Hu und N. T. Jan, Fabrication and magnetic properties of nickel nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **282**, 28 (2004).
- [65] M. J. Zheng, L. D. Zhang, G. H. Li und W. Z. Shen, Fabrication and optical properties of large-scale uniform zinc oxide nanowire arrays by one-step electrochemical deposition technique, *Chemical Physics Letters* **363**, 123 (2002).
- [66] M. S. Sander, A. L. Prieto, R. Gronsky, T. Sands und A. M. Stacy, Fabrication of High-Density, High Aspect Ratio, Large-Area Bismuth Telluride Nanowire Arrays by Electrodeposition into Porous Anodic Alumina Templates, *Advanced Materials* **14**, 665 (2002).
- [67] V. Caboni, *Italiensches Patent Nr. 339232* (1936).
- [68] Langbein-Pfandhauser GmbH, Verfahren zur Elektrolytischen Färbung von Gegenständen aus Aluminium mit Oxydischer Oberflächenschicht, *Deutsches Patent Nr. 741753* (1940).
- [69] J.-C. Puipe und F. Leaman, *Theory and Practice of Pulse Plating*, American Electroplaters and Surface Finishers Society: Orlando (1986).
- [70] A. M. El-Sherik und U. Erb, Synthesis of bulk nanocrystalline nickel by pulsed electrodeposition, *Journal of Materials Science* **30**, 5743 (1995).

- [71] N. Hernández, R. Moreno, A. J. Sánchez-Herencia und J. L. G. Fierro, Surface Behavior of Nickel Powders in Aqueous Suspensions, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 4470 (2005).
- [72] B. Jönsson, B. Lindman, K. Holmberg und B. Kronberg, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons: Chichester (1998).
- [73] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch und U. Gösele, Hexagonal pore arrays with 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina, *Journal of Applied Physics* **84**, 6023 (1998).
- [74] J. M. Baik, M. Schierhorn und M. Moskovits, Fe Nanowires in Nanoporous Alumina: Geometric Effect versus Influence of Pore Walls, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 2252 (2008).
- [75] W. Sautter, G. Ibe und J. Meier, Untersuchungen über die elektrolytische Färbung von anodisch oxidiertem Aluminium und die Struktur der farbgebenden Teilchen, *Aluminium-International Journal for Industry, Research and Application* **50**, 143 (1974).
- [76] H.-Y. Lee, S.-H. Lee, C. Xu, J. Xie, J.-H. Lee, B. Wu, A. L. Koh, X. Wang, R. Sinclair, S. X. Wang, D. G. Nishimura, S. Biswal, S. Sun, S. H. Cho und X. Chen, Synthesis and characterization of PVP-coated large core iron oxide nanoparticles as an MRI contrast agent, *Nanotechnology* **19**, 165101 (2008).
- [77] F. Fischer und S. Bauer, Ein Tausendsassa in der Chemie-Polyvinylpyrrolidon, *Chemie in unserer Zeit* **43**, 376 (2009).
- [78] P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2055 (2011).
- [79] R. Brown und J. J. Bennett, *The miscellaneous botanical works of Robert Brown*, published for the Ray Society by R. Hardwicke: London (1866).
- [80] A. Einstein, Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik* **17**, 549 (1905).
- [81] B. U. Felderhof, Brownian motion and creeping flow on the Smoluchowski time scale, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **147**, 203 (1987).
- [82] J. K. G. Dhont, An Introduction to Dynamics of Colloids, in *Studies in Interface Science 2*, herausgegeben von D. Möbius und R. Miller, Elsevier Science: Amsterdam (1996).
- [83] G. E. Uhlenbeck und L. S. Ornstein, On the Theory of the Brownian Motion, *Physical Review* **36**, 823 (1930).
- [84] R. F. Greene und H. B. Callen, On a Theorem of Irreversible Thermodynamics. II, *Physical Review* **88**, 1387 (1952).

