

# Feldinduzierte Deformation ferromagnetischer Nanostab-Hydrogel-Komposite

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

VON

KERSTIN BIRSTER

Saarbrücken

2021

Tag des Kolloquiums: 21. Februar 2022  
Dekan: Prof. Dr. Jörn Eric Walter  
Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Birringer  
Prof. Dr. Uwe Hartmann  
Akad. Mitglied: Dr. Stephan Kucera  
Vorsitz: Prof. Dr. Rolf Pelster





## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Deformation ferromagnetischer Nanokomposite im homogenen Magnetfeld untersucht. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt. Zunächst wurde ein Modell für die feldinduzierte Deformation verdünnter elastischer Komposite erarbeitet, das auf dem erweiterten Stoner-Wohlfarth-Modell mit empirischen Modellparametern aufbaut. Dabei wurden sowohl eine Verteilung der Anisotropiekonstanten, als auch die lokale Rotation der magnetischen Einschlüsse berücksichtigt. Mit Hilfe dieses Deformationsmodells wurden experimentelle Messungen an texturierten Nanostab-Hydrogel-Kompositen analysiert, wobei sich eine sehr gute Übereinstimmung zeigte.

Das zweite Ziel der Arbeit bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Nanostab-Kompositen zu erarbeiten, mit dem der magnetische Volumenanteil deutlich erhöht werden kann. Die besondere Problemstellung, die durch die kritische kolloidale Stabilität der Partikel und die geringe Materialmenge bedingt ist, wurde durch ein magnetophoretisches Abscheidungsverfahren in eine quasi 2-dimensionale Schicht gelöst. Die magnetische Textur dieser Schicht konnte vor der Polymerisation durch ein homogenes Magnetfeld manipuliert werden. Abschließend wurde die Deformation untersucht, die unter bestimmten Bedingungen ebenfalls durch das Deformationsmodell gut beschrieben werden kann.

## Abstract

The present study investigates the deformation of ferromagnetic nanocomposites in a homogeneous magnetic field. Two aims were pursued. First, a model for the field-induced deformation of very diluted elastic composites was developed, which is based on the extended Stoner-Wohlfarth model with empirical model parameters. Both distribution of the anisotropy constants and the local rotation of the magnetic inclusions were taken into account. With this deformation model, experimental measurements on textured nanorod-hydrogel composites were analyzed, which showed a very good agreement.

The second aim of the thesis was to develop a production process for nanorod-hydrogel composites with significantly increased magnetic volume fraction. The particular problem, which is caused by the critical colloidal stability of the particles and the small amount of material, was solved by a magnetophoretic deposition process in a quasi 2-dimensional layer. The magnetic texture of this layer could be manipulated by a homogeneous magnetic field before the polymerization. Finally, the deformation was investigated, which can also be well described by the deformation model under certain conditions.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b>	<b>9</b>
2.1	Magnetische Eigenschaften . . . . .	9
2.1.1	Formanisotropie . . . . .	11
2.1.2	Stoner-Wohlfarth-Modell (SW) . . . . .	15
2.1.2.1	Erweiterung des Stoner-Wohlfarth-Modells um die lokale Partikelrotation (eSW) . . . . .	19
2.2	Nickelnanostäbe im Stoner-Wohlfarth-Modell . . . . .	22
2.2.1	Orientierungsabhängige Magnetisierungsmessungen . . . . .	22
2.2.2	Irreversible Magnetisierungsumkehr . . . . .	24
2.2.3	Magnetische Anisotropie und Drehmomentdichte . . . . .	27
2.2.4	Dipolare Wechselwirkungen . . . . .	29
2.2.4.1	Nachweis dipolarer Wechselwirkungen . . . . .	32
2.2.4.2	Dipolare Wechselwirkungen bei magnetischen Kompositen . . . . .	34
2.3	Optische Eigenschaften der Nanostäbe . . . . .	37
2.3.1	Extinktion . . . . .	37
2.3.2	Orientierung eines Ensembles von Partikeln in Abhängigkeit eines externen Feldes . . . . .	38
2.3.3	Berechnung des Extinktionsquerschnittes . . . . .	40
2.4	Partikel-Matrix-Wechselwirkungen . . . . .	42
2.4.1	Oszillationsdynamik der Nickelnanostäbe . . . . .	43
<b>3</b>	<b>Methoden</b>	<b>49</b>
3.1	Elektronenmikroskopie . . . . .	49
3.1.1	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	49
3.1.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	50
3.2	Optische Transmissionsmessungen . . . . .	50
3.2.1	Transmissionsmessungen im statischen Feld (SF-OT) . . . . .	51
3.2.1.1	Auswertung der Messdaten . . . . .	52
3.2.1.2	SF-OT-Messungen zur Untersuchung der kolloidalen Stabilität . . . . .	53
3.2.2	Transmissionsmessung im oszillierenden Feld (OF-OT) . . . . .	54
3.3	Magnetometermessungen . . . . .	56
3.4	Rheologische Messungen . . . . .	57
3.4.1	Kugelrollviskosimetrie . . . . .	57
3.4.2	Scherrheologische Messungen . . . . .	57
3.4.2.1	Kriechtest . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Synthese und Charakterisierung der Nanostäbe</b>	<b>61</b>
4.1	Synthese . . . . .	61
4.1.1	Anodisierung der Template . . . . .	61
4.1.2	Elektrochemisches Befüllen der Template mit Nickel . . . . .	63
4.1.3	Herauslösen . . . . .	64

4.2	Charakterisierung der Nanostäbe . . . . .	65
4.2.1	TEM-Aufnahmen . . . . .	67
4.2.2	SF-OT-Messung . . . . .	67
4.2.3	OF-OT-Messung . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Modell der makroskopischen feldinduzierten Deformation</b>	<b>71</b>
5.1	Euler-Bernoulli-Biegetheorie (EBT) . . . . .	72
5.2	Adaption des erweiterten Stoner-Wohlfahrt-Modells (eSW) mit der Euler-Bernoulli-Theorie . . . . .	76
5.2.1	Zusammenhang zwischen Biegung und Torsion . . . . .	78
5.3	Modellierung . . . . .	79
5.3.1	HND-Deformationsmodell . . . . .	79
5.3.2	eSW-Deformationsmodell . . . . .	80
<b>6</b>	<b>Polyacrylamid-Nanostab-Komposite</b>	<b>83</b>
6.1	Polyacrylamid (PAM) . . . . .	83
6.2	Synthese der PAM-Nanostab-Komposite . . . . .	84
6.2.1	Texturierung und Charakterisierung der PAM-Nanostab-Komposite . . . . .	85
6.3	Messaufbau und -auswertung . . . . .	88
6.4	Deformation der PAM-Nanostab-Komposite . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Gelatine-Nanostab-Komposite</b>	<b>97</b>
7.1	Gelatine . . . . .	98
7.1.1	Adsorption von Gelatine . . . . .	99
7.1.2	Gelatinegele: Gelbildung und mechanische Eigenschaften . . . . .	102
7.2	Spezifische Charakterisierung der verwendeten Gelatine . . . . .	104
7.2.1	Viskosität wässriger Gelatinelösungen . . . . .	104
7.2.2	Scherrheologische Charakterisierung der Glycerolgelatinegele . . . . .	105
7.3	Funktionalisierung der Nanostäbe durch Gelatineadsorption . . . . .	107
7.3.1	Methodik zur Bestimmung der Adsorbatschichtdicke aus der Rotationsdynamik . . . . .	107
7.3.2	Konzentrationsabhängigkeit der Adsorbatschichtdicke . . . . .	109
7.3.3	Einfluss der Adsorbatschichtdicke auf die kolloidale Stabilität . . . . .	112
7.4	Synthese der Gelatine-Nanostab-Komposite . . . . .	115
7.4.1	Texturierung der Gelatine-Nanostab-Komposite . . . . .	116
7.4.2	Synthese eines Magnetisierungsreferenzgeles . . . . .	118
7.5	Charakterisierung der Gelatine-Nanostab-Komposite . . . . .	119
7.5.1	Streufeld . . . . .	119
7.5.2	Orientierungsabhängige magnetische Charakterisierung . . . . .	122
7.5.2.1	Henkel-Plot . . . . .	126
7.6	Deformation der Gelatine-Nanostab-Komposite . . . . .	130
7.6.1	Aufbau und Auswertung der Deformationsmessung . . . . .	131
7.6.2	Biegedeformation und Modellierung der Gelatine-Nanostab-Kompositbalken . . . . .	133
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>137</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>143</b>
A.1	Exkurs 1: „Nanoviskosität“ . . . . .	143
A.2	Exkurs 2: Einfluss von pH-Wert und Leitfähigkeit auf die Adsorption . . . . .	146
A.2.1	Theoretische Grundlagen . . . . .	146



A.2.2	Charakterisierung von Ionengehalt, pH-Wert und Isoelektrischem Punkt der verwendeten Gelatine . . . . .	149
A.2.3	Einfluss von Gelatine-Bulk-Konzentration, pH-Wert und Ionenstärke auf die Adsorbatbildung . . . . .	152
A.3	Weitere Anhänge . . . . .	155
A.4	Publikationen . . . . .	161



# 1 Einleitung

Responsive Werkstoffe ändern ihre physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Leitfähigkeit oder auch ihre Form als Reaktion auf externe Einflüsse. Die äußeren Stimuli können dabei vielfältiger Natur sein, wie beispielsweise Licht und Wärme [1, 2] oder elektrische und magnetische Felder [3, 4]. Eine spezielle Klasse stellen die magnetoaktiv formändernden Materialien dar, die aus magnetischen Einschlüssen in einer elastischen Matrix bestehen und faszinierende Möglichkeiten liefern, um Kräfte und Drehmomente kontaktlos auf Bauteile zu übertragen. Die gewünschte Deformation kann durch eine geeignete Mikrostruktur der Partikel und die zeitliche Abfolge des externen Magnetfeldes gesteuert werden [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. In besonderer Weise hängt sie von der Wahl der elastischen Matrix und der magnetischen Komponente ab.

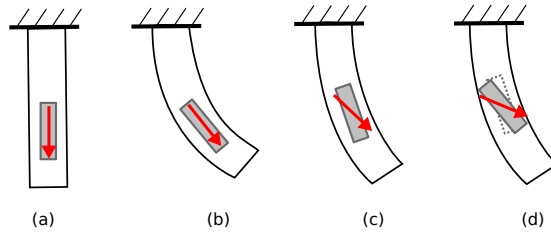
Beispielsweise enthalten magnetorheologische Elastomere (MRE) meist weichmagnetische Partikel wie Carboneisen [13, 14], in einigen Fällen auch hartmagnetische NdFeB-Partikel [8, 9] oder seltener superparamagnetische Magnetit-Nanopartikel [7]. Der Volumenanteil der magnetischen Phase liegt in der Regel bei mehr als 10%. Neben Elastomeren, können auch Gele als Matrixmaterial verwendet werden [10, 15, 16]. Diese sog. Ferrogele sind erheblich weicher als Elastomere, weshalb eine magnetisch induzierte Deformation bei deutlich geringeren Feldstärken bzw. kleineren Volumenanteilen beobachtet werden kann. Sind die Partikel homogen und ohne Vorzugsrichtung der Magnetisierung in der Matrix verteilt, handelt es sich um ein sogenanntes isotropes Ferrogel. Die Verformung im homogenen Magnetfeld ist in diesem Fall auf eine lineare Elongation oder Kompression beschränkt. Welche Art der Deformation auftritt, hängt von zwei konkurrierenden Mechanismen ab [17, 18]: Einer Senkung des äußeren Entmagnetisierungsfaktors, der durch die Probengeometrie bestimmt wird, und einer Änderung der magnetischen Suszeptibilität des deformierten Körpers. Ist die magnetische Phase nicht homogen verteilt, wird der letzte Faktor zusätzlich durch die Nahordnung der Partikelverteilung beeinflusst [19, 20, 21, 22].

Eine magnetische Anisotropie kann in Ferrogelen und MRE erzeugt werden, indem in einer flüssigen Vorstufe ein homogenes Feld angelegt wird. Dadurch ordnen sich die Einschlüsse in linearen Ketten an, die im Anschluss durch Polymerisieren der Matrix fixiert werden [7, 10, 15]. Solche formanisotropen Strukturen ermöglichen neben der linearen Deformation auch die Übertragung von Drehmomenten im homogenen Aktuationsfeld auf die Matrix [23] und liefern damit neue mehrdimensionale Anwendungsmög-

lichkeiten. Neben der einfachen magnetischen Selbststrukturierung in Ketten konnten komplexere räumlich modulierte magnetische Texturen von Kim et al. [7] erzeugt werden, innerhalb derer die Orientierung der superparamagnetischen Ketten lokal variiert wurde. In [11] wurden ferromagnetische NdFeB-Mikropartikel mittels 3D-Druck zu texturierten 2-dimensionalen Kompositen verarbeitet, die feldinduziert komplexe origami-inspirierte Faltungsmuster bildeten. Lum et al. [9] stellten Biegeaktoren her, bei denen die nötige magnetische Texturierung zuerst über eine Fourier-Entwicklung berechnet und mittels speziell geformter Polschuhe auf das Material übertragen wurde. Die beiden letzten Beispiele haben gemein, dass ferromagnetische NdFeB-Mikropartikel verwendet wurden, die sich durch eine permanente Magnetisierung und eine hohe Koerzitivfeldstärke  $H_c$  auszeichnen. In einem Aktuationsfeld  $< H_c$  können sie als harte magnetische Dipole mit quasi „unendlicher“ magnetischer Anisotropie aufgefasst werden.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten eindomänigen Nickelnanostäben wird die Anisotropie durch ihre elongierte Form hervorgerufen, ihre Magnetisierung und ihre lange Partikelachse sind kollinear. Ihre Koerzitivfeldstärke ist jedoch um mehrere Größenordnungen kleiner als bei NdFeB-Partikeln. Das hat zur Folge, dass sich ihr magnetisches Moment in einem Aktuationsfeld von typischerweise  $100 \text{ mT} > H_c$ , das unter einem Inklinationwinkel  $\Theta_0$  zur Stabachse wirkt, aus der Körperachse in Feldrichtung dreht. Das übertragbare Drehmoment, das vom Winkel zwischen Magnetisierung und Feldrichtung abhängt, wird dadurch verringert, was bei der Konzipierung einer magnetischen Textur zur Erzeugung eines definierten Deformationsmusters von entscheidender Bedeutung ist.

Ein Modell, das die orientierungsabhängige Anisotropie solcher Teilchen beschreibt, ist das Stoner-Wohlfahrt-Modell (SW) [24]. Erste Vergleiche mit Magnetisierungsmessungen von Nickelnanostäben zeigten, dass einige Charakteristika, wie die winkelabhängige Remanenz, durch das Modell gut wiedergegeben werden, andere hingegen, wie die Koerzitivfeldstärke, sowohl qualitativ als auch quantitativ abweichen [25, 26, 27]. C. Schopphoven [27] konnte zeigen, dass dieses sehr einfache Modell die Magnetisierungseigenschaften von Nickelnanostäben bis zu Inklinationswinkeln von  $\Theta_0 \leq 70^\circ$  gut wiedergibt, wenn eine effektive Anisotropiekonstante  $K_{\text{eff}}$  verwendet wird, die ca. 16 % unterhalb des theoretisch erwarteten Wertes des SW-Modells liegt. Für Orientierungen oberhalb dieser Schranke musste eine Verteilungsfunktion  $P(K_a)$  der Anisotropiekonstanten verwendet werden. Auf diese Weise konnte nicht nur das reversible Magnetisierungsverhalten bei beliebigen Inklinationswinkeln, sondern auch das übertragene Drehmoment der Nanostäbe quantitativ korrekt modelliert werden konnte. Diese Daten dienen als Ausgangsbasis für die in dieser Arbeit entwickelten magnetoaktorisches Nanostab-Hydrogel-Komposite.



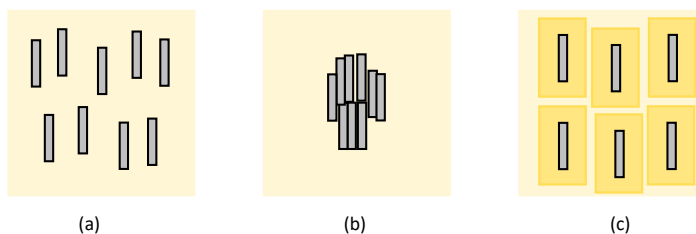
**Abb. 1.1:** Schematische Biegung eines elastischen Zylinders durch das feldinduzierte Drehmoment eines formanisotropen Einschlusses: (a) Magnetisches Moment und Achse sind ohne externes Feld kollinear. (b) Für  $H < H_c$  verhält sich der Partikel wie ein starrer Dipol. (c) Für  $H > H_c$  dreht die Magnetisierung aus der Achse in Feldrichtung (SW). (d) Bei Gelen mit niedrigem Schermodul rotiert zusätzlich der Partikel lokal innerhalb der Matrix (eSW). Das aktorisch nutzbare Drehmoment ist in den Fällen (c) und (d) gegenüber (b) verringert.

Neben dem magnetischen Drehmoment der Partikel kommt der Wahl des Matrixmaterials eine entscheidende Rolle zu. Dabei steht vor allem die mechanische Kopplung zwischen Partikel und Matrix im Vordergrund, ohne die keine Übertragung des Drehmoments auf den Körper möglich ist. Die Kenntnis der dynamischen rheologischen Reibungseigenschaften der Partikel ist dazu zwingend notwendig, weshalb Nickelnanostäbe der Kern mehrerer Studien zur dynamischen Partikel-Matrix-Wechselwirkung waren, sowohl in Newtonschen Flüssigkeiten [28, 29], als auch in Mizellen [30], Polymer- [31] und Proteinlösungen [32]. Bei Magnetisierungsmessungen von Gelatine-Nanostab-Hydrogelen wurde eine deutliche Zunahme der initialen Suszeptibilität mit sinkender Gelatinekonzentration beobachtet, was Anlass zu einer Erweiterung des Stoner-Wohlfahrt-Modells (eSW) bot [33]. Im Gegensatz zum klassischen SW-Modell wurde dabei nicht nur die feldinduzierte Drehung der Magnetisierung aus der Partikelachse, sondern auch eine Rotation des gesamten Partikels innerhalb der Matrix berücksichtigt, die umso ausgeprägter ist, je niedriger der Schermodul des Hydrogelnetzwerkes ist. Das eSW-Modell konnte durch einen Vergleich mit makrorheologischen Daten indirekt von P. Bender verifiziert werden [34, 35] und stellt die Grundlage für die Modellierung von Nanostäben in weichelastischen Hydrogelen dar, die aufgrund ihres niedrigen Schermoduls für den Einsatz als Matrix magnetoaktiv verformender Komposite prädestiniert sind. Der Einfluss beider Effekte, der Rotation des magnetischen Moments aus der Achse und die lokale Rotation des gesamten Partikels, auf die Deformation eines elastischen Filaments ist schematisch in Abbildung 1.1 gezeigt. Im Fall eines harten Dipols (b) ist die Deformation am größten. Dreht das Moment aus der Achse (SW, c), sinkt auch das Drehmoment und somit der Biegewinkel, was durch die lokale Rotation des Partikels (eSW, d) noch verstärkt wird.

Auf diesen beiden Modifikationen des klassischen SW-Modells – der Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  und der Erweiterung auf weichelastische Matrizen (eSW) – baut die vorliegende zweigliedrige Arbeit auf. Im **ersten Teil** liegt der Fokus auf der Modellierung und der experimentellen Untersuchung der Biegung und der Torsion weicher Nanostab-Hydrogel-Komposite in einem homogenen Magnetfeld. Ein charakteristisches Merkmal der in Abbildung 1.1c skizzierten endlichen Anisotropie ist ein Maximum des Drehmoments als Funktion der Feldstärke, das auftritt, wenn das magnetische Moment um  $45^\circ$  aus der Stabachse dreht. Ein Maximum in der Verformung würde demnach einen spezifischen Nachweis und eine Bestätigung für das Modell liefern, weshalb im experimentellen Teil ein besonderes Augenmerk darauf gelegt wird. Bei der Wahl des Matrixmaterials muss berücksichtigt werden, dass eine rein elastische Kopplung zwischen Partikel und Hydrogel zur Übertragung des Drehmoments unabdingbar ist. Wie Schopphoven [27] zeigen konnte, koppeln die Nanostäbe gut an das Netzwerk von Polyacrylamidgelen (PAM), weshalb dieses Material auch im ersten Teil dieser Arbeit gewählt wurde. Zur Modellierung der Verformungsmessungen wird das modifizierte eSW-Modell um den zusätzlichen Freiheitsgrad der makroskopischen Deformation erweitert.

Um Modell und Experiment vergleichen zu können, wurde der magnetische Volumenanteil der PAM-Nanostab-Komposite so niedrig gehalten, dass dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vernachlässigt werden können. Diese gehen mit einem Entmagnetisierungsfeld einher, das eine irreversible Ummagnetisierung der Nanostäbe begünstigt und somit für die drehmomentgetriebene Aktorik nachteilig ist. Neben dipolaren Wechselwirkungen treten elastische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln auf, wenn die Radien der elastischen lokalen Verformungsfelder zweier rotierender Nanostäbe überlappen [36]. Mit Finite-Elemente-Simulationen und komplementären Rotationsmessungen im Konfokalmikroskop konnte für Nanostäbe gezeigt werden, dass solche elastischen Wechselwirkungen für Volumenanteile  $\varphi_{\text{vol}} < 10^{-3}$  vernachlässigbar sind [37]. Dieser Wert kann als Obergrenze für den Volumenanteil der PAM-Nanostab-Komposite im ersten Teil dieser Arbeit verstanden werden. Die Kehrseite liegt in der entsprechend niedrigen Drehmomentdichte von maximal  $\simeq 5 \text{ Nm/m}^3$ , was durch den Einsatz einer sehr weichen Polyacrylamidmatrix kompensiert werden muss. Zusätzlich wurde die Probenform eines sehr dünnen Zylinders gewählt, im Folgenden auch als Filament bezeichnet, die sensitiv auf das wirkende Drehmoment reagiert. Die Handhabung dieser Hydrogelkomposite stellt eine experimentelle Herausforderung dar, da sie sich teilweise schon unter ihrem Eigengewicht verformen. Daher sollten sie eher als Modell-Komposite und weniger als potentielle feldsensitive Drehmomentaktoren verstanden werden.

Einer signifikanten Erhöhung der Drehmomentdichte widmet sich der **zweite Teil** dieser Arbeit. Der Fokus liegt hier auf der Herstellung, Charakterisierung und Deformation von Kompositen mit Volumenanteilen  $> 10^{-3}$ , das heißt, interpartikuläre Wechselwirkungen können nicht per se ausgeschlossen werden. Da der templatbasierte Herstellungsprozess der Nanostäbe nur sehr geringe Materialmengen liefert, muss zuerst eine geeignete Herstellungsmethode gefunden werden, mit der sich die magnetische Phase konzentrieren lässt. Hierzu bietet sich ein „bottom-up“-Verfahren an, das darauf abzielt, die Nanostäbe magnetophoretisch mittels eines externen Feldgradienten an einer Fest-Flüssig-Grenzfläche [38, 39] anzuordnen. Ähnliche Verfahren haben sich im Laufe der letzten Jahre bei biologischen Anwendungen etabliert [40, 41, 42, 43].



**Abb. 1.2:** (a) Ensemble von Nickelnanostäben. (b) Die dipolare Wechselwirkung führt zur irreversiblen Bildung von Agglomeraten mit verschwindendem Nettomoment. (c) Durch die sterische Stabilisierung mit einem vernetzungsfähigen Polymer werden die Partikel „auf Abstand“ gehalten.

Steigt die Partikelkonzentration und verringert sich der Partikelabstand, desto schneller führen dipolare Wechselwirkung zwischen den ferromagnetischen Nanostäben zur Bildung von Agglomeraten, das heißt zu unstrukturierten Clustern (vgl. Skizze 1.2b). Deren grobskalige, zufällige Struktur ist aufgrund der unbekanntenen Anisotropie zur Übertragung und zur Modellierung des Drehmoments nicht geeignet, weshalb ihre Bildung minimiert werden muss. Dazu müssen die Partikel in erster Linie auf Abstand gehalten werden. Ein entscheidender Schritt liegt daher in der Funktionalisierung der Partikeloberflächen mit einem vernetzungsfähigen Polymer, das als sterischer Stabilisator, das heißt als „Abstandshalter“ zwischen den Partikeln, dient (vgl. Skizze 1.2c). Dazu bieten sich u. a. Proteine an, die eine hohe Affinität zur Adsorption haben. In vielen anderen Anwendungen gilt es, diesen Effekt zu vermeiden. Beispielsweise bildet sich auf Kontaktlinsen innerhalb weniger Minuten ein Biofilm aus adsorbiertem Lysozym, was als Brutstätte für pathologische Keime dienen kann [44]. Ein anderes Beispiel ist die Proteinadsorption auf bio-medizinischen Implantaten, mit der eine erhöhte Thromboseneigung einher geht [45]. Im Gegensatz dazu ist die spontane Proteinadsorption auf der Oberfläche der Nanostäbe im zweiten Teil dieser Arbeit ein explizit erwünschter

Effekt, der gezielt eingesetzt wird, um die harte Agglomeration der Partikel während der magnetophoretischen Abscheidung zu verhindern.

Die Wahl des Proteins fiel dabei auf Gelatine, ein tierisches Produkt mit vielfältigen Einsatzbereichen in Lebensmittelindustrie und pharmazeutischer Industrie. Aufgrund ihrer hohen Biokompatibilität finden chemisch modifizierte Gelatinehydrogele auch Verwendung als funktionalisierte Biogewebe in der Medizintechnik [46, 47, 48]. Daneben gibt es zahlreiche spezielle technische Anwendungen bei denen Gelatine genutzt wird, z. B. in der Maskenbildnerei, wo insbesondere Glycerolgelatine aufgrund ihrer hautähnlichen Textur zur Darstellung realistischer Masken und künstlicher Wunden verwendet wird. Historisch gesehen war eine der ersten überlieferten technischen Anwendungen von Gelatine der Knochenleim. Archäologisch relevant ist z. B. der Fund eines Leimbrockens aus einer Felsengrotte unterhalb des Totentempels der Königin Hatschepsut<sup>1</sup>, der sich „hinsichtlich der Beschaffenheit [...] vom heutigen Leim kaum unterschied“ [49]. Die industrielle Herstellung von Gelatine begann Ende des 19. Jahrhunderts, nachdem durch die Erfindung von Silberbromid-Gelatine-Schichten die photographische Trockenplatte die vorherrschende Nassplattentechnik ablöste. Dank diesem hohen technologischen Nutzen, wurde die Adsorption von Gelatine auf Festkörpern umfangreich wissenschaftlich untersucht [50, 51, 52, 53, 54, 55]. In der vorliegenden Arbeit dient eine spontan adsorbierte Gelatineschicht auf den Nanostäben im Idealfall nicht nur als sterischer Stabilisator, sondern liefert zusätzlich eine elastisch deformierbare Hydrogelmatrix, sofern die Vernetzungsfähigkeit in der adsorbierten Interphase erhalten bleibt. Die Funktionalisierung der Nanostäbe mit Gelatine stellt insgesamt einen sensiblen Punkt dar, der ausführlich in Kapitel 7.3 mit magneto-optischen dynamischen Messungen untersucht wird.

Die Verformung eines Komposites wird durch seine magnetische Texturierung, das heißt, durch die Orientierung der Partikelachsen, definiert. Diese ist gleich der Orientierung der Flusslinien des externen Gradientenfeldes in der Abscheideebene. Eine Möglichkeit, um die Texturierung der Komposite gezielt zu beeinflussen, bestünde somit darin, das Gradientenfeld zu manipulieren, etwa durch metallische Bauteile, die die Flusslinien lokal bündeln oder abschirmen. Ein Beispiel ist die lineare Halbach-Anordnung, die aus einer Reihe Permanentmagnete mit jeweils um  $90^\circ$  gedrehter Magnetisierung besteht [56]. Diese Variante hat jedoch einige Nachteile. Die Magnetisierung der Bauteile und die gegenseitige Wechselwirkung magnetischer Felder ist in der Regel nicht trivial und kann nur in den einfachsten Fällen intuitiv prognostiziert werden. Die Erzeugung spezieller Magnetfelder gelingt daher meist nur, wenn ergänzend Finite-Elemente-Simulationen durchgeführt werden. Einmal konstruierte Permanent-

---

<sup>1</sup> etwa 1495–1457 v. Chr.



magnetanordnungen lassen sich zudem nur zur Herstellung einer einzigen spezifischen Textur verwenden. Demgegenüber bieten sich vielfältige, flexible Möglichkeiten, wenn der magnetophoretische Abscheideprozess von der Texturierung entkoppelt werden könnte. Um diesen Ansatz zu testen, werden die Partikel in einem zweistufigen Verfahren zuerst durch ein lateral möglichst homogenes Gradientenfeld in einer zweidimensionalen Schicht aufkonzentriert und anschließend durch ein weiteres externes Feld in die gewünschte Orientierung rotiert, bevor das Gel polymerisiert. Gelingt dieser Schritt, rücken eine Vielzahl potentieller Texturierungsmuster in greifbare Nähe, beispielsweise könnte die Orientierung mit Hilfe des stark lokalisierten Feldes in der Nähe einer magnetisierten Spitze quasi ins Material „geschrieben“ werden. In einem ersten Versuch wird in dieser Arbeit eine einfache Kippung der Stäbe um  $90^\circ$  untersucht.

Bevor die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen im experimentellen Teil beantwortet werden, folgt zuerst in Kapitel 2 die Aufarbeitung der zum Verständnis der Arbeit relevanten theoretischen Themenkomplexe. Dazu zählen insbesondere die zur Modellierung des magnetischen Drehmoments der Nanostäbe wichtigen Vorarbeiten, die auf dem Stoner-Wohlfahrt-Modell fußen und in ein „modifiziertes erweitertes SW-Modell“ münden. Danach werden die optischen Eigenschaften der Nanostäbe behandelt und Partikel-Matrix-Wechselwirkungen diskutiert. Nach dem anschließenden methodischen Kapitel 3 und der Herstellung und Charakterisierung der Nanostäbe in Kapitel 4, wird in Kapitel 5 schließlich das zur Modellierung der Deformation verwendete eSW-Deformationsmodell vorgestellt. In Abschnitt 6.4 wird es bei den PAM-Nanostab-Kompositen und in Abschnitt 7.6.2 bei den Gelatine-Nanostab-Kompositen angewendet.



## 2 Stand der Forschung

In den folgenden Abschnitten werden zuerst die theoretischen Grundlagen behandelt und danach Bezug zur aktuellen Forschung genommen. Diese betrifft insbesondere die magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe, die für das Drehmoment der im experimentellen Teil vorgestellten Komposite entscheidend sind und auf die bei der Modellierung der feldinduzierten Deformation in Kapitel 5 wiederholt zurückgegriffen wird. Danach werden die optischen Eigenschaften der Nanostäbe behandelt, die sowohl die Grundlage zur magneto-optischen Charakterisierung der Partikel, als auch für die Adsorptionsmessungen von Gelatine darstellen.

### 2.1 Magnetische Eigenschaften

Nickel ist ein Übergangsmetall aus der 3d-Reihe mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur, das bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Austauschwechselwirkung zwischen den Spins eine ferromagnetische Ordnung mit spontaner Magnetisierung aufweist. Um mikromagnetische Phänomene, wie u. a. den hysteretischen Verlauf der Magnetisierung eines Ferromagneten in einem externen Magnetfeld, zu verstehen, wird für gewöhnlich das mikromagnetischen Energiefunktional [57]

$$E_{\text{mag}} = E_{\text{ex}} + E_K + E_Z + E_D \quad (2.1)$$

betrachtet, dessen Wert im Grundzustand des ferromagnetischen Systems minimal ist. Die additiven Energieterme werden im Folgenden kurz erläutert, Details sind u. a. in [58, 59, 60, 61] zu finden.

- Die **Austauschenergie**  $E_{\text{ex}}$  ist abgeleitet von der quantenmechanischen Austauschwechselwirkung, die die Ursache der Parallelausrichtung der Elektronenspins und damit der ferromagnetischen Ordnung auf atomarer Skala darstellt.
- Die **magnetokristalline Anisotropieenergie**  $E_K$  bewirkt, dass sich die magnetischen Momente des Ferromagneten entlang kristallografisch bevorzugter Achsen ausrichten. Bei der sogenannten Nickel-Typ-Anisotropie [58] ist die leichte Achse identisch mit der (111)-Kubus-Diagonalen. Der Betrag der magnetokristallinen Anisotropieenergie hängt von den Kristallanisotropiekonstanten ab, die für Nickel

in erster Ordnung als  $K_1 = -4,5 \text{ kJ/m}^3$  angegeben wird [62]. Die Nickelnanostäbe weisen eine polykristalline Struktur auf, wodurch die Lage der kristallografisch bevorzugten Achsen je nach Kristallorientierung innerhalb der Partikel variiert.

- Die **Zeeman-Energie**  $E_Z$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen Magnetisierung  $\mathbf{M}$  und externem Magnetfeld  $\mathbf{H}$

$$E_Z = -\mu_0 \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} \, dV. \quad (2.2)$$

Im Fall eines homogenen Feldes und einer über das Magnetvolumen konstanten Magnetisierung vereinfacht sich das Integral zu  $\int \mathbf{M} \, dV = \mathbf{m}$ , wobei  $\mathbf{m}$  das magnetische Moment des Magneten bezeichnet. Die Zeeman-Energie ergibt sich in diesem Fall zu

$$E_Z = -\mu_0 \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \cos \phi, \quad (2.3)$$

mit dem Winkel  $\phi$  zwischen magnetischem Moment und externem homogenem Feld, wie in Abbildung 2.1a skizziert.

Aus der Zeeman-Energie lässt sich das Drehmoment auf einen homogen magnetisierten Partikel in einem homogenen Magnetfeld,

$$\mathbf{T} = -\mu_0 \cdot \mathbf{m} \times \mathbf{H} = -\mu_0 \cdot m \cdot H \cdot \sin \phi \, \mathbf{e}_z, \quad (2.4)$$

ableiten, das für die drehmomentinduzierte Aktorik von zentraler Bedeutung ist, ebenso wie die Kraft in einem inhomogenen Magnetfeld,

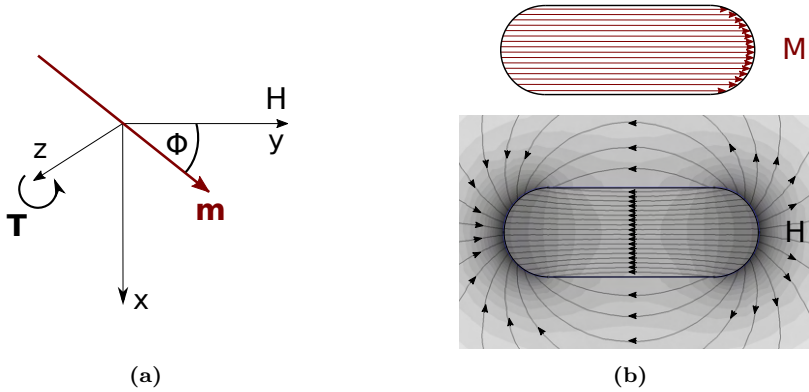
$$\mathbf{F} = -\nabla E_Z = \mu_0 \cdot \nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}), \quad (2.5)$$

die bei der magnetophoretischen Abscheidung der Nanostäbe bei der Herstellung der Gelatine-Nanostab-Komposite genutzt wird.

- Die **Entmagnetisierungsenergie**

$$E_D = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \mathbf{H}_D \cdot \mathbf{M} \, dV \quad (2.6)$$

mit dem Entmagnetisierungsfeld  $\mathbf{H}_D$ , wird auch als magnetostatische Eigenenergie bezeichnet, was ihren intrinsischen von der Magnetisierung herrührenden Ursprung verdeutlicht, wie folgende kurze Rechnung zeigt. In Abwesenheit eines externen Feldes gilt für die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  in jedem Punkt eines magnetisierten Körpers  $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H}_D + \mathbf{M})$ , mit der Magnetisierung  $\mathbf{M}$ . Mit der nach



**Abb. 2.1:** (a) Auf ein magnetisches Moment  $m$  in der  $x$ - $y$ -Ebene, das unter einem Winkel  $\phi$  zum externen Magnetfeld  $H e_y$  orientiert ist wirkt das Drehmoment  $T e_z$ . (b) Entmagnetisierungsfeld bzw. Streufeld eines homogen magnetisierten Festkörpers, berechnet mit *Finite Elemente Magnetics (FEMM)* [63]. Je dunkler die Hintergrundfarbe, desto höher ist die lokale Feldstärke.

der Maxwell-Gleichung geforderten verschwindenden Divergenz der magnetischen Flussdichte folgt daraus

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = \mu_0 \nabla \cdot (\mathbf{H}_D + \mathbf{M}) = 0, \quad (2.7)$$

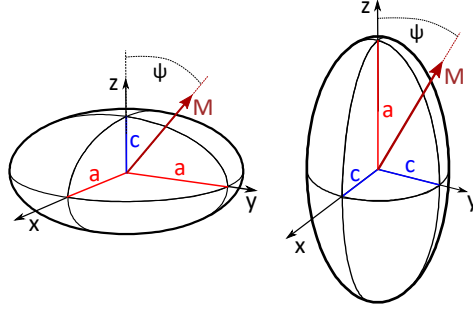
$$\Leftrightarrow \nabla \cdot \mathbf{H}_D = -\nabla \cdot \mathbf{M}. \quad (2.8)$$

Das mittels Finite-Elemente-Methode berechnete Entmagnetisierungsfeld eines homogen magnetisierten Festkörpers ist in Abbildung 2.1b gezeigt. Außerhalb des Körpers wird es als Streufeld bezeichnet.

Je nach Teilchenform und -volumen kann eine Aufspaltung in mehrere Domänen energetisch günstiger sein. Für die asphärischen Nickelnanostäbe ist dies nicht der Fall, sie sind Eindomänen-Teilchen [33, 64, 65], auf welche die weiteren Ausführungen beschränkt werden. Aus der Entmagnetisierungsenergie kann die Formanisotropie abgeleitet werden, die weitreichende Konsequenzen für das Magnetisierungsverhalten der Nanostäbe hat.