- [85] D. Chandler, *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, Oxford University Press: New York (1987).
- [86] P. Debye, *Polar Molecules*, Dover: New York (1945).
- [87] J. R. McConnell, *Rotational Brownian Motion and Dielectric Theory*, Academic Press Inc.: London (1980).
- [88] H. Xia, J. Narayanan, D. Cheng, C. Xiao, X. Liu und H. S. O. Chan, Formation of Ordered Arrays of Oriented Polyaniline Nanoparticle Nanorods, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 12677 (2005).
- [89] X. Schlagberger, J. Bayer, J. O. Rädler und R. R. Netz, Diffusion of a single semiflexible charged polymer, *Europhysics Letters* **76**, 346 (2006).
- [90] C. T. O’Konski und A. J. Haltner, Characterization of the Monomer and Dimer of Tobacco Mosaic Virus by Transient Electric Birefringence, *Journal of the American Chemical Society* **78**, 3604 (1956).
- [91] R. Cush, P. S. Russo, Z. Kucukyavuz, Z. Bu, N. Neau, D. Shih, S. Kucukyavuz und H. Ricks, Rotational and Translational Diffusion of a Rodlike Virus in Random Coil Polymer Solutions, *Macromolecules* **30**, 4920 (1997).
- [92] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán und P. R. Lang, Dynamic Light Scattering of Short Au Rods with Low Aspect Ratios, *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 5020 (2007).
- [93] C. Sinn, Dynamic light scattering by rodlike particles: examination of the vanadium(V)-oxide system, *European Physical Journal B* **7**, 599 (1999).
- [94] M. S. Arnold, J. Suntivich, S. I. Stupp und M. C. Hersam, Hydrodynamic Characterization of Surfactant Encapsulated Carbon Nanotubes Using an Analytical Ultracentrifuge, *ACS Nano* **2**, 2291 (2008).
- [95] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot und P. Poulin, Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication, *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20599 (2009).
- [96] M. M. Tirado und J. G. de la Torre, Translational friction coefficients of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders, *Journal of Chemical Physics* **71**, 2581 (1979).
- [97] M. M. Tirado und J. G. de la Torre, Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders, *Journal of Chemical Physics* **73**, 1986 (1980).
- [98] M. M. Tirado, C. L. Martínez und J. G. de la Torre, Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments, *Journal of Chemical Physics* **81**, 2047 (1984).
- [99] S. Broersma, Rotational Diffusion Constant of a Cylindrical Particle, *Journal of Chemical Physics* **32**, 1626 (1960).

- [100] S. Broersma, Viscous Force Constant for a Closed Cylinder, *Journal of Chemical Physics* **32**, 1632 (1960).
- [101] S. Broersma, Viscous force and torque constants for a cylinder, *Journal of Chemical Physics* **74**, 6989 (1981).
- [102] H. Brenner, Rheology of a dilute suspension of axisymmetric Brownian particles, *International Journal of Multiphase Flow* **1**, 195 (1974).
- [103] M. L. Mansfield und J. F. Douglas, Transport Properties of Rodlike Particles, *Macromolecules* **41**, 5422 (2008).
- [104] J. M. D. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press: New York (2009).
- [105] A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Oxford University Press: New York (1996).
- [106] R. Skomski und J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, Institute of Physics Publishing: Bristol (1999).
- [107] A. Hubert und R. Schäfer, *Magnetic Domains*, Springer - Verlag: Berlin (1998).
- [108] R. Skomski, Nanomagnetism, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, R841 (2003).
- [109] J. A. Osborn, Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid, *Physical Review* **67**, 351 (1945).
- [110] L. Néel, Thermoremanent Magnetization of Fine Powders, *Reviews of Modern Physics* **25**, 293 (1953).
- [111] C. P. Bean und J. D. Livingston, Superparamagnetism, *Journal of Applied Physics* **30**, S120 (1959).
- [112] W. F. Brown, Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle, *Physical Review* **130**, 1677 (1963).
- [113] A. Ghezelbash, B. Koo und B. A. Korgel, Self-assembled stripe patterns of CdS nanorods, *Nano Letters* **6**, 1832 (2006).
- [114] R. E. Rosensweig, R. Kaiser und G. Miskolczy, Viscosity of magnetic fluid in a magnetic field, *Journal of Colloid and Interface Science* **29**, 680 (1969).
- [115] M. A. Martsenyuk, Y. L. Raikher und M. I. Shliomis, On the kinetics of magnetization of suspensions of ferromagnetic particles, *Soviet Physics JETP* **38**, 413 (1974).
- [116] C. Lang, *Nanostab-Ferrofluide*, Dissertation, Universität des Saarlandes (2005).
- [117] H. C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, John Wiley & Sons: New York (1957).
- [118] C. F. Bohren und D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons: New York (1983).

- [119] G. Mie, Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen, *Annalen der Physik* **25**, 377 (1908).
- [120] S. Asano und G. Yamamoto, Light Scattering by a Spheroidal Particle, *Applied Optics* **14**, 29 (1975).
- [121] S. Asano, Light scattering properties of spheroidal particles, *Applied Optics* **18**, 712 (1979).
- [122] S. Asano und M. Sato, Light scattering by randomly oriented spheroidal particles, *Applied Optics* **19**, 962 (1980).
- [123] J. Venermo und A. Sihvola, Dielectric polarizability of circular cylinder, *Journal of Electrostatics* **63**, 101 (2005).
- [124] A. Laptev, *Magnetfeldabhängige optische Transmission von Nanostab-Ferrofluiden*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2009).
- [125] M. K. Kunz, *Charakterisierung von Suspensionen magnetischer Nanostäbchen mit Hilfe optischer Transmissionsmessungen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes (2010).
- [126] E. K. Abbe, Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung, *Archiv für mikroskopische Anatomie* **9**, 413 (1873).
- [127] L. V. de Broglie, Recherches sur la théorie des quanta, *Annales de Physique* **3**, 22 (1925).
- [128] S. L. Flegler, J. W. Heckman und K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg (1995).
- [129] J. Schmauch, *Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene: Transmissionselektronenmikroskopie*, Universität des Saarlandes (2005).
- [130] H. J. Hunger, *Werkstoffanalytische Verfahren*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig (1995).
- [131] Y. R. Chemla, H. L. Grossman, T. S. Lee, J. Clarke, M. Adamkiewicz und B. B. Buchanan, A New Study of Bacterial Motion: Superconducting Quantum Interference Device Microscopy of Magnetotactic Bacteria, *Biophysical Journal* **76**, 3323 (1999).
- [132] C. M. Oireachtaigh und P. C. Fannin, Investigation of the non-linear loss properties of magnetic fluids subject to large alternating fields, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 871 (2008).
- [133] B. Gleich und J. Weizenecker, Tomographic imaging using the nonlinear response of magnetic particles, *Nature* **435**, 1214 (2005).
- [134] P. I. Nikitin, P. M. Vetoshko und T. I. Ksenevich, New type of biosensor based on magnetic nanoparticle detection, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **311**, 445 (2007).

- [135] M. H. F. Meyer, M. Stehr, S. Bhuju, H. J. Krause, M. Hartmann, P. Miethe, M. Singh und M. Keusgen, Magnetic biosensor for the detection of *Yersinia pestis*, *Journal of Microbiological Methods* **68**, 218 (2007).
- [136] J. L. Déjardin, Fractional dynamics and nonlinear harmonic responses in dielectric relaxation of disordered liquids, *Physical Review E* **68**, 031108 (2003).
- [137] W. T. Coffey, P. J. Cregg und Y. U. P. Kalmykov, On the Theory of Debye and Néel Relaxation of Single Domain Ferromagnetic Particles, in *Advances in Chemical Physics*, herausgegeben von I. Prigogine und S. A. Rice, S. 263, John Wiley & Sons: New York (2007).
- [138] T. Yoshida und K. Enpuku, Simulation and Quantitative Clarification of AC Susceptibility of Magnetic Fluid in Nonlinear Brownian Relaxation Region, *Japanese Journal of Applied Physics* **48**, 127002 (2009).
- [139] K. S. Cole und R. H. Cole, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
- [140] B. Pevzner, *Transport and Dielectric Properties of Thin Fullerene (C₆₀) Films*, Diplomarbeit, Massachusetts Institute of Technology (1995).
- [141] J. T. Waldron, Y. P. Kalmykov und W. T. Coffey, Rotational Brownian motion and dielectric relaxation of polar molecules subjected to a constant bias field: Exact solution, *Physical Review E* **49**, 3976 (1994).
- [142] W. T. Coffey und Y. P. Kalmykov, Inertial effects in the complex magnetic susceptibility of a ferrofluid in the presence of a dc bias field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **164**, 133 (1996).
- [143] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, John Wiley & Sons: New York (1976).
- [144] J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill Book Company: New York (1941).
- [145] R. Kohlrausch, Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, *Pogg. Annalen der Physik und Chemie* **91**, 179 (1854).
- [146] G. Williams und D. C. Watts, Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function, *Transactions of the Faraday Society* **66**, 80 (1970).
- [147] R. Metzler und J. Klafter, From stretched exponential to inverse power-law: fractional dynamics, Cole-Cole relaxation processes, and beyond, *Journal of Non-Crystalline Solids* **305**, 81 (2002).
- [148] I. F. Sbalzarini und P. Koumoutsakos, Feature point tracking and trajectory analysis for video imaging in cell biology, *Journal of Structural Biology* **151**, 182 (2005).
- [149] S. B. Dalziel, Decay of rotating turbulence: some particle tracking experiments, *Applied Scientific Research* **49**, 217 (1992).