### 2.1.1 Formanisotropie

Das Entmagnetisierungsfeld ist im Allgemeinen eine nicht-triviale Funktion der Probenform und lässt sich nur für wenige Geometrien in einem geschlossenen analytischen Ausdruck angeben. Zu diesen Ausnahmen gehören die Rotationsellipsoide, die neben Kugeln die einzigen Körper sind, die sich homogen magnetisieren lassen. Für ihr Ent-



**Abb. 2.2:** Oblater (links) und prolater (rechts) Rotationsellipsoid: Magnetisierung und  $z$ -Achse schließen den Winkel  $\psi$  ein (Grafik basiert auf [66]).

magnetisierungsfeld gilt

$$\mathbf{H}_D = -D \cdot \mathbf{M} \quad (2.9)$$

mit dem Entmagnetisierungstensor  $D$  in Hauptachsenform

$$\begin{pmatrix} H_{D,x} \\ H_{D,y} \\ H_{D,z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_x & 0 & 0 \\ 0 & D_y & 0 \\ 0 & 0 & D_z \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}. \quad (2.10)$$

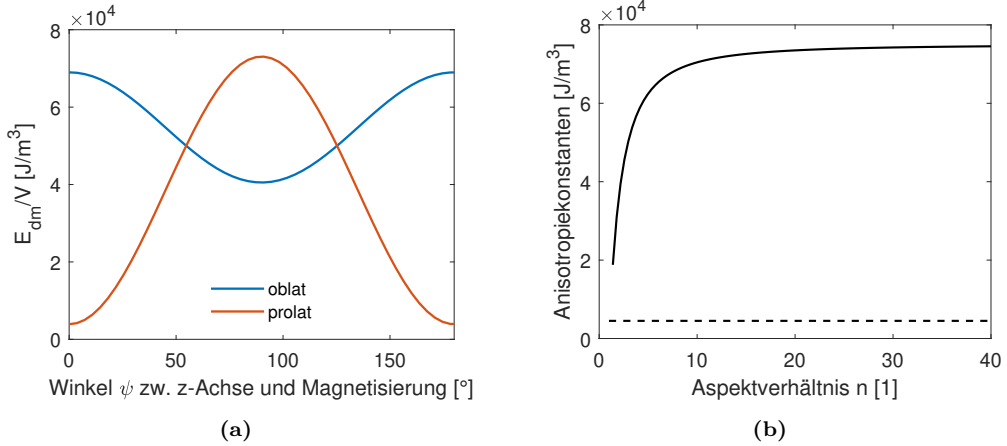
Die allgemeinen Rotationsellipsoide umfassen dabei die in Abbildung 2.2 skizzierten oblaten (abgeplatteten) und prolateren (verlängerten) Ellipsoide, aus deren Symmetrie bezüglich der  $z$ -Achse  $D_x = D_y$  folgt. Zusätzlich beträgt die Spur des Entmagnetisierungstensors stets 1, womit sich für seine Einträge

$$D_x = D_y = (1 - D_z)/2 \quad (2.11)$$

ergibt. Ein analytischer Ausdruck für die Entmagnetisierungsfaktoren  $D_i$  wurde für allgemeine Ellipsoide von J. A. Osborn veröffentlicht. Die daraus abgeleiteten Terme für Rotationsellipsoide entlang der Richtung mit größter Ausdehnung betragen [67]

$$D_z^{\text{pro}} = \frac{1}{n^2 - 1} \left( \frac{n}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left( \frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} \right) - 1 \right) \quad (\text{prolat}) \quad (2.12)$$

$$D_x^{\text{obl}} = \frac{1}{2(n^2 - 1)} \left( \frac{n^2}{\sqrt{n^2 - 1}} \operatorname{asin} \left( \frac{\sqrt{n^2 - 1}}{n} \right) - 1 \right) \quad (\text{oblat}) \quad (2.13)$$



**Abb. 2.3:** (a) Formanisotropieenergie pro Volumen eines oblaten (blau) und eines prolaten Rotationsellipsoiden (rot) als Funktion des Winkels  $\psi$  zwischen  $z$ -Achse und Magnetisierung ( $n = a/c = 20$ , Sättigungsmagnetisierung Nickel  $M_s = 488$  kA/m). Die Energieminima korrespondieren mit den Achsen leichter Magnetisierung. (b) Formanisotropiekonstante  $K_a$  eines prolaten Rotationsellipsoiden aus Nickel und Kristallanisotropiekonstante  $|K_1| = 4,5$  kJ/m<sup>3</sup> (gestrichelt) als Funktion des Aspektverhältnisses. Ab  $n = 4$  dominiert die Formanisotropie mit  $K_a > 10 \cdot |K_1|$ .

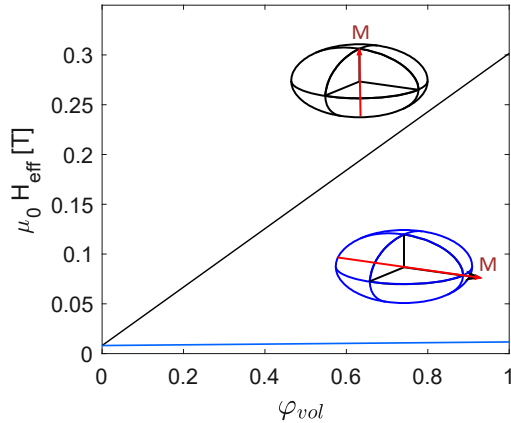
mit dem Aspektverhältnis  $n = a/c$ . Setzt man die Gleichungen 2.10 und 2.11 in Gleichung 2.6 ein, ergibt sich daraus die Formanisotropieenergie<sup>2</sup>

$$E_a = \underbrace{\frac{\mu_0}{4} M_s^2 (1 - 3D_z)}_{:=K_a} V \sin^2 \psi + \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 V D_z, \quad (2.14)$$

aus der sich Achsen leichter Magnetisierung bestimmen lassen. Die auf das Volumen normierte Anisotropieenergie ist in Abbildung 2.3a für einen oblaten und einen prolaten Rotationsellipsoiden aus Nickel mit identischem Aspektverhältnis als Funktion des Winkels  $\psi$  zwischen Magnetisierung und  $z$ -Achse gezeigt. Prolate Ellipsoide weisen ein Minimum bei  $0^\circ$  und  $180^\circ$  auf, d. h. die Magnetisierung wird sich bevorzugt entlang der  $z$ -Achse ausrichten. Bei oblaten Ellipsoiden ist die Entmagnetisierungsenergie bei  $90^\circ$  minimal, was wegen der Entartung der Geometrie der  $x$ - $y$ -Ebene entspricht.

Der Vorfaktor des winkelabhängigen Sinus-Terms in Gleichung 2.14 wird als Formanisotropiekonstante  $K_a$  bezeichnet. Für einen prolaten Rotationsellipsoiden aus Nickel ist  $K_a$  als Funktion des Aspektverhältnisses in Abbildung 2.3b dargestellt. Sie steigt im Bereich kleiner  $n$  steil an und nähert sich asymptotisch einem Wert von ca.  $K_a \simeq 73$  kJ/m<sup>3</sup>. Schon ab einem Aspektverhältnis von  $n = 4$  übersteigt sie die

<sup>2</sup> Hier wurde ausgenutzt, dass sowohl Magnetisierung als auch Entmagnetisierungsfeld innerhalb eines Rotationsellipsoiden homogen sind, so dass  $\int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_D dV = V \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_D$  gilt.



**Abb. 2.4:** Effektive Entmagnetisierungsflussdichte als Funktion des Volumenanteiles prolater Nickelellipsoide in einem oblaten Probenkörper, mit Orientierung der Anisotropieachsen der Partikel parallel (blau) und senkrecht (schwarz) zur leichten Achse des Probenkörpers ( $n_K = 40$ ,  $n_p = 13$ ). Die senkrechte Orientierung ist energetisch ungünstiger und erzeugt deutlich stärkere Entmagnetisierungsfelder.

konstante Kristallanisotropie um das 10fache, woraus sich schlussfolgern lässt, dass der kristalline Betrag zur Anisotropie bei prolaten Ellipsoiden oberhalb dieser Schranke vernachlässigbar ist und die Magnetisierung kollinear zur langen Körperachse orientiert ist. Oberhalb von  $n = 10$  ist die Anisotropiekonstante quasi in Sättigung.

Im Kontext der in dieser Arbeit thematisierten Nickelnanostab-Komposite sind Entmagnetisierungserscheinungen an zwei Stellen relevant: Zum Einen können die Nanostäbe selbst vereinfacht als prolata Rotationsellipsoide betrachtet werden. Mit ihrem Aspektverhältnis von  $6 < n < 50$  sind sie somit formanisotrope Körper mit leichter Achse parallel zur langen Stabachse, das heißt, dass sie nahezu vollständig uniaxial anisotrop sind und die Anisotropie auch durch eine eventuelle lineare Kettenbildung nicht weiter verstärkt wird. Zum Anderen bilden sie die magnetische Komponente in makroskopischen Kompositkörpern, in denen die umgebende Hydrogelmatrix mehr oder weniger ausgedehnte unmagnetische Lücken im magnetisierten Probenkörper darstellt. Sind die Partikel homogen verteilt, kann das Entmagnetisierungsfeld grob über einen effektiven Entmagnetisierungsfaktor abgeschätzt werden, der als Funktion des magnetischen Volumenanteils  $\varphi_{\text{vol}}$  definiert wird [68, 69]

$$D_{\text{eff}} = (1 - \varphi_{\text{vol}})D_p + \varphi_{\text{vol}} \cdot D_K. \quad (2.15)$$

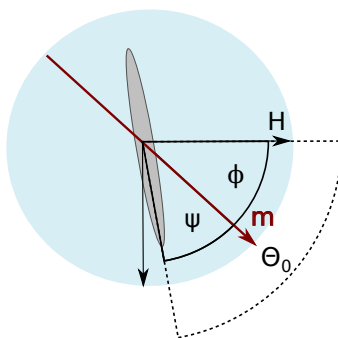
Der Grenzfall  $\varphi_{\text{vol}} = 1$  entspricht dem makroskopischen Kompositkörper aus Vollmaterial mit dem sog. äußeren oder globalen Entmagnetisierungsfaktor  $D_K$ , der Grenzfall  $\varphi_{\text{vol}} \rightarrow 0$  dem eines einzelnen magnetischen Partikels innerhalb des Probenvolu-



mens. Der sogenannte innere Entmagnetisierungsfaktor  $D_p$  wird durch den Einzelpartikel bestimmt, für die uniaxialen Nanostäben gilt im Grundzustand  $D_p \simeq 0$ .

In dieser Arbeit werden zwei Arten von Nanostab-Kompositen untersucht: die zylindrischen PAM-Nanostab-Filamente, die einen sehr niedrigen magnetischen Volumenanteil aufweisen und Entmagnetisierungsfelder im Submillitesla-Bereich erzeugen und die magnetophoretisch in einer dünnen Schicht abgeschiedenen Gelatine-Nanostab-Komposite, bei denen auf einen Volumenanteil  $> 10^{-3}$  abgezielt wird. Nähert man letztere sehr grob als einen oblaten Rotationsellipsoiden mit hohem Aspektverhältnis, kann das effektive Entmagnetisierungsfeld des Komposits als  $\mu_0 H_{\text{eff}} = -D_{\text{eff}} \cdot M_s$  abgeschätzt werden. Abbildung 2.4 zeigt dessen Verlauf als Funktion des Volumenanteiles für einen oblaten Ellipsoiden ( $n_K = 40$ ), der mit prolaten Nickerellipsoiden ( $n_p = 13$ ) gefüllt ist, deren Anisotropieachsen entweder parallel (blau) oder senkrecht (schwarz) zur leichten Achse des Probenkörpers orientiert sind. Aufgrund des größeren globalen Entmagnetisierungsfaktors, erzeugt die letzte, energetisch ungünstige Anordnung, deutlich stärkere statische Entmagnetisierungsfelder.

### 2.1.2 Stoner-Wohlfarth-Modell (SW)



**Abb. 2.5:** Winkelbezeichnung im Stoner-Wohlfarth-Modell (SW): Ein ellipsoider Partikel ist unter einem Inklinationwinkel  $\Theta_0$  zwischen langer Achse und  $H$  fixiert. Sein magnetisches Moment  $m$  schließt mit dem Feld den Zeeman-Winkel  $\phi$  und mit der Partikelachse den Anisotropiewinkel  $\psi$  ein.

Die zentrale Basis zum Verständnis der orientierungsabhängigen Magnetisierungseigenschaften der Nickelnanostäbe liefert das Stoner-Wohlfarth-Modell [24], das folgende einfache Modellannahmen trifft:

- Bei dem magnetisierten Körper handelt es sich um einen homogen magnetisierten prolaten Rotationsellipsoiden, der wie in Abbildung 2.5 unter einem festen Inklinationwinkel  $\Theta_0$  zu einem externen Magnetfeld fixiert ist.
- Es werden vereinfacht nur zwei Energiebeiträge des mikromagnetischen Energiefunktional betrachtet: Die aus der Entmagnetisierungsenergie abgeleitete Formanisotropieenergie  $E_a$  nach Gleichung 2.14 und die Zeeman-Energie  $E_Z$  nach Gleichung 2.3. Die Kristallanisotropieenergie wird vernachlässigt,  $E_K \simeq 0$ .
- Die atomaren magnetischen Momente rotieren für  $H \neq 0$  kohärent aus der leichten Achse, die durch die Minimierung der Formanisotropieenergie bei  $H = 0$  mit der langen Ellipsoidachse zusammenfällt. Kohärente Rotation bedeutet in diesem Zusammenhang, dass alle Momente innerhalb des Partikels stets parallel aus der Achse drehen, das heißt, dass der Betrag des magnetischen Gesamtmomentes  $|m| = m_s$  bzw. die Magnetisierung konstant ist und gleich der Sättigungsmagnetisierung des Materials  $|M| = M_s$ .
- Die konstante Austauschenergie  $E_{\text{ex}}$  liefert keinen winkelabhängigen Beitrag und hat daher keinen Einfluss auf energetische Minima, die im Folgenden betrachtet werden.

Als Magnetisierungskurve wird im Folgenden die Komponente des magnetischen Gesamtmoments  $m = M \cdot V$  in Richtung des angelegten Magnetfeld als Funktion der Feldstärke bezeichnet, die mit gängigen Magnetometern gemessen wird. Aufgrund der vorausgesetzten Kohärenz ist die Wahl im Grunde willkürlich.

Skizze 2.5 zeigt einen unter dem Inklinationwinkel  $\Theta_0$  fixierten SW-Partikel, dessen Magnetisierungsvektor  $M$  zur Minimierung der Zeeman-Energie um den Anisotropiewinkel  $\psi$  aus der leichten Achse rotiert ist. Mit dem Zeeman-Winkel  $\phi$  gilt

$$m_{\parallel}(H)/m_s = \cos \phi(H). \quad (2.16)$$

Das SW-Energiefunktional<sup>3</sup>

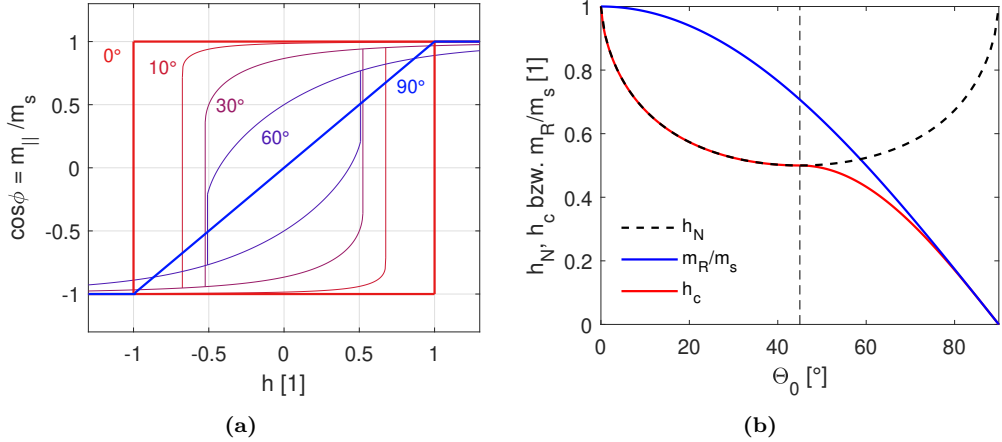
$$E = E_a + E_z \quad (2.17)$$

$$= (K_a \sin^2 \psi - \mu_0 H M_s \cos \phi) V \quad (2.18)$$

lässt sich auf eine reduzierte Form bringen, indem der Anisotropiewinkel über  $\psi = \Theta_0 - \phi$  eliminiert wird und die reduzierte Energiedichte  $\varepsilon = \frac{E}{2K_a V}$  sowie die dimensionslose

---

<sup>3</sup> Der zweite Term in Gleichung 2.14 stellt lediglich eine additive Konstante zur Anisotropieenergie dar, die nicht winkelabhängig ist und daher in der folgenden Betrachtung vernachlässigt werden kann.



**Abb. 2.6:** (a) Nach dem Stoner-Wohlfarth-Modell berechnete Hysteresen sowie (b) Magnetisierungsremanenz und Koerzitivfeldstärke als Funktion des Inklinationswinkels  $\Theta_0$ .

reduzierte Feldstärke  $h = H/H_k$  mit  $H_k = \frac{2K_a}{\mu_0 M_s}$  eingeführt werden. Die reduzierte Energiedichte ist bei gegebenem Inklinationswinkel  $\Theta_0$  somit nur eine Funktion von  $h$  und dem Winkel  $\phi$  zwischen  $m$  und  $h$

$$\varepsilon(h) = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta_0 - \phi(h)) - h \cos \phi(h). \quad (2.19)$$

Nach dem Prinzip der Energieminimierung stellt sich in Abhängigkeit der Feldstärke der Winkel  $\phi$  so ein, dass die erste Ableitung der reduzierten Energiedichte verschwindet und die zweite Ableitung größer Null ist. Formal müssen damit folgende Gleichungen erfüllt sein

$$\frac{d\varepsilon}{d\phi} = -\cos(\Theta_0 - \phi) \sin(\Theta_0 - \phi) + h \sin \phi = 0, \quad (2.20)$$

$$\frac{d^2\varepsilon}{d\phi^2} = -\sin^2(\Theta_0 - \phi) + \cos^2(\Theta_0 - \phi) + h \cos \phi > 0. \quad (2.21)$$

Der Winkel  $\phi(h)$  kann für  $\Theta_0 = 0^\circ$  und  $90^\circ$  analytisch und für alle anderen Inklinationswinkel numerisch berechnet werden. Die Hysteresekurven in reduzierten Koordinaten ergeben sich als  $\cos \phi(h)$  und sind in Abbildung 2.6a dargestellt. Am prägnantesten sind die  $0^\circ$ -Hysterese, bei der keine Rotation der Magnetisierung aus der Partikelachse stattfindet und die Magnetisierung bei  $h = \pm 1$  irreversibel umklappt, sowie die  $90^\circ$ -Kurve, die keine hysteretische Aufspaltung und somit auch keine irreversible Ummagnetisierung aufweist. Bei allen anderen Winkeln  $0^\circ < \Theta_0 < 90^\circ$  rotiert die Magnetisierung nur innerhalb eines Hystereseastes reversibel, das heißt, dass die Magnetisierung bei einer Feldumkehr auf derselben Kurve zurück läuft. Die irreversible Magnetisierungs-

umkehr tritt als Unstetigkeit bei der klar definierten Nukleationsfeldstärke  $h_N$  auf, bei der die Energiedichte einen Sattelpunkt aufweist, das heißt wenn  $d\varepsilon/d\phi(h_N) = 0$  und  $d^2\varepsilon/d\phi^2(h_N) = 0$  gilt. Daraus lässt sich eine analytische Lösung für das Nukleationsfeld, sowie für den Wert der Magnetisierung  $\cos\phi(h_N)$  bestimmen [70]

$$h_N = \pm \frac{\sqrt{1 - \tan^{\frac{2}{3}}\Theta_0 + \tan^{\frac{4}{3}}\Theta_0}}{1 + \tan^{\frac{2}{3}}\Theta_0}, \quad (2.22)$$

$$\cos\phi(h_N) = \sqrt{\frac{4h_N^2 - 1}{3h_N^2}}. \quad (2.23)$$

Bei experimentellen Magnetisierungsmessungen hat sich zur Charakterisierung des hysteretischen Verhaltens die einfach messbare Koerzitivfeldstärke oder Koerzitivität  $H_c$  etabliert. Diese ist definiert als die Feldstärke bei der  $m_{\parallel}$  verschwindet.