- [150] L. Kirschenmann und W. Pechhold, Piezoelectric Rotary Vibrator (PRV) - a new oscillating rheometer for linear viscoelasticity, *Rheologica Acta* **41**, 362 (2002).
- [151] J. J. Crassous, R. Régisser und M. Ballauff, Characterization of the viscoelastic behaviour of complex fluids using the piezoelectric axial vibrator, *Journal of Rheology* **49**, 851 (2005).
- [152] Z. Wu, *Synthesis and Magnetoviscosity of Nanotube and Nanorod Ferrofluids*, Diplomarbeit, Universität Ulm (2006).
- [153] F. M. White, *Fluid Mechanics*, McGraw-Hill Companies, Inc.: New York (1999).
- [154] G. Bossis und J. F. Brady, The rheology of Brownian suspensions, *Journal of Chemical Physics* **91**, 1866 (1989).
- [155] L. Kirschenmann, *Aufbau zweier piezoelektrischer Sonden (PRV, PAV) zur Messung der viskoelastischen Eigenschaften weicher Substanzen im Frequenzbereich 0.5 Hz - 2 kHz bzw. 0.5 Hz - 7 kHz*, Dissertation, Universität Ulm (2003).
- [156] E. C. Stoner und E. P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **240**, 599 (1948).
- [157] M. Hernández-Contreras, M. Medina-Noyola und O. Alarcón-Waess, Rotational electrolyte friction on non-spherical polyions, *Chemical Physics Letters* **256**, 483 (1996).

Publikationen

- A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions, *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 325103 (2011).
- P. Bender, A. Günther, A. Tschöpe und R. Birringer, Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 2055 (2011).
- T. Klein, A. Laptev, A. Günther, P. Bender, A. Tschöpe und R. Birringer, Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions, *Journal of Applied Physics* **106**, 114301 (2009).
- A. Günther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer und A. Michels, Angular dependence of coercivity and remanence of Ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 1340 (2008).

Danksagung

Zuletzt möchte ich den Menschen danken, die mich auf meinem Weg begleitet haben: Ein großer Dank richtet sich zuallererst an Prof. Dr. Rainer Birringer für die Möglichkeit, das Thema meiner Diplomarbeit in dieser Doktorarbeit weiterzuführen. Weiterhin danke ich ihm für die stetige Unterstützung, gerade in Phasen, in denen es nicht so reibunglos lief, und für die wunderbare Arbeitsatmosphäre, die er an seinem Lehrstuhl geschaffen hat.

Bei Dr. Andreas Tschöpe möchte ich mich für die herausragende Betreuung meiner Arbeit bedanken. Um nur einen kleinen Teil seines Verdienstes aufzuzählen sei hier die Hilfe bei experimentellen Aufbauten und Problemlösungen jeglicher Art erwähnt. Die aufmunternden Worte, die vielen, zeitintensiven Diskussionen und das Aufzeigen von möglichen Wegen aus Sackgassen haben es mir ermöglicht, diese Arbeit fertigzustellen. Darüberhinaus möchte ich ihm, sowie Prof. Birringer, für ihr Engagement bezüglich meines zukünftigen Weges danken.

In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch PD Dr. Andreas Michels, der mich während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl immer unterstützt hat, mir einen Zugang zum Magnetismus verschafft hat, und mich die nächsten zwei Jahre in seiner Arbeitsgruppe aufnehmen wird.

Philipp Bender, mein steter Begleiter während dieser Arbeit, möchte ich danken für seine vielen, ruhmreichen Erkenntnisse bezüglich „unserer“ Stäbe, die perfekte Zusammenarbeit im Labor, die lustige Zeit auf Tagungen und für seinen grenzenlosen Optimismus, der auch mich immer wieder inspiriert und angetrieben hat.

Stefan Monz danke ich für die Einführung in die Stabsynthese und für seine Unterstützung in allen Lebenslagen.

Ein großer Dank geht auch an Jörg Schwarz, der mir in allen technischen Fragen zur Seite gestanden hat, der mir besonders bei der Reparatur des PPMS immer geholfen und die vielen Aufbauten im Labor verwirklicht hat. Jörg Schmauch danke ich für die Unterstützung und hilfreichen Diskussionen bezüglich REM und TEM und für das schnelle und unkomplizierte „Dazwischenschieben“ an diesen Geräten, wenn es bei mir mal wieder schnell gehen musste.

Natürlich geht mein Dank auch an den Rest der Arbeitsgruppe (aktuelle und ehemalige Mitglieder), die auf unterschiedlichste Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: Unsere Sekretärin Frau Joerg, die uns allen das Leben erleichtert, indem sie uns sämtlichen Papierkram vom Hals hält, meine alten Zimmernachbarn Patrik, Anne-Catherine, Tobi, Timo, Matthias K., Aleksej, meine neuen Zimmernachbarn Dennis, Jonas und Sarah. Desweiteren Frank, Jens B., Flo, Nina, Etienne, Michael, Anja, Markus, Adrian, Dirk, Christoph, Jens R., Max, Jürgen (danke für die Mathematica-Hilfe), Matthias W., Christian und Manuel (danke für die schnelle Hilfe bei sämtlichen Computerproblemen). Alle die ich vergessen habe, verzeihen mir dies bitte, es sind doch ganz schön viele.

Prof. Dr. Christian Wagner möchte ich für seine Bereitschaft danken, das Zweitgutachten für diese Arbeit zu erstellen. Weiterhin danke ich seiner Arbeitsgruppe, insbesondere Christof Schäfer, für die Rheometermessungen an meinen Proben und die diesbezüglichen Diskussionen.

Zhenyu Wu und Prof. Dr. C. E. Krill III vom Institute of Micro and Nanomaterials an der Universität Ulm danke ich für die Durchführung der Piezo-Axial-Vibrator-System-Messungen.

Dr. Tobias Kraus vom Leibniz Institut für Neue Materialien danke ich für den Zugang zur DLS, die Einführung in die dynamische Lichtstreuung und die zahlreichen Diskussionen.

Danken möchte ich auch meinen Freunden, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben, insbesondere Eva, für ihre langjährige, bedingungslose Unterstützung und Freundschaft, dafür, dass sie immer zur Stelle ist, wenn ich sie brauche und für das wundervollste Patenkind der Welt, Laura. Carina und Lena, danke für euer stets offenes Ohr, gerade in der doch öfters schwierigen Schreibphase.

Mein größter Dank geht an meine Familie, ohne die ich es niemals bis an diese Stelle geschafft hätte. Meiner Mutter Erna, meinem Vater Gerd und meiner Schwester Susi danke dafür, dass ihr immer für mich da wart, ein offenes Ohr für mich hattet, alles in eurer Macht stehende getan habt, um mir zu helfen, und ich mich voll und ganz in jeder Lebenslage auf euch verlassen konnte und auch immernoch kann. Olli, mein Fels in der Brandung, danke für die Ruhe und Ausgeglichenheit, die du in mein Leben gebracht hast; ich liebe dich.