In Abhängigkeit des Winkels  $\Theta_0$  gilt für die reduzierte Koerzitivität  $h_c = H_c/h$  [71]

$$h_c = h_N, \quad \text{für } \Theta_0 \in [0^\circ, 45^\circ[ \quad (2.24)$$

$$h_c = \frac{1}{2} \sin(2\Theta_0), \quad \text{für } \Theta_0 \in [45^\circ, 90^\circ]. \quad (2.25)$$

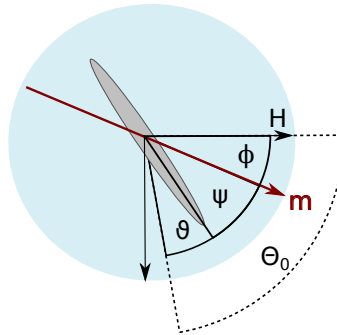
Eine weitere Kenngröße bei der experimentellen Charakterisierung ferromagnetischer Partikel ist die Remanenz  $m_R$ . Diese ist definiert bei  $h = 0$ , das heißt die Magnetisierungsrichtung stimmt mit der unter einem Inklinationswinkel  $\Theta_0$  fixierten Partikelachse überein:

$$m_R/m_s = \cos\phi(h = 0) = \cos\Theta_0. \quad (2.26)$$

Der orientierungsabhängige theoretische Verlauf der normierten Nukleationsfeldstärke, der Koerzitivität und der Magnetisierungsremanenz eines Stoner-Wohlfahrt-Partikels sind in Abbildung 2.6b gezeigt. In Abschnitt 2.2.1 folgt ein Vergleich mit experimentellen Messungen an Nickelanostäben.

### 2.1.2.1 Erweiterung des Stoner-Wohlfahrt-Modells um die lokale Partikelrotation (eSW)

Das SW-Modell geht von einer festen Verankerung des Partikels in der umgebenden Matrix aus. In Hydrogelen ist diese Bedingung nicht automatisch gegeben, sondern hängt von der Steifigkeit des Polymernetzwerkes ab. In einer mechanisch weichen Matrix kommt es nicht nur zu einer Auslenkung der Magnetisierung aus der leichten Achse aufgrund der endlichen Anisotropie, sondern auch zu einer Rotation des gesamten Partikels um den Winkel  $\vartheta$ , wie in Abbildung 2.7 skizziert. Das SW-Modell kann um diesen



**Abb. 2.7:** Winkelbezeichnung im erweiterten Stoner-Wohlfarth-Modell (eSW). Das magnetische Moment  $m$  dreht um den Winkel  $\psi$  aus der Partikelachse. Zusätzlich rotiert der Partikel in der weichen Matrix um den Winkel  $\vartheta$ .

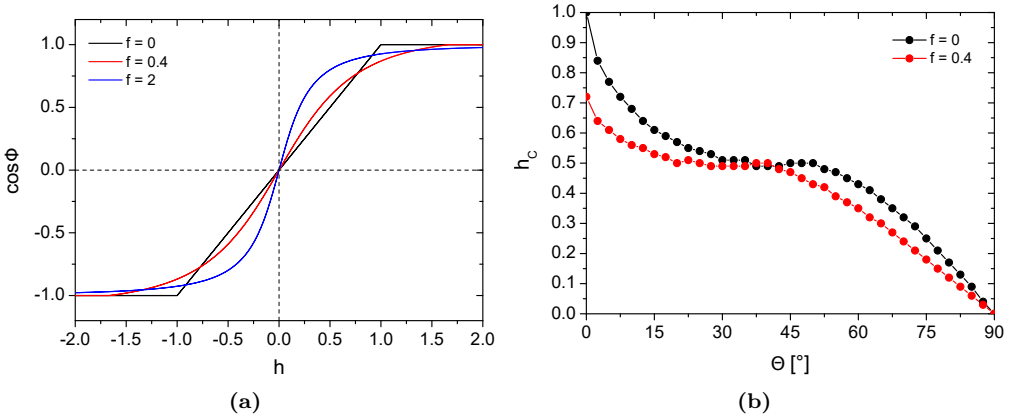
Effekt erweitert werden, wenn neben der Formanisotropie- und der Zeeman-Energie ein zusätzlicher Term im Energiefunktional aufgenommen wird, der die elastische Verformungsenergie der Matrix durch einen Zylinder beschreibt [26]. Nach Chippada et al. [72] kann die elastische Energie für Matrices mit Poisson-Zahl  $\nu = 0,5$  als

$$E_m = \frac{1}{2} K_v G \vartheta^2 \quad (2.27)$$

genähert werden. Der Geometriefaktor  $K_v$  hängt vom Aspektverhältnis des Zylinders ab und wird bei der Analyse der Partikel-Matrix-Wechselwirkungen bei dynamischen optischen Messungen in Abschnitt 2.4.1 wieder eine wichtige Rolle spielen.

Neben den bekannten Termen des SW-Modells aus Gleichung 2.19 enthält die reduzierte Energiedichte im eSW-Modell,

$$\varepsilon(h) = \frac{1}{2} \sin^2(\Theta_0 - \phi(h) - fh \sin \phi(h)) - h \cos \phi(h) + \frac{1}{2} fh^2 \sin^2 \phi(h), \quad (2.28)$$



**Abb. 2.8:** Nach dem eSW-Modell berechnete (a) Magnetisierungskurven bei  $\Theta_0 = 90^\circ$  für verschiedene Werte des Gelfaktors  $f \propto 1/G$  und (b) reduzierte Koerzitivität  $h_c$  (beide aus [26]).

Terme die vom Schermodul und dem Geometriefaktor  $K_v$  abhängen und im sogenannten Gelfaktor

$$f = \frac{\mu_0 M_s H_k}{K_v G} = c \cdot \frac{1}{G} \quad (2.29)$$

zusammengefasst sind. Im letzten Schritt wurden alle für eine Partikelcharge charakteristischen Parameter in der Konstanten  $c$  zusammengefasst. Das klassische SW-Modell ergibt sich stringent als Spezialfall für  $f = 0$ . Mit steigendem Gelfaktor wird die Matrix zunehmend weicher und die lokale Partikelrotation größer.

Die Magnetisierungskurven für  $\Theta_0 = 90^\circ$  im eSW-Modell sind für verschiedene Werte des Gelfaktors in Abbildung 2.8a dargestellt [26]. Die Anfangsuszeptibilität  $\chi_0 = \frac{d \cos \phi}{dh}(h = 0)$ , nimmt mit steigendem  $f$  bzw. sinkendem Schermodul zu. Diesen Effekt konnten Bender et al. [34, 35] nutzen, um den Schermodul der Matrix zu bestimmen. Durch einen Vergleich mit makrorheologischen Daten konnte das eSW-Modell dadurch indirekt verifiziert werden. Die theoretisch berechnete reduzierte Koerzitivität  $h_c$  ist in Abbildung 2.8b gezeigt [26]. Unabhängig vom initialen Inklinationwinkel  $\Theta_0$  zeigt sich, dass die Koerzitivität durch eine Partikelrotation in Feldrichtung erniedrigt wird. Das eSW-Modell liefert die Grundlage für die Modellierung der magnetischen Eigenschaften von Nanostäben in weichelastischen Hydrogelen. In Kapitel 5 wird es um die Deformation des Kompositkörpers als zusätzlichen Freiheitsgrad erweitert.

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit, das magnetische Drehmoment eine zentrale Größe darstellt, ist es hilfreich von der Energiedarstellung des eSW-Funktional in die äquivalente Drehmomentform zu wechseln:

$$T_a = \left| \frac{dE_a}{d\psi} \right| = 2K_a V \sin \psi \cos \psi, \quad (2.30)$$

$$T_Z = \left| \frac{dE_z}{d\phi} \right| = m\mu_0 H \sin \phi, \quad (2.31)$$

$$T_m = \left| \frac{dE_m}{d\vartheta} \right| = K_v G \vartheta. \quad (2.32)$$

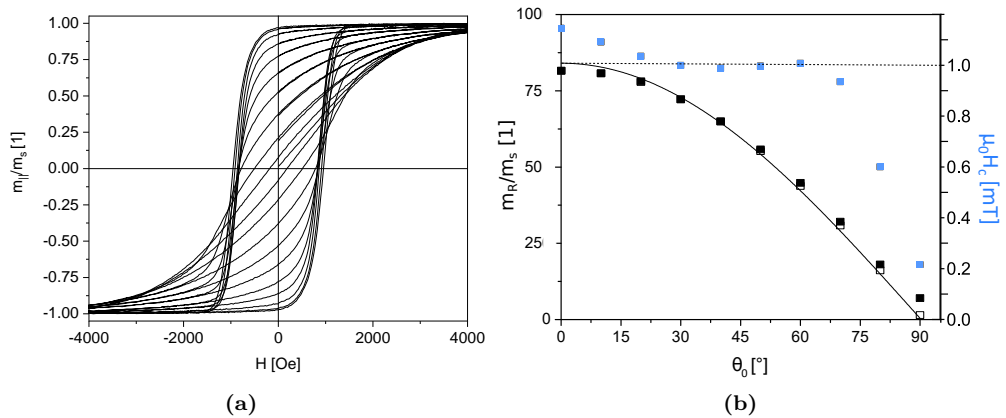
Im Gleichgewicht gilt für das Anisotropiedrehmoment  $T_a$ , das feldinduzierte Zeeman-Drehmoment  $T_Z$  und das rückstellende elastische Drehmoment der Matrix  $T_m$

$$T_a = T_Z = T_m, \quad (2.33)$$

woraus zusammen mit der konstanten Winkelsumme

$$\vartheta + \psi + \phi = \Theta_0 \quad (2.34)$$

das Drehmoment pro Partikel als Funktion des externen Feldes berechnet werden kann.



**Abb. 2.9:** (a) Gemessener Verlauf von  $m_{||}/m_s$  für verschiedene Inklinationswinkel  $\Theta_0$  mit Neukurven. Für  $\Theta_0 < 80^\circ$  stimmen beide Kurven überein. (b) Gemessene Remanenz  $m_R/m_s$  der Neukurven (schwarz, offen) und der nicht-gesättigten Hysteresekurven (schwarz) sowie Koerzitivfeldstärke  $H_c$  (blau) als Funktion des Inklinationswinkels (beide aus [27]).

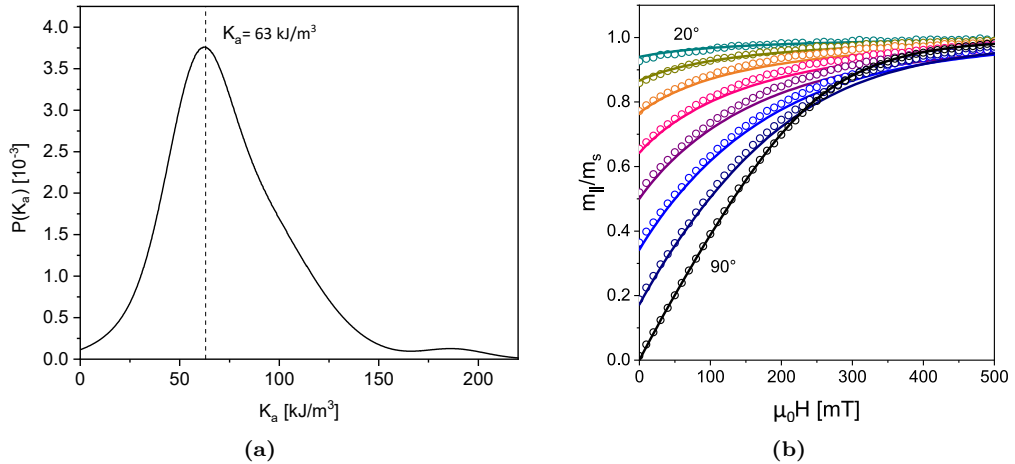
## 2.2 Nickelnanostäbe im Stoner-Wohlfahrt-Modell

Die magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe wurden in den letzten Jahren in einer Reihe von Publikationen intensiv untersucht [25, 33, 34, 35, 73, 74]. In manchen Aspekten zeigte sich dabei eine gute quantitative Übereinstimmung mit dem SW-Modell, in anderen nur eine qualitative Kongruenz zwischen Experiment und Theorie. Mit dem Ziel, das eSW-Modell auch quantitativ zur Modellierung der magnetoaktori-schen Deformation einzusetzen, werden im folgenden Kapitel die notwendigen Modifi-kationen vorgestellt.

### 2.2.1 Orientierungsabhängige Magnetisierungsmessungen

Die orientierungsabhängige Magnetisierung von Nickelnanostäben für verschiedene Inklinationswinkel wurde u. a. in [25, 33, 74] mittels Vibrating-Sample-Magnetometrie (VSM) gemessen. Stellvertretend wird zur folgenden Diskussion die von Schopp-hoven gemessene Hysteresenschar eines uniaxial ausgerichteten Nanostabensembles in einer mechanisch starren Matrix herangezogen, die in Abbildung 2.9a gezeigt ist. Dabei wurde die Magnetisierung sowohl als Neukurve nach vorheriger Sättigung in Texturrichtung, als auch in einem vollständigen Hysteresedurchlauf gemessen [27, 74]. Für  $\Theta_0 < 80^\circ$  stimmen die Neukurven mit den Magnetisierungskurven überein. Der größte Unterschied tritt bei  $\Theta_0 = 90^\circ$  auf, wo die Neukurve keine hysteretische Auf-spaltung zeigt. Im Nukleationsbereich fällt im Gegensatz zum unstetigen Sprung der Magnetisierung beim SW-Modell in Abbildung 2.6a, der kontinuierliche Übergang





**Abb. 2.10:** (a) Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  berechnet aus  $90^\circ$ -Neukurve [27]. (b) Magnetisierungsneukurven im 1. Quadranten und Anpassung unter Verwendung der Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  aus (a) [27, 75].

aller Kurven ins Auge. Das deutet darauf hin, dass nicht alle Nanostäbe beim gleichen Nukleationsfeld  $H_N$  ummagnetisieren, sondern eine Verteilung vorliegt. Die aus den Hysteresen extrahierten Werte für  $\mu_0 H_c$  und  $m_R/m_s$  sind in Abbildung 2.9b gezeigt [27]. Der Verlauf der Remanenz stimmt im Fall der Neukurven (offene schwarze Symbole) gut mit der Vorhersage des SW-Modells  $m_R/m_s = \cos \Theta_0$  überein (schwarze Linie). Lediglich die im SW-Modell theoretisch erwartete  $0^\circ$ -Remanenz  $m_R/m_s = 1$  liegt leicht oberhalb, die bei  $\Theta_0 > 70^\circ$  leicht unterhalb der Messwerte. Schopphoven konnte zeigen, dass sich  $m_{\parallel}/m_s(H)$  im reversiblen Bereich (1. Quadrant der Hysteresenscharen) gut anpassen lässt, wenn statt der einzelnen Anisotropiekonstanten  $K_a$  des SW-Modells die Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  verwendet wird, die in Abbildung 2.10a gezeigt ist. Diese wurde in [27] phänomenologisch durch Anpassung der  $\Theta_0 = 90^\circ$ -Neukurve mit einer gewichteten Superposition der linearen SW-Kurven mit Steigungen  $\chi/M_s = M_s/(2K_a)$  bestimmt. Die mit dieser Verteilungsfunktion berechneten Magnetisierungskurven sind für Inklinationswinkel  $20^\circ < \Theta_0 < 90^\circ$  in Abbildung 2.10b dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Als Spezialfall konnte Schopphoven zeigen, dass sich die Anpassung für  $\Theta_0 \leq 70^\circ$  auch mit einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante  $K_a = 63 \text{ kJ/m}^3$  durchführen lässt, die den Modus der Häufigkeitsverteilung  $P(K_a)$  darstellt, und in Abbildung 2.10a gestrichelt eingezeichnet ist. Verglichen mit der theoretisch erwarteten Anisotropiekonstante nach Gleichung 2.14,  $K_{\text{theo}} \simeq 75 \text{ kJ/m}^3$ , ist dieser effektive Wert ca. 15% niedriger.

Die Koerzitivfeldstärken (blau) in Abbildung 2.9b weisen sowohl qualitativ als auch

quantitativ signifikante Abweichungen zum SW-Modell auf (siehe Abbildung 2.6b). Dort sinken die Werte direkt steil bis zu einem Plateau bei  $\Theta_0 = 45^\circ$  und fallen danach weiter auf Null. In den Messdaten findet sich nur ein sehr leichter Abfall, der schon bei  $30^\circ < \Theta_0 < 60^\circ$  zu einem breiten Plateau abflacht. Auch quantitativ liegen die gemessenen Koerzivitaten deutlich unterhalb der Erwartungen des SW-Modells. Mögliche Ursachen und Konsequenzen für den Einsatz der Partikel als magnetoaktive Kompositkomponente werden im nächsten Abschnitt nach der Einführung der Switching-Field-Distribution diskutiert, die eine detailliertere Analyse der Nukleationsfeldstarken ermöglicht.

## 2.2.2 Irreversible Magnetisierungsumkehr

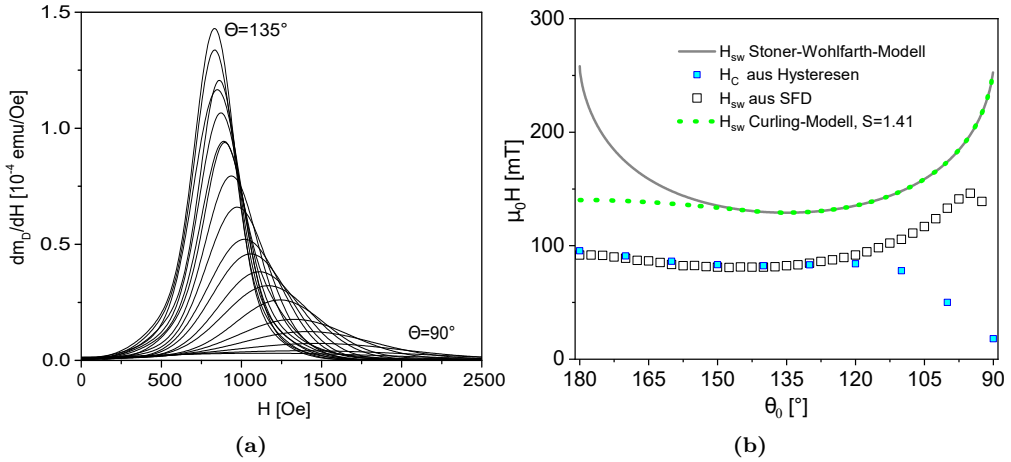
Im SW-Modell springt die Magnetisierung bei der Nukleationsfeldstarke  $H_N$  un stetig zwischen den Hysteresenasten, siehe Abbildung 2.6a. Im Gegensatz dazu sind die experimentell gemessenen Hysteresen eines Ensembles von Nickelnanostäben in Abbildung 2.9a im Bereich der Nukleationsfeldstarke abgerundet und zeigen einen stetigen Übergang zwischen den Ästen. Das legt die Vermutung nahe, dass eine Verteilung der Nukleationsfeldstarken vorliegt. Diese Switching-Field-Distribution (SFD) kann für  $\Theta_0 = 0^\circ$  direkt aus dem Hysteresenast berechnet werden [76]

$$P(h) = \left| \frac{1}{2} \frac{d \cos \phi}{dh} \right|. \quad (2.35)$$

Die Einschränkung auf  $0^\circ$  ist notwendig, da das Umklappen der Magnetisierung in allen anderen Fällen von einer reversiblen Rotation der Magnetisierung begleitet wird. Um die Winkelabhängigkeit des Umklappfeldes zu bestimmen, kann auf die Entmagnetisierungsremanenz  $m_d$  zurückgegriffen werden. Sie wird gemessen, indem schrittweise aus dem gesättigten Zustand ein Gegenfeld angelegt und anschließend im Nullfeld die Remanenz aufgezeichnet wird. Da die Messung feldfrei erfolgt, ist die auf diese Weise gewonnene  $m_d(h)$ -Kurve frei von reversiblen Magnetisierungsanderungen [27]. Die Verteilungsfunktion der Umklappfeldstärken des Partikelensembles ergibt sich zu

$$P(h) = \frac{dm_d}{dh}. \quad (2.36)$$

Von Schopphoven wurden die in Abbildung 2.11a gezeigten SFD für alle Inklinationswinkel  $180^\circ < \Theta_0 < 90^\circ$  gemessen [74]. Die Maxima der SFDs verschieben sich mit sinkendem Inklinationswinkel zu höheren Feldstärken, das heißt, je näher der Inklinationswinkel an  $90^\circ$  liegt, desto mehr Energie muss aufgebracht werden um die Magnetisierung der Partikel irreversibel umzuklappen. Die Lage der Maxima korre-

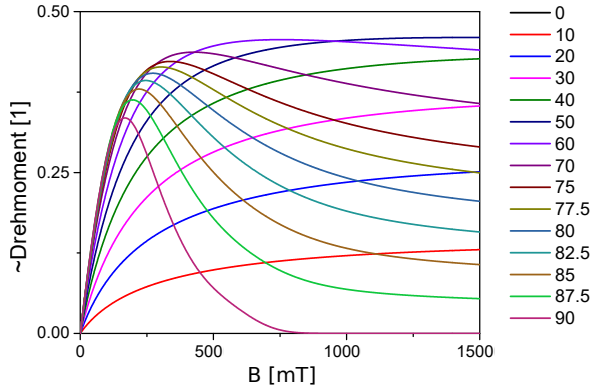


**Abb. 2.11:** (a) SFD für  $135^\circ < \Theta < 90^\circ$ : Mit sinkendem Inklinationswinkel steigt die Lage des Maximums zu höheren Feldwerten (aus [74]). (b) Mittlere Umklappfeldstärken  $H_{sw}$  als Funktion des Inklinationswinkels im SW-Modell (Linie) und aus der SFD eines Nanostabensembles (Quadrate) zusammen mit der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  und dem Verlauf im Curling-Modell (Daten aus [27]).

spondiert mit der Feldstärke  $H_{sw}$  bei der 50 % der Partikel irreversibel ummagnetisiert sind. Diese ist für alle Inklinationswinkel zusammen mit der gemessenen Koerzitivfeldstärke aus Magnetisierungsmessungen und den theoretisch erwarteten Werten nach dem SW-Modell in Abbildung 2.11b visualisiert [27]. Im Gegensatz zum symmetrischen Verlauf im SW-Modell, weisen die über die SFD bestimmten  $H_{sw}$  eine deutliche Asymmetrie auf und liegen quantitativ unterhalb der Nukleationsfelder im SW-Modell. Schopphoven konnte zeigen, dass der qualitative Verlauf der Umklappfeldstärken wiedergegeben wird, wenn die im SW-Modell angenommene kohärente Rotation, bei der alle atomaren magnetischen Momente parallel aus der leichten Achse rotieren, durch den nicht-kohärenten Curling-Modus ersetzt wird [27]. Hierbei geht die homogene Magnetisierung des Nanopartikels in eine Vortexstruktur über, wobei die Magnetisierung der Vortizes stets parallel zur Oberfläche verläuft, um die Entmagnetisierungsenergie zu minimieren. Dieser Ummagnetisierungsprozess ist bei zylindrischen Partikeln oberhalb eines kritischen Durchmessers von 24,6 nm energetisch günstiger als die kohärente Ummagnetisierung [27, 57]. Der theoretische Verlauf der Umklappfeldstärken im Curling-Modell [71] ist in Abbildung 2.11b grün gestrichelt eingezeichnet und zeigt eine qualitativ gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der Messwerte. Quantitativ liegt die Berechnung jedoch deutlich oberhalb der Messwerte. Außerdem entspricht der reduzierte Durchmesser  $S = 1,41$  einem realen Durchmesser von ca. 35 nm und ist damit deutlich größer als der Durchmesser der Nanostäbe von ca. 20 nm. Daher wurde von Schopphoven und Bender geschlussfolgert, dass der delokalisierte Curling-Modus die

experimentellen Daten nicht ursächlich erklären kann [26, 27]. Als alternative Erklärung werden stattdessen lokalisierte Ummagnetisierungsmodelle diskutiert. Dabei wird zuerst ein kleines Teilvolumen unter Bildung einer Domänenwand ummagnetisiert, die den Bereich vom homogen magnetisierten Restvolumen abtrennt. Mit steigender externer Feldstärke verschiebt sich die Wand, bis die Magnetisierung des kompletten Partikels umgeklappt ist. Die Domänenwand kann dabei sowohl eine Vortexstruktur (lokalisierter Curling-Modus) einnehmen oder transversal orientiert sein (TDW). Ivanov et al. [77] konnten mit mikromagnetischen Simulationen von Nickel-Zylindern zeigen, dass der Ummagnetisierungsmodus vom Inklinationwinkel abhängt. Unterhalb eines kritischen Durchmessers von 30 nm und bei hohen Inklinationswinkeln ist der TDW-Modus gegenüber dem lokalisierten Curling-Modus energetisch favorisiert. Bei Inklinationswinkeln knapp oberhalb von  $90^\circ$  hingegen erfolgt die Ummagnetisierung quasi-kohärent, womit Schopphoven die qualitative Übereinstimmung mit dem SW-Modell in diesem Winkelbereich in Abbildung 2.11b begründet. Quantitativ lässt sich die Reduktion der Umklappfeldstärken bei  $180^\circ$  mit dem Braun-Modell abschätzen [78]. Unter Berücksichtigung thermischer Anregung wird in [27] eine Reduktion um 34 % im Vergleich zur delokalisierten kohärenten Magnetisierungsumkehr des SW-Modells berechnet, womit Schopphoven die quantitativen Unterschiede zum SW-Modell begründet.

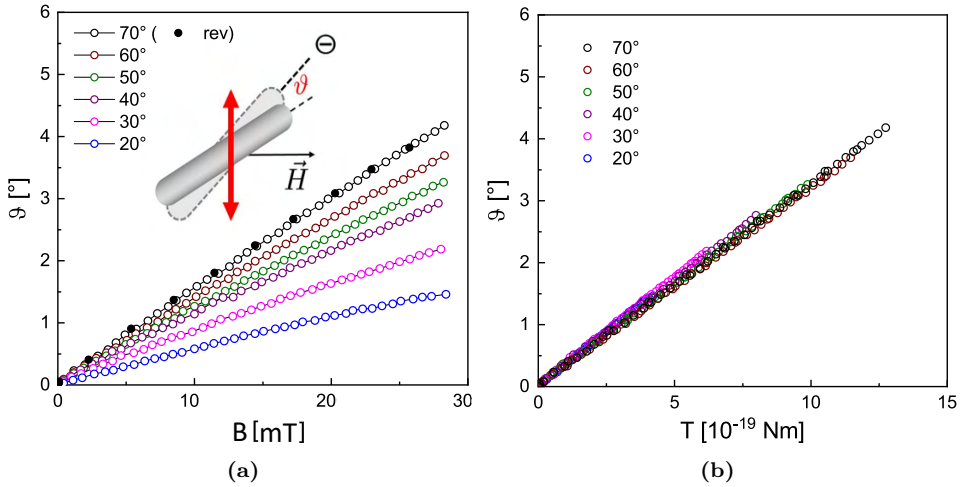
## 2.2.3 Magnetische Anisotropie und Drehmomentdichte



**Abb. 2.12:** Normiertes mit  $P(K_a)$  nach Gleichung 2.33 berechnetes Drehmoment im SW-Modell als Funktion der Flussdichte für verschiedene Inklinationenwinkel  $\Theta_0$  [27]. Die Berechnung deckt sich mit Vektor-VSM-Messungen mit denen die Senkrechtkomponente des magnetischen Momentes  $m_{\perp} \propto T_Z$  gemessen wurde.

Insgesamt weisen die gemessenen Koerzivitäten bzw. Umklappfeldstärken darauf hin, dass die Nanostäbe nicht kohärent delokalisiert ummagnetisieren, wie im SW-Modell angenommen, sondern dass die Magnetisierung unter lokaler Bildung transversaler Domänenwände an den Stabenden umklappt [27]. Diese lokale Inkohärenz hat Konsequenzen für das Drehmoment, das proportional zur Senkrechtkomponente des magnetischen Moments ist:  $T_Z = |\mathbf{m} \times \mathbf{B}| = mB \sin \phi = m_{\perp} B$ . Nur im Fall kohärenter Ummagnetisierung kann es korrekt aus dem Gesamtmoment  $|\mathbf{m}| = \sqrt{m_{\parallel}^2 + m_{\perp}^2}$  berechnet werden. In der Arbeit von Schopphoven [27] wurde daher eigens die Senkrechtkomponente  $m_{\perp}$  eines uniaxialen Nanostabensembles in einer mechanisch starren Matrix mittels Vektor-VSM gemessen. In der Tat zeigten sich dabei Abweichungen von der kohärenten Rotation für  $\Theta_0 > 70^\circ$ , die jedoch mit Hilfe der Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  in Abbildung 2.10a erklärt werden konnten. Das mit  $P(K_a)$  aus dem Drehmomentgleichgewicht  $T_Z = T_a$  berechnete Drehmoment pro Partikel in Abbildung 2.12 deckt sich mit dem gemessenen Drehmoment aus Vektor-VSM-Messungen [27]. Wie schon bei der Modellierung der Parallelkomponente der Magnetisierung in Kapitel 2.2.1 zeigte sich als Spezialfall, dass für Inklinationenwinkel  $\Theta_0 < 70^\circ$  die Verwendung einer einzelnen effektiven Anisotropiekonstante  $K_a \simeq 63 \text{ kJ/m}^3$  zu vergleichbaren Ergebnissen führt.

Allgemein zeigen die berechneten Drehmomente in Abbildung 2.12 eine spezielle Charakteristik der endlichen Anisotropie der Partikel: Es gibt ein Maximum, das sich mit sinkendem Inklinationenwinkel zu höheren Feldstärken und höheren Absolutwerten ver-



**Abb. 2.13:** (a) Rotationswinkel von Nanostäben in einem mechanisch weichen Hydrogel als Funktion des externen Feldes für verschiedene  $\Theta_0$ . (b) Die Daten aus (a) fallen nach einer Reskalierung der  $x$ -Achse mit dem berechneten Drehmoment des eSW-Modells auf einer Masterkurve zusammen (beide aus [27]).

schiebt. Sein Erscheinen ist auf den Verlauf des Anisotropiedrehmoments  $T_a$  zurückzuführen, das ebenfalls ein Maximum aufweist, wenn die Magnetisierung um  $\psi = 45^\circ$  aus der Stabachse dreht. Konsequenterweise zeigen die Kurven einen lediglich monoton ansteigenden Verlauf ohne Extremstelle, wenn  $\Theta_0 < 45^\circ$  ist.

Neben der quantitativen Modellierung des Drehmoments in einer mechanisch starren Matrix (SW), wurden von Schopphoven auch optische Messungen des lokalen Rotationswinkels  $\vartheta$  der Nanostäbe in einer mechanisch weichen Matrix (eSW) durchgeführt, die auf der orientierungsabhängigen Extinktion von polarisiertem Licht beruhen [27]. Dieser elastische Rotationswinkel  $\vartheta$  ist in Abbildung 2.13a für verschiedene Inklinationswinkel  $< 70^\circ$  als Funktion der externen Flussdichte gezeigt [27]. Nach einer Reskalierung der  $x$ -Achse auf das aus dem Drehmomentgleichgewicht  $T_Z = T_a = T_m$  mit  $K_a = 63 \text{ kJ/m}^3$  berechnete Drehmoment fallen alle Messkurven in Abbildung 2.13b auf eine Masterkurve. Durch einen Vergleich mit dem makrorheologisch bestimmten Schermodul, wurde von Schopphoven geschlossen, dass das Drehmoment im eSW-Modell für  $\Theta_0 < 70^\circ$  mit einem Effektivwert für  $K_a$  quantitativ korrekt berechnet wird.

Für die quantitative Modellierung der Deformation der in dieser Arbeit untersuchten Nanostab-Komposite ist die Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  von zentraler Bedeutung. Da die Daten von Schopphoven darauf hin deuten, dass sie eine hinreichende Universalität aufweist, wird sie im experimentellen Teil ohne weitere Validierung einge-

setzt. Die grundsätzlich notwendigen Modifikationen des SW-Modells für die Modellierung der magnetischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe sind damit bekannt. Bevor das Kapitel endet, werden im folgenden Abschnitt noch dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln diskutiert. Diese fließen zwar nicht in die Modellbildung der Deformation ein, können aber einerseits zur Clusterbildung ferromagnetischer Teilchen führen, andererseits statische Entmagnetisierungsfelder erzeugen, wenn die Partikel in den Kompositen fixiert sind.

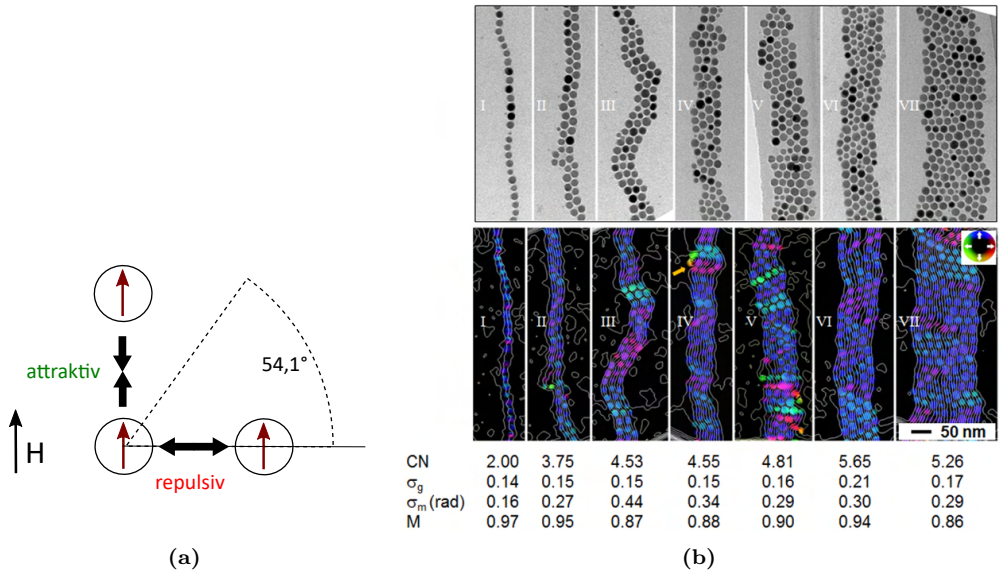
## 2.2.4 Dipolare Wechselwirkungen

Dipolare Wechselwirkungen zwischen magnetischen Partikeln hängen in erster Linie von ihrem Abstand und ihrem magnetischen Moment ab. Im einfachsten Fall zweier sphärischer Partikel im Abstand  $|\mathbf{r}_{12}| = \langle d \rangle$  beträgt die Streufeldstärke des jeweils anderen Partikels [79]

$$\mathbf{H}_i = \frac{1}{4\pi} \frac{3\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{12}}{\langle d \rangle^5} \mathbf{r}_{12} - \frac{\mathbf{m}_i}{\langle d \rangle^3}. \quad (2.37)$$

Durch dieses inhomogene Feld wirkt auf den zweiten Partikel  $\mathbf{m}_2$  sowohl eine Kraft  $\mathbf{F}_{12} = -\mathbf{m}_2 \nabla \mathbf{H}_1$ , als auch ein Drehmoment  $\mathbf{T}_2 = \mu_0 \mathbf{m}_2 \times \mathbf{H}_1$ . Sind die magnetischen Momente parallel ausgerichtet, beispielsweise durch ein hinreichend starkes externes vertikales Feld, weist die Kraft bei einem Winkel von  $\alpha = 54,1^\circ$  zwischen den Momenten einen Vorzeichenwechsel auf, wie in Abbildung 2.14a skizziert. Sind die Partikel frei beweglich führt die attraktive Kraft zu einer linearen Kettenbildung mit ferromagnetischer Ordnung, das heißt mit parallelen magnetischen Momenten innerhalb der Kette. Das gilt auch für zylindrische Partikel mit einem Aspektverhältnis  $> 1,26$  [80].

Ohne externes Feld dominieren die dipolaren Wechselwirkungen, was zu einer selbstorganisierten Clusterbildung der Nanopartikel führt, durch die das Streufeld minimiert wird. Die exakte Konstellation dieser Aggregate wird durch einen Gleichgewichtsprozess zwischen magnetischen Kräften, ihrer Größe und ihrer Konzentration bestimmt. Varón et al. [82] erzeugten 1- und 2-dimensionale Cluster aus sphärischen Kobaltpartikeln, indem das Kolloid auf ein Karbonnetz getropft und das Lösungsmittel vollständig verdunstet wurde. Anschließend wurde die Orientierung der magnetischen Flussdichte in der Ebene der Partikelstrukturen im Transmissionselektronenmikroskop mittels off-axis-Elektronen-Holografie analysiert [81]. Abbildung 2.14b zeigt oben die Cluster und unten die Orientierung ihrer magnetischen Momente nach der Sättigung in Richtung der längsten Ausdehnung. Die linearen Ketten (b I) wiesen wie nach der Herstellung eine fast perfekte ferromagnetische Ordnung mit Remanenz  $M_R = \sum_i M_i / M_{\text{ges}} = 0,97$  auf. Mehrreihige Strukturen (II-VII) hingegen zeigten eine teilweise bis auf  $M_R = 0,86$  verringerte Remanenz (b VII). Die Autoren konnten zeigen, dass mehrreihige Cluster entweder durch eine antiferromagnetische Ordnung benachbarter Ketten oder durch die



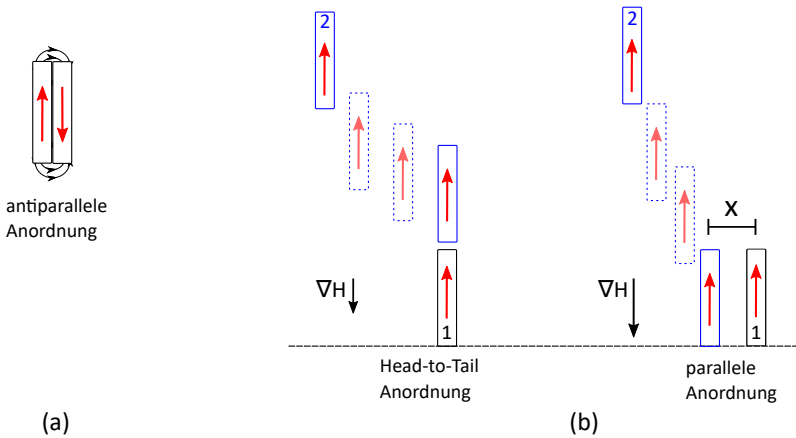
**Abb. 2.14:** (a) Repulsive oder attraktive Kraftwirkung zwischen vertikal orientierten magnetischen Dipolen. Für Winkel  $> 54,1^\circ$  führt die attraktive Kraft zu einer linearen Kettenbildung. (b) TEM-Aufnahme (oben) und Orientierung (Skala oben rechts) der magnetischen Momente nach Sättigung in vertikaler Richtung (unten) der 1-8-reihigen selbstorganisierten Clustern sphärischer Kobaltnanopartikel: Anzahl nächste Nachbarn CN, geometrischer Ordnungsparameter  $\sigma_g$ , magnetischer Ordnungsparameter  $\sigma_m$  und remanente Magnetisierung  $M$  (aus [81]).

Rotation benachbarter Momente zu möglichst geschlossenen magnetischen Flusspfaden stabilisiert werden.

Der geometrische Ordnungsparameter  $\sigma_g$ , der mit der Packungsdichte korreliert und von der Größenverteilung der Partikel abhängt, ist bei den in Abbildung 2.14b gezeigten Clustern vergleichbar. Neben der experimentellen Studie, konnten Varón et al. Cluster simulieren, bei denen  $\sigma_g$  vergrößert wurde, bis die Partikel in einer quasi-amorphen Struktur ohne Nahordnung angeordnet waren, wodurch sich die Remanenz bis auf  $M_R = 0,7$  verringerte [81].

Dipolare Wechselwirkungen führen auch bei zylindrischen Partikeln wie den Nickelnanostäben zu Clusterbildung. Ohne externes Magnetfeld führt die attraktive Wechselwirkung zwischen zwei Nanostäben zur Bildung eines antiparallelen Dimers [80, 83], wodurch das Streufeld minimiert wird, siehe Abbildung 2.15a. Das magnetische Moment eines solchen antiparallelen Agglomerats ist im Grundzustand verschwindend gering, wodurch eine magnetische Manipulation unmöglich wird. Diese ungünstige Situation wird in Anwesenheit eines externen Feldes durch die Drehung der Partikel in Feldrichtung verhindert, wodurch die „Head-to-Tail“-Konfiguration energetisch favorisiert ist

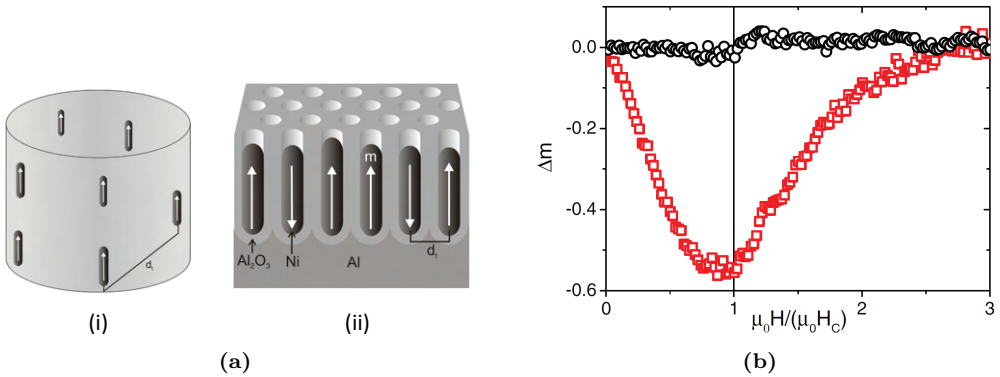




**Abb. 2.15:** (a) Antiparallele Agglomeration zweier Nanostäbe zur Minimierung der Streufeldenergie. (b) Zwei potentielle Landeszenarios eines nach unten driftenden Nanostabes (blau, 2) in der Nähe eines fixierten Nanostabes (schwarz, 1). In Abhängigkeit der Stärke des Gradientenfeldes ist sowohl die Head-to-Tail-Anordnung als auch eine parallele Anordnung möglich.

und die parallele Anordnung durch eine repulsive Kraftwirkung verhindert wird, siehe Abbildung 2.15b links. Gu et al. [84] konnten mit einzelnen Nickel-Mikrostäben zeigen, dass je nach Stärke des externen Gradientenfeldes dennoch eine parallele Anordnung möglich ist. Beide Situationen sind in Abbildung 2.15b skizziert. Der Pol eines Mikrostabes, der an der Grenzfläche fixiert ist (schwarz) übt auf einen ankommenden Stab (blau) eine attraktive Kraft aus, die der Gradientenkraft superponiert ist. Je nach Verhältnis dieser Kräfte unterscheiden sich die Trajektorien des nach unten driftenden Mikrostabes, was in einer Head-to-Tail-Anordnung (links) oder einer parallelen Anordnung (rechts) im Abstand  $x$  mündet. Bei der magnetophoretischen Abscheidung der Gelatine-Nanostab-Komposite wird dieser Grundgedanke auf Milliarden von Einzelstäben übertragen, die im Detail in nicht überschaubaren Wechselwirkungen zueinander stehen. Welche Rolle dipolare Wechselwirkungen hier spielen ist ein Punkt, der im zweiten Teil dieser Arbeit untersucht wird.

Im Gegensatz zu den 1- bzw. quasi 2-dimensionalen Strukturen aus sphärischen Partikeln in Abbildung 2.14b muss bei nicht-sphärischen Partikeln die Formanisotropieenergie aufgebracht werden, um die Magnetisierung aus der leichten Achse zu drehen. Je nach Anordnung der Partikel kann auch eine irreversible Ummagnetisierung energetisch günstiger sein, wie das Beispiel einer 2-dimensionalen Monolage von Nickelnanostäben zeigt, deren Magnetisierung wie in Abbildung 2.16a(ii) senkrecht zur Schicht orientiert ist. Nielsch et al. [65, 85] konnten mittels magnetischer Kraftmikroskopie nachweisen, dass die magnetischen Momente entweder „up“ oder „down“ orientiert sind, ohne signi-



**Abb. 2.16:** (a) (i) Uniaxial orientiertes Nanostabensemble fixiert in einer mechanisch starren Matrix,  $d_t \simeq 900 \text{ nm}$ ,  $\varphi_{\text{vol}} \simeq 5 \cdot 10^{-4}$ . (ii) Monolage uniaxial orientierter Nanostäbe mit Magnetisierung senkrecht zur Ebene,  $d_t \simeq 38 \text{ nm}$ ,  $\varphi_{\text{vol}} \simeq 0,22$ . (b) Modifizierter Henkel-Plot des Körpers aus (a)(i) (schwarz) und eines Stapels der Monolagen aus (a)(ii) (rot) (beide aus [73]).

fikante Rotation aus der langen Stabachse. Bender et al. verglichen in [73] die dipolaren Wechselwirkungen innerhalb einer solchen Monolage mit denen innerhalb eines uniaxial orientierten Nickelnanostabensembles, das homogen in einem 3-dimensionalen Volumen fixiert ist<sup>4</sup>. Beide in Abbildung 2.16a skizzierten Proben unterschieden sich nicht nur in ihrer geometrischen Partikelanordnung, sondern auch in ihrem Volumenanteil, bzw. dem mittleren Teilchenabstand. In der Monolage (ii) beträgt er  $d_t \simeq 38 \text{ nm}$ . Bei der 3-dimensionalen Probe (i) kann er analog zum mittleren Abstand von Atomen in einem freien Gas mit Dichte  $N = \varphi_{\text{vol}}/V_{\text{Stab}}$  [86] zu  $\simeq 900 \text{ nm}$  abgeschätzt werden.

### 2.2.4.1 Nachweis dipolarer Wechselwirkungen

Zur Quantifizierung der dipolaren Wechselwirkungen wurde in [73] der sog. Henkel-Plot gewählt, der auf einem Vergleich der experimentell gemessenen Magnetisierung mit der eines einzelnen – und somit qua natura – wechselwirkungsfreien Stoner-Wohlfahrt-Partikels beruht. Stimmt die Magnetisierung eines Nanostabensembles mit der Vorhersage des SW-Modells überein, heißt das, jedes Teilchen agiert als Einzelteilchen und seine Magnetisierung wird nicht signifikant von interpartikulären Wechselwirkungen beeinflusst.

Konkret werden zur Henkel-Darstellung die isotherme Magnetisierungsremanenz („isothermal remanent magnetization“ – IRM) und die Entmagnetisierungsremanenz („direct current demagnetization“ – DCD) gemessen. Für eine IRM-Messung wird die Probe zunächst entmagnetisiert, indem ein magnetisches Wechselfeld mit abnehmender

<sup>4</sup> Diese Form von Nanostab-Probe wurde auch bei den Magnetisierungsmessungen in den ersten Teilen dieses Kapitels verwendet.

Amplitude angelegt wird. Im Anschluss wird die eigentliche Magnetisierungsremanenz  $m_m(H)$  gemessen, indem schrittweise ein Feld der Stärke  $H$  angelegt, wieder auf Null gefahren und die Remanenz erfasst wird. Bei der Entmagnetisierungsremanenz, aus der in Kapitel 2.2.2 bereits die SFD bestimmt wurde, wird im gesättigten Zustand gestartet, ein Gegenfeld  $-H$  angelegt und dann die Remanenz gemessen. Im Stoner-Wohlfahrt-Modell gilt für die normierten IRM- und DCD-Werte [87]

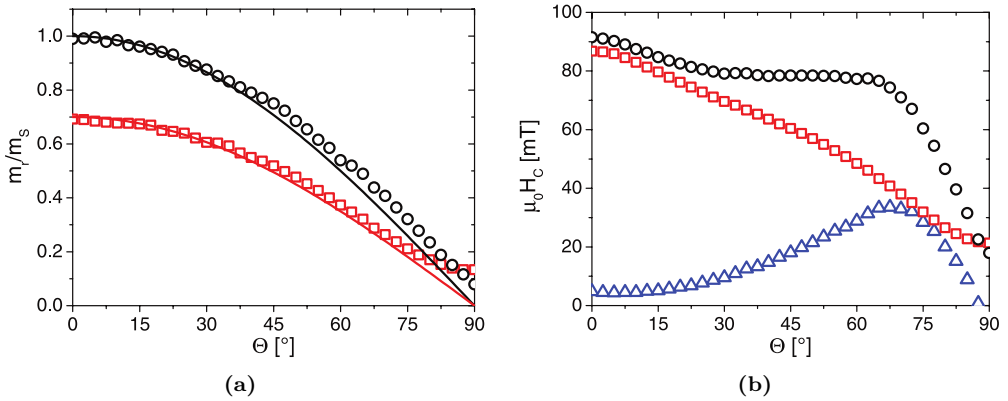
$$\frac{m_d(H)}{m_{r,\max}} = 1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,\max}}. \quad (2.38)$$

Im Umkehrschluss bedeutet das, ein Plot von  $m_d$  vs.  $m_m$  sollte einen linearen Verlauf mit Steigung  $-2$  aufweisen. Zur besseren Visualisierung von Abweichungen von dieser Linearität, wird häufig die Form

$$\Delta m = \frac{m_d(H)}{m_{r,\max}} - \left( 1 - 2 \frac{m_m(H)}{m_{r,\max}} \right) \quad (2.39)$$

gewählt, in der für ideale SW-Partikel  $\Delta m = 0$  gilt. Positive Abweichungen ( $\Delta m > 0$ ) werden als Resultat von Wechselwirkungen interpretiert, die die Magnetisierung begünstigen [88]. In makroskopischen Permanentmagneten, wäre das beispielsweise die Austauschwechselwirkung zwischen den Körnern [89]. Im Fall magnetischer Kompositmaterialien würden eine positive Abweichung darauf hindeuten, dass die magnetische Phase aus Multidomänenteilchen besteht. Negative Abweichungen ( $\Delta m < 0$ ) werden mit Effekten assoziiert, die der Magnetisierung entgegenwirken, wozu im Kontext dieses Kapitels vornehmlich dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln zählen [90, 91].

Die Henkel-Plots beider Proben aus Abbildung 2.16a sind in Abbildung 2.16b gezeigt [73]. In der homogen dispergierten Nanostabprobe (schwarz) gilt nahezu  $\Delta m = 0$ , woraus geschlossen wurde, dass dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bei Volumenanteilen  $\varphi_{\text{vol}} < 10^{-4}$  unterhalb der Nachweisgrenze liegen und es sich bei den Nickelnanostäben um Eindomänenteilchen handelt. Im Gegensatz dazu zeigt der Henkel-Plot der Monolage (rote Kurve) einen Dip mit einem Minimum von  $\Delta m \simeq -0,55$ , der die Wechselwirkung von dipolaren Feldern aufzeigt. Zusätzlich zum Henkel-Plot wurde in [73] für beide Proben die orientierungsabhängige Hysteresenschar gemessen und daraus Remanenz und Koerzitivität extrahiert. Die Hysteresen weisen im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Ensemble eine deutliche Scherung auf. Die normierten Remanenzen der Monolage (rot) in Abbildung 2.17a sind im Vergleich zum wechselwirkungsfreien Ensemble (schwarz) um einen konstanten Faktor von 0,7 verringert, was durch die irreversible Ummagnetisierung einzelner Nanostäbe verursacht

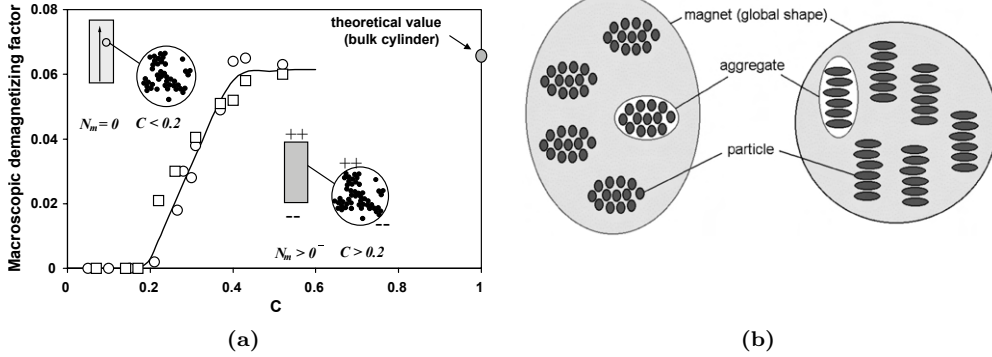


**Abb. 2.17:** (a) Normierte Remanenzen des homogenen 3-dimensionalen Nanostabensembles (schwarz) und der Monolage (rot) aus Abbildung 2.16a (b) Koerzitivfeldstärken beider Proben und Differenz (blau) (beide aus [73]).

wird. Bender et al. schlussfolgerten, dass die Magnetisierung bei ca. 15 % der Nanostäbe umgeklappt ist. Dieser Prozentsatz korrespondiert mit einem dipolaren Entmagnetisierungsfeld von ca. 75 mT, wie aus der SFD in Abbildung 2.11a berechnet werden kann. Die Koerzitivitäten in Abbildung 2.17b zeigten ebenfalls einen signifikant abweichenden Verlauf, der sich jedoch nicht durch einen einfachen Reskalierungsfaktor in Einklang mit den Koerzitivitäten des wechselwirkungsfreien Ensemble in Deckung bringen lässt. Aus dem Volumenanteil der Monolage von  $\varphi_{\text{vol}} = 0,22$  und dem Entmagnetisierungsfaktor einer senkrecht homogen magnetisierten dünnen Schicht (Aspektverhältnis  $n \rightarrow \infty$ ,  $D_K = 1$  [92]) kann ein effektives Entmagnetisierungsfeld nach Gleichung 2.15 von  $\simeq 140$  mT berechnet werden. Aus der SFD lässt sich ablesen, dass bei dieser Feldstärke alle Nanostäbe ummagnetisiert sein müssten, was im Widerspruch zu den Remanenzmessungen steht und zeigt, dass das reale Entmagnetisierungsfeld der Schicht nicht durch den effektiven Entmagnetisierungsfaktor wiedergegeben werden kann, wenn dipolare Wechselwirkungen auftreten. Dieser Punkt wird im nächsten Abschnitt wieder aufgegriffen.

#### 2.2.4.2 Dipolare Wechselwirkungen bei magnetischen Kompositen

Bei der linearen Verformung von Ferrogelen und Ferroelastomeren in einem homogenen Magnetfeld spielen dipolare Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle, wie folgendes Beispiel zeigt. Ein Ferrogel/Ferroelastomer kann sich in einem homogenen Magnetfeld in Richtung der Feldlinien entweder elongieren oder kontrahieren [17, 93, 94]. Welcher Effekt auftritt, hängt einerseits vom globalen Entmagnetisierungsfaktor ab, der durch die Probenform bestimmt wird. Andererseits von der lokalen Anordnung der Partikel



**Abb. 2.18:** (a) Äußerer Entmagnetisierungsfaktor  $D_K$  eines zylindrischen Komposits gefüllt mit ferromagnetischen Kugeln als Funktion des Füllgrades  $C = \varphi_{\text{vol}}$  [95]. (b) Neben der globalen Form des Komposits und der Form der Partikel, spielt auch die Form und Größe der Aggregate eine Rolle bei Entmagnetisierungserscheinungen [68].

und ihrem internen Streufeld. Durch die Deformation wird die lokale Nahordnung verzerrt, wodurch sich auch die dipolaren Wechselwirkungen ändern [18, 19, 20]. Welche Art der Verformung auftritt, hängt von der Ausprägung dieser beiden konkurrierenden Mechanismen ab. Der effektive geometrieabhängige Entmagnetisierungsfaktor alleine, der in Gleichung 2.15 in Abschnitt 2.1.1 eingeführt wurde, kann die Deformation ohne die Betrachtung der internen Streufelder nicht beschreiben.

Einen weiteren Hinweis, auf die eingeschränkte Gültigkeit von Gleichung 2.15 liefert ein Experiment von Mattei et al. [95] in dem Messungen des äußeren Entmagnetisierungsfaktors  $D_K$  von zylindrischen mit ferromagnetischen Kugeln gefüllten Kompositen durchgeführt wurden. Die Autoren konnten nachweisen, dass  $D_K$  nicht linear mit dem magnetischen Füllgrad skaliert, sondern unterhalb eines Grenzwertes von 0,2 gar nicht messbar ist, siehe Abbildung 2.18a. Diesen Effekt erklären die Autoren mit heterogenen Partikelclustern innerhalb des Probenkörpers, deren mittlere Länge proportional zum magnetischen Volumenanteil ansteigt. Die magnetische Flussdichte zeigt dadurch ein perkolatives Verhalten: Unterhalb der Perkolationschwelle dominieren innere Entmagnetisierungsfelder der Aggregate, oberhalb sind die Cluster so ausgedehnt, dass sich an den Enden des makroskopischen Körpers magnetische Ladungen ausbilden, die ein äußeres makroskopisches Entmagnetisierungsfeld erzeugen. Eine theoretische Erweiterung von Gleichung 2.15 um diesen Effekt wurde z. B. in [68] versucht, indem nicht nur die äußere Probenform und die Partikelform, sondern auch die Aggregatform berücksichtigt wurde, wie Abbildung 2.18b exemplarisch an zwei Beispielen zeigt.

Damit schließt der Abschnitt über die magnetischen Eigenschaften. Es folgen die optischen Eigenschaften der Nickelnanostäbe, mit deren Hilfe charakteristische Eigenschaf-

ten einer Partikelcharge bestimmt und Partikel-Matrix-Wechselwirkungen charakterisiert werden können.

## 2.3 Optische Eigenschaften der Nanostäbe

Aufgrund ihrer elongierten Form weisen die Nickelnanostäbe nicht nur eine magnetische Anisotropie, sondern auch eine ausgeprägte optische Anisotropie auf. Das heißt, ihr Extinktionsverhalten hängt empfindlich von ihrer Orientierung gegenüber der Polarisationsachse von eingestrahlttem Laserlicht ab. Die Orientierung der Stäbe in einer flüssigen Umgebung lässt sich durch magnetische Felder manipulieren und der Response der Partikel anhand der Extinktion analysieren. Standardmäßig werden alle hergestellten Kolloide mittels optischer Transmissionsmessung in einem statischen Magnetfeld (SF-OT-Messungen, Kapitel 4.2.2) bezüglich ihres mittleren magnetischen Momentes und ihrer Partikeldichte charakterisiert. Eine weitere Anwendung der SF-OT-Messungen liegt in der zeitabhängigen Stabilitätsmessung der Kolloide, die in Abschnitt 7.3.3 im Kontext der sterischen Stabilisierung der Partikel durch adsorbierte Gelatine angewendet wird. Daneben können die Nanostabkolloide durch Anlegen eines oszillierenden Magnetfeldes, in eine rotatorische Oszillation versetzt werden (OF-OT-Messungen, Abschnitt 4.2.3). Diese dynamischen optischen Messungen geben Auskunft über hydrodynamische Größen wie die Viskosität des Mediums und den hydrodynamischen Geometriefaktor  $K_v$  der Nanostäbe, der im Kontext des eSW-Modells bereits kurz thematisiert wurde. Bevor auf die Details dieser Partikel-Matrix-Wechselwirkungen eingegangen wird, folgt zuerst eine kurze Abhandlung der grundlegenden optischen Eigenschaften der Nanostabkolloide.

### 2.3.1 Extinktion

*Die folgende theoretische Betrachtung der optischen Eigenschaften ist weitgehend an Bohren und Huffs Lehrbuch „Adsorption and Scattering of Light by Small Particles“ [96] angelehnt.*

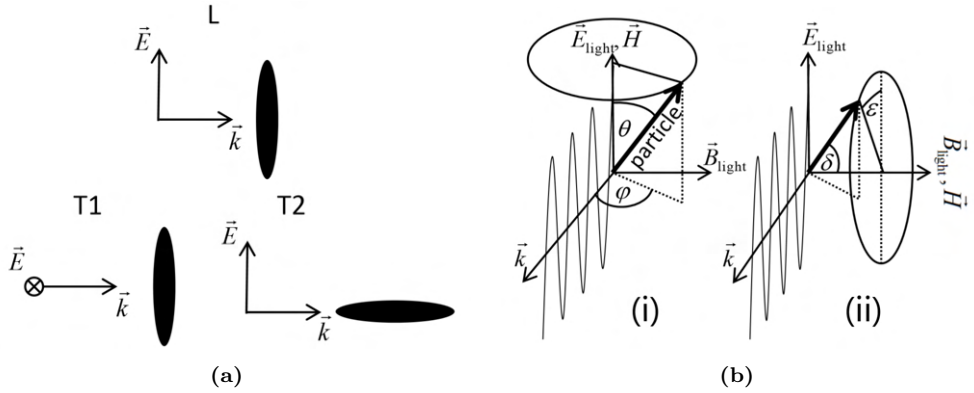
Die grundlegende Idee der optischen Transmissionsmessungen besteht darin, ein wässriges Kolloid mit linear polarisiertem Licht der Intensität  $I_0$  zu durchstrahlen und die verringerte Intensität  $I$  nach Durchgang durch das Medium zu messen. Als Maß für die Abschwächung dient die Extinktion

$$E = -\ln \frac{I}{I_0} = d \cdot N \cdot C_{\text{ext}}, \quad (2.40)$$

die gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz eine Funktion der Partikeldichte  $N$ , der optischen Weglänge  $d$  und des Extinktionsquerschnittes  $C_{\text{ext}}$  eines Einzelpartikels ist<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> In der Literatur findet sich oft die äquivalente Darstellung über den dekadischen Logarithmus. In diesem Fall wird statt des Extinktionsquerschnittes der dekadische spektrale Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_\lambda = \log(e) \cdot C_{\text{ext}}$  definiert [97].



**Abb. 2.19:** (a) Basisorientierungen eines ellipsoiden Partikels in Bezug zur Schwingungsrichtung des  $\vec{E}$ -Feldes. (b) Relevante Orientierungen eines optisch anisotropen Partikels in Bezug zu einem externen Magnetfeld und zur Polarisationsrichtung des Lichtes: (i)  $\vec{E} \parallel \vec{H} \perp \vec{k}$  und (ii)  $\vec{E} \perp \vec{H} \perp \vec{k}$  (beide aus [97])

Dieser setzt sich additiv aus einem Streu- und einem Absorptionsanteil zusammen,

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{streu}}, \quad (2.41)$$

und hängt neben den dielektrischen Eigenschaften des Partikelmaterials und seiner Umgebung auch von der Geometrie und der Orientierung des Partikels ab. Dazu lassen sich drei mögliche Basisorientierungen bezüglich der Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes definieren, die in Abbildung 2.19a gezeigt sind [97]. Sie umfassen die longitudinale L ( $\vec{E}$ -Vektor  $\parallel$  langer Partikelachse) und die transversalen Orientierungen T1 und T2, bei denen der elektrische Feldvektor parallel zur kurzen Achse schwingt, jedoch bezüglich der Ausbreitungsrichtung unterscheidet. Definieren wir die Lage des Partikels in Kugelkoordinaten gemäß Abbildung 2.19b(i) durch die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$ , so gilt für den Extinktionsquerschnitt [96]

$$C_{\text{ext}} = \cos^2 \theta \cdot C_{\text{ext,L}} + \sin^2 \theta \cdot \sin^2 \varphi \cdot C_{\text{ext,T1}} + \sin^2 \theta \cdot \cos^2 \varphi \cdot C_{\text{ext,T2}}, \quad (2.42)$$

mit den Extinktionsquerschnitten eines Einzelpartikels in L-, T1- bzw. T2-Orientierung.

### 2.3.2 Orientierung eines Ensembles von Partikeln in Abhängigkeit eines externen Feldes

Bei einem Ensemble von Partikeln mit mittlerem magnetischem Moment  $m$ , das in einem viskosen Medium dispergiert ist, geht die Betrachtung des Einzelpartikelextinktionsquerschnittes in den Erwartungswert für das Ensemble  $\langle C_{\text{ext}} \rangle$  über. In Abwesenheit eines magnetisch induzierten Drehmoments findet eine thermische rein statisti-



sche Rotationsdiffusion der Partikel statt, was bedeutet, dass jede Orientierung gleich wahrscheinlich ist. Mathematisch lässt sich der Erwartungswert des Extinktionsquerschnittes des Ensembles dann mittels Integration des Extinktionsquerschnittes über die Oberfläche der Einheitskugel berechnen

$$\langle C_{\text{ext}} \rangle_x = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi C_{\text{ext}} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi \quad (2.43)$$

$$= \frac{1}{3} (C_{\text{ext,L}} + C_{\text{ext,T1}} + C_{\text{ext,T2}}). \quad (2.44)$$

In einem externen Magnetfeld wirkt ein Drehmoment auf die frei beweglichen Partikel, das die lange Achse zur Minimierung der Zeeman-Energie in Feldrichtung rotieren lässt. Der Grad der Ausrichtung wird durch das Verhältnis von magnetischer zu thermischer Energie, den sog. Langevin-Parameter  $\zeta = m\mu_0 H/k_B T$  mit der Boltzmannkonstante  $k_B$  und der Temperatur  $T$ , bestimmt. Als Maß für den Grad der Ausrichtung dient der Winkel  $\beta$  zwischen langer Achse und  $H$ -Feld, für dessen Verteilungsfunktion die eines superparamagnetischen Ensembles angenommen werden kann [28, 98]

$$n(\beta) \, d\beta = \frac{1}{2} \exp(\zeta \cos \beta) \sin \beta \, d\beta. \quad (2.45)$$

Experimentell sind die zwei in Abbildung 2.19b (i) und (ii) skizzierten Anordnungen von  $\mathbf{E}$ -Feld zu  $\mathbf{H}$ -Feld von besonderer Bedeutung:

(i)  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$

Im diesem Fall gilt  $\beta = \theta$  und wegen der Rotationssymmetrie bzgl.  $\varphi$  kann über diesen Winkel gemittelt werden:  $\langle \sin^2 \varphi \rangle = \langle \cos^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2}$ . Eingesetzt in Gleichung 2.42 ergibt sich

$$\langle C_{\text{ext}} \rangle_{\parallel} = \langle \cos^2 \beta \rangle C_{\text{ext,L}} + \frac{1}{2} \langle \cos^2 \beta \rangle (C_{\text{ext,T1}} + C_{\text{ext,T2}}), \quad (2.46)$$

$$:= f_{\parallel} \langle \cos^2 \beta \rangle. \quad (2.47)$$

(ii)  $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$

Hier gilt  $\beta = \delta$  und für die Winkel  $\theta$  und  $\varphi$  gilt

$$\cos^2 \theta = \cos^2 \varepsilon \sin^2 \delta, \quad (2.48)$$

$$\cos^2 \varphi = 1 - \frac{\cos^2 \delta}{1 - \cos^2 \varepsilon \sin^2 \delta}. \quad (2.49)$$

In diesem Fall liegt eine Symmetrie bezüglich des Winkels  $\varepsilon$  vor, woraus

$$\langle C_{\text{ext}} \rangle_{\perp} = \frac{1 - \langle \cos^2 \beta \rangle}{2} C_{\text{ext,L}} + \frac{1 + \langle \cos^2 \beta \rangle}{2} C_{\text{ext,T2}} + \langle \cos^2 \beta \rangle (C_{\text{ext,T1}} - C_{\text{ext,T2}}) \quad (2.50)$$

$$:= f_{\perp} \langle \cos^2 \beta \rangle. \quad (2.51)$$

folgt. Für den Erwartungswert  $\langle \cos^2 \beta \rangle$  des quadrierten Richtungskosinus bezüglich des Winkels zwischen langer Achse und Magnetfeld ergibt sich unter Verwendung der Verteilungsfunktion aus Gleichung 2.45

$$\langle \cos^2 \beta \rangle = \frac{\int_0^{\pi} \cos^2 \beta \exp(\zeta \cos \beta) \sin \beta \, d\beta}{\int_0^{\pi} \exp(\zeta \cos \beta) \sin \beta \, d\beta} \quad (2.52)$$

$$= \frac{2 + \zeta^2 - 2 \coth \zeta}{\zeta^2}. \quad (2.53)$$

Die Terme  $f_{\parallel}$  und  $f_{\perp}$  sind nur noch eine Funktion der orientierungsabhängigen Einzelextinktionsquerschnitte  $C_{\text{ext,L}}$ ,  $C_{\text{ext,T1}}$  und  $C_{\text{ext,T2}}$ , auf deren Bestimmung der nächste Abschnitt eingeht.

### 2.3.3 Berechnung des Extinktionsquerschnittes

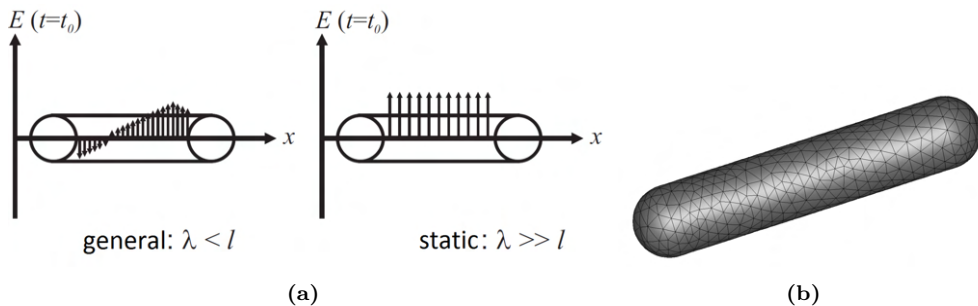
In der Dipolnäherung sind der Absorptions- und Streuquerschnitt über

$$C_{\text{abs},i} = k \cdot \text{Im}(\alpha_i), \quad (2.54)$$

$$C_{\text{streu},i} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha_i|^2, \quad (2.55)$$

mit der Polarisierbarkeit  $\alpha$  verknüpft. In früheren Arbeiten beruhte die Modellierung der Extinktion auf einer analytischen Form der Polarisierbarkeit, wobei der betragsmäßig deutlich kleinere Streuquerschnitt vernachlässigt wurde [28, 29, 30, 98, 99]. Dazu waren folgende Vereinfachungen notwendig.

- (1) Die Form der zylindrischen Partikel wurde als prolater Rotationsellipsoid mit Aspektverhältnis  $n$  genähert.
- (2) Die Berechnungen wurden in der elektrostatischen Näherung durchgeführt. Das heißt, die Partikel wurden als so klein betrachtet, dass die elektromagnetische Welle innerhalb des Partikelvolumens zwar zeitabhängig ist, räumlich aber als konstant angesehen werden kann, wie in Abbildung 2.20a skizziert. Die Polarisierung des Partikels ist dadurch ebenfalls homogen.



**Abb. 2.20:** (a) Quasistatische Näherung: Das elektrische Feld innerhalb des Partikelvolumens variiert zeitlich, wird räumlich aber als konstant betrachtet (aus [100]). (b) Verwendetes Gitter auf einem Zylinder mit Endkappen mit 100 nm Länge und 20 nm Durchmesser, das zur Finite-Elemente-Berechnung des Extinktionsquerschnittes in [97] verwendet wurde.

Unter Annahme (1) kann die Polarisierbarkeit eines Partikels entlang seiner Hauptachsen als

$$\alpha_i = V \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i \cdot (\epsilon - \epsilon_m)} \quad (2.56)$$

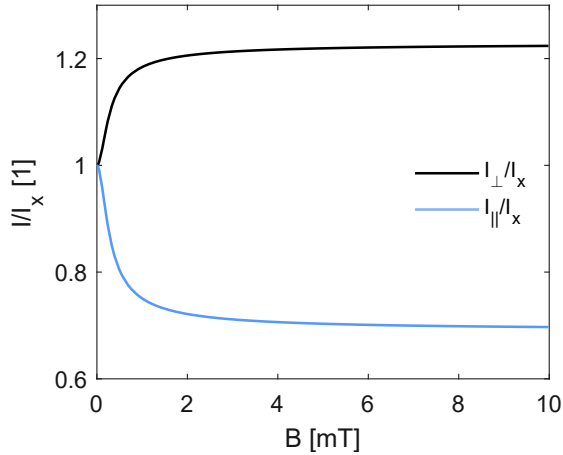
formuliert werden, mit den Permittivitäten  $\epsilon$  des Partikelmaterials und  $\epsilon_m$  des umgebenden Mediums, dem Partikelvolumen  $V$  und den sog. Depolarisationsfaktoren  $L_i$ . Diese lassen sich unter Annahme (2) analytisch berechnen und stimmen mit dem Entmagnetisierungsfaktor nach Osborn [67] in Gleichung 2.12 überein

$$L_1 = \frac{1}{n^2 - 1} \left( \frac{n}{2\sqrt{n^2 - 1}} \ln \left( \frac{n + \sqrt{n^2 - 1}}{n - \sqrt{n^2 - 1}} \right) - 1 \right), \quad (2.57)$$

$$L_2 = L_3 = \frac{1}{2}(1 - L_1). \quad (2.58)$$

Die Depolarisationsfaktoren des elektrischen Feldvektors senkrecht zur langen Stabachse  $L_2$  und  $L_3$  sind hier im Vergleich zu Abbildung 2.19a aufgrund der angenommenen räumlichen Konstanz des Feldes entartet.

Betrachtet man die Stäbe in elektronenmikroskopischen Aufnahmen, wird deutlich, dass die Form der Nanostäbe eher einem Zylinder mit Kugelendkappen entspricht und die Annahme (1) einer ellipsoiden Form eine grobe Vereinfachung darstellt. Als noch fragwürdigere Approximation erscheint die quasistatische Näherung, wenn man sich vor Augen hält, dass die Nanostäbe mit einer Länge von ca. 250–550 nm in der T2-Orientierung aus Abbildung 2.19a nicht als klein in Relation zur Wellenlänge des verwendeten Lichtes von 633 nm betrachtet werden können. Die Annahme, dass das elektrische Feld innerhalb des Partikelvolumens konstant ist, ist demnach kaum haltbar. In der Dissertation von F. Krämer [97] wurden daher die Extinktionsquerschnitte ohne obige Annahmen mittels Finite-Elemente-Simulation (FEM) mit der kommerziellen



**Abb. 2.21:** Theoretischer Verlauf der normierten transmittierten Intensität durch ein Nanostabkolloid mit Polarisationsachse parallel und senkrecht zum anliegenden Magnetfeld: optische Weglänge  $d = 1$  cm, Aspektverhältnis  $n = 10$ , Partikeldichte  $N = 7 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3$ .

Software *CST Microwave* durchgeführt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit, wie auch in neueren Veröffentlichungen [31, 37, 74] werden diese simulierten Extinktionsquerschnitte  $C_{\text{ext}}$  zur Modellierung der statischen Transmissionsmessungen genutzt. Die experimentellen Details der SF-OT-Messungen folgen im methodischen Teil 3.2.1.

Abschließend kann die Extinktion bzw. die transmittierte Intensität nach Gleichung 2.40 für die beiden auf Seite 39 definierten Fälle  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{H}$  und  $\mathbf{E} \perp \mathbf{H}$  quantitativ berechnet werden. Abbildung 2.21 zeigt beide feldabhängigen Intensitäten nach einer Normierung auf  $I_x = I_{\parallel, \perp}(H = 0)$  exemplarisch für ein Nanostabkolloid mit Partikeldichte  $N = 7 \cdot 10^{15} \text{ 1/m}^3$  und mittlerem Aspektverhältnis  $n = 10$ . Je nach Polarisationsrichtung nimmt die Transmission mit steigendem Magnetfeld, resp. zunehmender Ausrichtung der Partikel parallel zu den Magnetfeldlinien ab (parallele Anordnung, unterer Zweig) oder zu (senkrechte Anordnung, oberer Zweig).

## 2.4 Partikel-Matrix-Wechselwirkungen

Die feldinduzierte Deformation weicher Nanostab-Hydrogel-Komposite erfordert eine Anpassung der Matriceigenschaften an die magnetischen Drehmomente der Partikel. Insbesondere der sehr niedrige magnetische Volumenanteil der PAM-Komposite erfordert den Einsatz einer sehr weichen Hydrogelmatrix. Dabei darf jedoch die Maschenweite des Polymernetzwerkes  $\xi = (k_B T/G)^{1/3}$  [101] nicht zu groß sein, um eine gute Kopplung der Partikel sicherzustellen [102].

Partikel-Matrix-Wechselwirkungen werden beispielsweise bei Magnetisierungsmessungen von Nickelnanostäben in Gelatinehydrogelen evident. Hier zeigte sich ein Anstieg der Suszeptibilität, wenn der Schermodul des Gels verringert wurde, der durch die lokale Rotation der Nanostäbe in der zunehmend weicheren Matrix hervorgerufen wird [26]. Diese Beobachtung gab Anlass, das SW-Modell mit einem zusätzlichen Energieterm zu erweitern, der die Deformationsenergie der elastischen Matrix beschreibt (eSW-Modell, Abschnitt 2.1.2.1).

Neben Magnetisierungsmessungen gibt auch das dynamische Verhalten der Nanostäbe in zeitabhängigen Magnetfeldern die Möglichkeit Rückschlüsse auf die viskosen und elastischen Eigenschaften des umgebenden Mediums zu ziehen. Günther et al. [28] untersuchten die Partikel-Matrix-Wechselwirkungen zwischen Nanostäben und Wasser mittels AC-Suszeptibilitätsmessungen, aber auch optisch im rotierenden Magnetfeld und mittels dynamischer Lichtstreuung. Alle Methoden lieferten konsistente Ergebnisse, die gemessene Relaxationszeit der Nanostäbe lag jedoch um einen Faktor  $\simeq 2$  oberhalb der theoretisch erwarteten Werte. Die geometrischen Abmessungen der Nanostäbe, die zur theoretischen Berechnung verwendet wurden, stammten in [28] aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen, weshalb die Autoren schlussfolgerten, dass das hydrodynamische Volumen der Partikel deutlich größer sein muss. Das macht eine individuelle Charakterisierung der hydrodynamischen Eigenschaften jeder Nanostabcharge unumgänglich, wozu sich als Verfahren die optische Transmissionsmessung im oszillierenden Feld (OF-OT) etabliert hat [30], deren Grundlagen im Folgenden kurz vorgestellt werden. Daneben kann die Methode in elastischen Medien verwendet werden um Rückschlüsse auf die Partikel-Matrix-Kopplung zu ziehen.

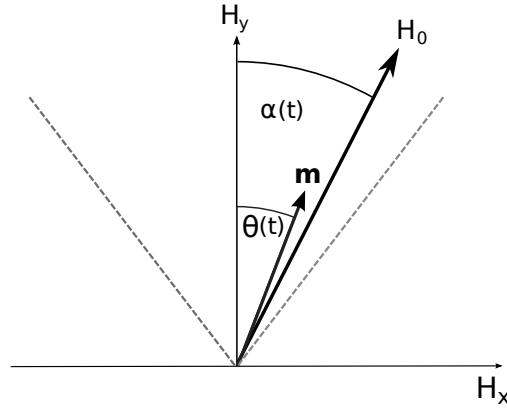
### 2.4.1 Oszillationsdynamik der Nickelnanostäbe

Wir betrachten einen Nanostab in einem Magnetfeld, dessen Betrag konstant ist, dessen Ausrichtung jedoch zeitabhängig um den Winkel  $\alpha(t)$  um die  $y$ -Achse pendelt (siehe Abbildung 2.22). Unter der Annahme, dass das magnetische Moment aufgrund der Formanisotropie des Partikels stets parallel zur langen Stabachse ausgerichtet ist<sup>6</sup>, wirkt auf den Stab ein zeitabhängiges Drehmoment

$$\mathbf{T}(t) = \mathbf{m} \times \mathbf{B} = m\mu_0 H \sin[\alpha(t) - \theta(t)] \mathbf{e}_z, \quad (2.59)$$

---

<sup>6</sup> Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, wird diese Ausrichtung durch ein Minimum in der Formanisotropieenergie favorisiert. Streng genommen gilt sie nur in Medien in denen die viskose Reibung bzw. die elastischen Rückstellkräfte der Matrix klein sind. Als Abschätzung lässt sich berechnen, dass die Auslenkung aus der langen Stabachse für einen Schermodul von  $G_0^{\max} = 10$  Pa, Winkelfrequenz  $\omega_c = 25$  rad/s, Viskosität  $\eta_0^{\max} = 380$  mPas und  $K_a = 63$  kJ/m<sup>3</sup> maximal  $\psi = 0,7^\circ$  beträgt und daher bei den in dieser Arbeit verwendeten Suspensionsmedien vernachlässigt werden kann [30].



**Abb. 2.22:** Nanostab mit magnetischem Moment  $\mathbf{m}$  in einem oszillierenden Magnetfeld mit konstanter Amplitude  $\mathbf{H}_0$ , das den Winkel  $\alpha(t)$  mit der  $y$ -Achse einschließt, und die phasenverschobene Oszillation des magnetischen Moments um den Winkel  $\theta(t)$ .

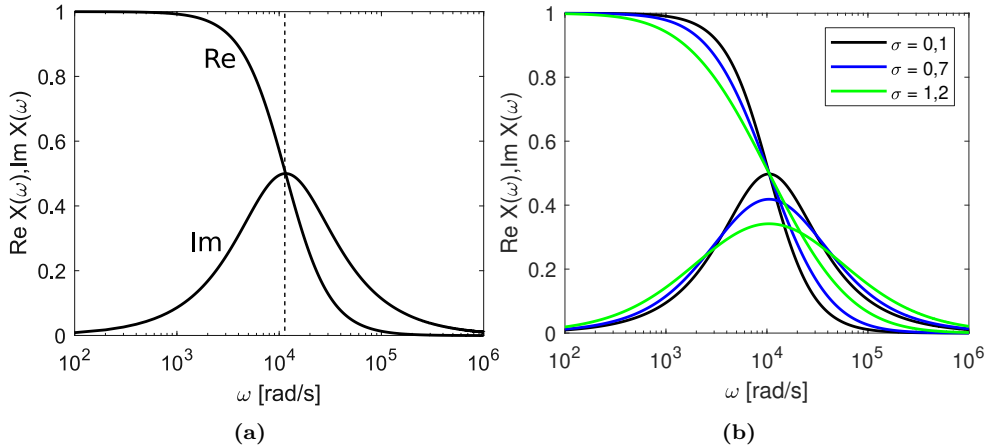
wobei  $\theta(t)$  im Folgenden den Winkel zwischen Stabachse und  $y$ -Achse bezeichnet. Mathematisch entspricht die Bewegung einem periodisch getriebenen harmonischen Torsionsoszillator, der mit folgender Differentialgleichung beschrieben werden kann [103]

$$I\ddot{\theta} + \xi_R\dot{\theta} + \kappa\theta = T(t) + y(t). \quad (2.60)$$

Die Oszillationsdynamik des Partikels wird dabei durch die elastischen Rückstellkräfte (Rückstellkonstante  $\kappa$ ) und die viskose Reibung (Rotationsreibungskoeffizient  $\xi_R$ ) des im allgemeinen Fall viskoelastischen Suspensionsmediums gedämpft. Die Differentialgleichung kann unter folgenden Annahmen vereinfacht werden [30]:

- Der Term  $y(t)$  umfasst die rein stochastische Oszillation der Partikel, die durch thermische Anregung verursacht wird. Im Fall, dass die magnetische Energie die thermische zu jedem Zeitpunkt übersteigt,  $\zeta = mB/k_B T \gg 1$  und  $\langle \zeta(t) \rangle \gg 1$ , kann dieser Term vernachlässigt werden<sup>7</sup>.
- Für Relaxationsfrequenzen deutlich kleiner als  $\tau_I^{-1} = \xi_R/I$ , das heißt im Regime kleiner Reynoldszahlen, können Inertialeffekte vernachlässigt werden.
- Wird die Winkelamplitude der Feldoszillation  $\alpha$  klein gewählt, gilt  $\sin(\alpha) \simeq \alpha$ .

<sup>7</sup> Dieser Punkt stellt einen entscheidenden Unterschied zur AC-Suszeptibilitätsmessung dar, bei der das anregende Magnetfeld einen Nulldurchgang aufweist bei dem einzig die Thermik die Partikeldynamik dominiert.



**Abb. 2.23:** (a) Theoretischer Verlauf von Real- und Imaginärteil der Antwortfunktion  $X(\omega)$  ( $n = 18$ ,  $m = 8 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ ,  $\eta = 1 \text{ mPas}$ ). (b) Theoretischer Verlauf von Real- und Imaginärteil der Antwortfunktion  $\langle X(\omega) \rangle$  für verschiedene Standardabweichungen  $\sigma$  der logarithmischen Normalverteilung.

Für den Rotationsreibungskoeffizienten  $\xi_R$  in Gleichung 2.60 gilt [104]

$$\xi_R = \frac{\pi L^3}{\ln(n) + X_R^\perp(n)} \cdot \eta := K_v \cdot \eta, \quad (2.61)$$

mit der Länge  $L$  und dem Aspektverhältnis  $n$  eines Stabes, der Viskosität des Mediums  $\eta$  und dem Endterm  $X_R^\perp$ . Die Faktorisierung erlaubt es sämtliche Parameter, die von der Geometrie des Stabes abhängen im sog. Geometriefaktor  $K_v$  von der Viskosität des Suspensionsmediums zu trennen. Für den Endterm  $X_R^\perp$  existieren mehrere analytische Näherungsformeln, unter anderem ein Term von Tirado et al. [105] für Zylinder mit Aspektverhältnis  $2 < n < 30$  und ein Ausdruck nach Aragon und Flamik [106] für Zylinder mit Kugelendkappen

$$X_R^\perp = -0,372093 - \frac{0,95622}{\sqrt[4]{n}} + \frac{1,24792}{\sqrt{n}} + \frac{1,23085}{n} - \frac{1,99498}{n^2} + \frac{1,84201}{n^3} - \frac{0,664147}{n^4}, \quad (2.62)$$

auf den in dieser Arbeit zurückgegriffen wird.

Das oszillierende Magnetfeld treibt die Nanostäbe zu einer Oszillation mit derselben Frequenz, dem mittleren Winkel  $\theta(t) = \theta_0 \exp(i\omega t - \delta) = \hat{\theta}_0 \exp(i\omega t)$  und der Phasenverschiebung  $\delta$  an. Für die komplexe OF-OT-Responsefunktion gilt in viskoelastischen Medien allgemein [31]

$$X(\omega) := \frac{\hat{\theta}_0}{\alpha(t)} = \frac{1}{1 + \tilde{K}G^*(\omega)} \quad (2.63)$$

mit dem komplexen Schermodul

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{und} \quad (2.64)$$

$$\tilde{K} = \frac{K_v}{m\mu_0 H}. \quad (2.65)$$

Die Responsefunktion  $X(\omega)$  ist eine komplexe Funktion, deren Real- und Imaginärteil in Abbildung 2.23a berechnet wurde. Der Imaginärteil weist ein Maximum bei der Frequenz  $\tilde{\omega}_c$  auf (gestrichelt).

Bei OF-OT-Messungen an Nanostab-Kolloiden wird eine leichte Verbreiterung und Abflachung des Imaginärteils beobachtet, was phänomenologisch durch eine Verteilung der Relaxationszeiten modelliert werden kann. Dazu wird eine logarithmische Normalverteilung<sup>8</sup>

$$f(\omega_c) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma\omega_c} \exp\left(-\frac{(\ln\omega_c - \ln\tilde{\omega}_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.66)$$

der Relaxationsfrequenzen um den Mittelwert  $\tilde{\omega}_c$  mit Standardabweichung  $\sigma$  angesetzt und die lineare Antwortfunktion

$$\langle X(\omega) \rangle = \frac{\int_0^\infty f(\omega_c) X(\omega, \omega_c) d\omega_c}{\int_0^\infty f(\omega_c) d\omega_c} \quad (2.67)$$

damit gewichtet. Abbildung 2.23b zeigt den berechneten gewichteten Imaginär- und Realteil für verschiedene Werte der Standardabweichung  $\sigma$ . Für den Erwartungswert der charakteristischen Frequenz der gewichteten Antwortfunktion gilt

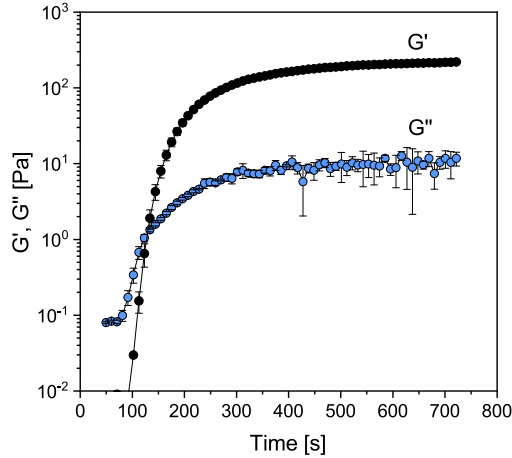
$$\omega_c^0 = \tilde{\omega}_c \cdot \exp \frac{\sigma^2}{2}. \quad (2.68)$$

Eine Analyse der OF-OT-Messungen ermöglicht den Nachweis der Gelbildung von Polyacrylamid (PAM), das im ersten Teil dieser Arbeit als Matrixmaterial verwendet wird. Die Polymerisation des Netzwerkes wurde dazu mit der Zugabe eines chemischen Initiators in Gang gesetzt und die Messung bei einer Frequenz von  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot 10$  Hz gestartet. Der Realteil des komplexen Schermoduls  $G'$ , der sogenannte Speichermodul und der Imaginärteil bzw. Verlustmodul  $G''$  wurden anhand Gleichung 2.63 extrahiert und sind in Abbildung 2.24 gezeigt [102]. Ersterer zeigt schon nach wenigen Sekunden einen steilen Anstieg. Ab dem Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$ , dem sogenannten Gelpunkt, hat sich ein durchgängiges elastisches PAM-Netzwerk gebildet in dem die Nanostäbe

---

<sup>8</sup> Alternativ kann eine Verteilungsfunktion aus einer OF-OT-Eichmessung über eine numerische Inversion mit Tikhonov-Regularisierung bestimmt werden [31], was mit Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit jedoch nicht notwendig ist.





**Abb. 2.24:** Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  aus OF-OT-Messung während der Polymerisation eines PAM-Gels bei  $\omega = 2 \cdot \pi \cdot 10$  Hz (aus [102]). Ein Vergleich mit makroskopischen rheologischen Messungen zeigt, dass die Nanostäbe ohne Schlupf an die PAM-Matrix gekoppelt sind.

fixiert sind. Nachdem die Schermoduln nicht weiter ansteigen, kann eine komplementäre Messung des statischen Rotationswinkels der Nanostäbe in einem homogenen Feld durchgeführt werden. Ein Vergleich der hieraus bestimmten Speichermoduln mit rheologischen Vergleichsdaten hat gezeigt, dass beide Werte gut übereinstimmen [27, 102], woraus geschlossen wurde, dass die Nanostäbe ohne Schlupf an die PAM-Matrix gekoppelt sind.

Neben der Partikel-Matrix-Kopplung in elastischen Hydrogelen, können mit OF-OT-Messungen in Newtonschen Fluiden auch Aussagen über die hydrodynamische Größe der Nanostäbe getroffen werden. Newtonsche Flüssigkeiten weisen ein linear viskoses Fließverhalten ohne elastische Rückstellkräfte auf,  $G' = 0$ , wodurch für den Schermodul  $G^*(\omega) = i\eta\omega$  mit der Viskosität  $\eta$  des Fluids gilt. Aus einer OF-OT-Messung in einer newtonschen Flüssigkeit mit bekannter Viskosität lässt sich der Geometriefaktor  $K_v$  über die Lage der charakteristischen Frequenz

$$\tilde{\omega}_c = \frac{1}{\bar{K}\eta} \quad (2.69)$$

bestimmen. Auf diesen Spezialfall wird bei der Bestimmung der Adsorbatschichtdicke von Gelatine in Kapitel 7.3.1 zurückgegriffen.

Damit sind alle für die Magnetoaktorik relevanten Eigenschaften der Nickelnanostäbe diskutiert, die bei der Modellbildung der Deformation der Nanostab-Komposite in eine

mechanische Biegetheorie eingewoben werden. Bevor dies in Kapitel 5 geschieht, werden zuerst die Methoden eingeführt, die im experimentellen Teil genutzt werden.

## 3 Methoden

### 3.1 Elektronenmikroskopie

Eine direkte Abbildung der Nickelnanostäbe mittels Elektronenmikroskopie ist in dieser Arbeit an zwei Stellen aufschlussreich: Zum Einen, um die mittlere Länge der hergestellten Nanostäbe zu vermessen, zum Anderen um die Verteilung der Nanostäbe innerhalb der Nanostab-Komposite zu beurteilen.

#### 3.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Im TEM werden die Proben von einem fokussierten Elektronenstrahl durchstrahlt. Dazu müssen sie elektronentransparent sein, das heißt je nach verwendeter Beschleunigungsspannung und Ordnungszahl des Materials dürfen die Proben eine maximale Dicke nicht überschreiten. Der Durchmesser der Nickelnanostäbe von ca. 20 nm stellt keine Einschränkung dar, weshalb sie mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten TEM *JEOL JEM 2011* gut abgebildet werden können.

In der Elektronenkanone des TEM werden die Elektronen aus einer  $\text{LaB}_6$ -Glühkathode ausgelöst und mit einer Spannung von  $U = 200 \text{ kV}$  zur Anode hin beschleunigt. Mit Hilfe eines magnetischen Linsensystems wird der Elektronenstrahl fokussiert, bevor er die in der Mitte eingeschleuste Probe durchleuchtet. Dabei werden die Elektronen durch Rutherford-Streuung von ihrer ursprünglichen Bahn abgelenkt. Durch eine nachfolgende Kontrastblende können die gestreuten Elektronen abgefangen werden, so dass nur solche Elektronen zur Bildgebung beitragen, die nicht oder nur wenig gestreut wurden (Hellfeld-Abbildung). Bei kristallinen Proben wird der einfallende Strahl an den Netzebenen der Probe gebeugt, wenn die Bragg-Bedingung erfüllt ist. Durch den dadurch entstehenden Beugungskontrast können Rückschlüsse auf die Orientierung der Kristallite gezogen werden.

Da Atome mit hoher Ordnungszahl sowie Probenbereiche mit größerer Dicke die Elektronen stärker streuen, erscheinen sie im Bild dunkler („Massendickenkontrast“). Nach Durchgang durch die Probe wird der Elektronenstrahl auf einen Phosphorschirm gelenkt, auf dem das Bild sichtbar wird. Alternativ wird das Bild mit einer CCD-Kamera und vorgeschaltetem Szintillator aufgenommen. In TEM-Aufnahmen sind der Nickelkern der Nanostäbe und Reste der Aluminiumoxidschicht um die Partikel sichtbar.

Organische Ummantelungen, wie die PVP-Schicht oder Gelatine, sind aufgrund ihrer niedrigen Ordnungszahl, im TEM nicht sichtbar.

### 3.1.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

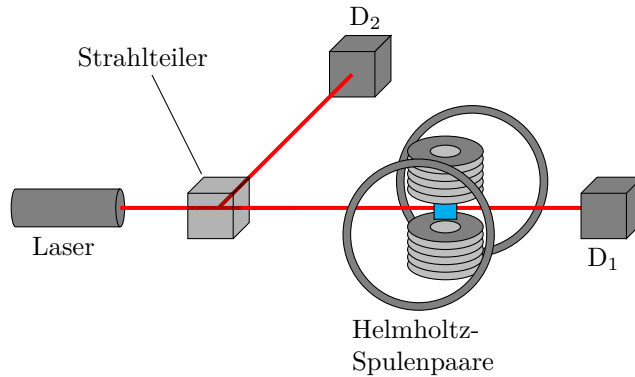
Die Elektronenkanone zur Erzeugung des Primärelektronenstrahls ist mit der im TEM vergleichbar. Im Gegensatz zum TEM werden die Proben im REM jedoch nicht durchstrahlt, sondern wie der Name sagt, wird der Elektronenstrahl rasterförmig über die Probenoberfläche geführt. Durch die Bestrahlung der Probenoberfläche mit hochenergetischen Elektronen, werden verschiedene physikalische Prozesse in Gang gesetzt, die Aufschluss über die atomare Zusammensetzung der Probe geben (bspw. charakteristische Röntgenstrahlung und Auger-Elektronen) oder zur Abbildung der Topographie der Probenoberfläche genutzt werden. Im verwendeten REM (*JEOL JSM 700F*) werden dazu zwei Signale genutzt:

- Sekundärelektronen (SE) werden im gesamten Wechselwirkungsbereich zwischen Elektronenstrahl und Probe erzeugt. Aufgrund ihrer niedrigen Energie von nur einigen Elektronenvolt gelangen aber nur die Elektronen aus den obersten Nanometern der Probe zum Detektor. Die Auflösung von SE-Bildern wird daher durch den Durchmesser des Primärstrahls bestimmt und liegt im Bereich von nur wenigen Nanometern. In diesem Modus wird die Oberfläche der Nanostäbe inklusive umhüllender Schichten wie PVP oder Gelatine sichtbar.
- Rückstreuelektronen („backscattered electrons“ – BSE): Der typische Energiebereich der BSE liegt bei einigen keV, sie sind also deutlich energiereicher als die SE. Der Kontrast hängt stark von der Ordnungszahl des Materials ab, weswegen dieser Aufnahmemodus Rückschluss auf die Materialzusammensetzung gibt und daher als COMPO-Modus („composition“ – Zusammensetzung) bezeichnet wird. Da die BSE aus einem deutlich größeren Probenvolumen stammen als die SE, ist die Auflösung solcher COMPO-Aufnahmen geringer.

Zur Charakterisierung im Ultrahochvakuum des REM wird ein Nanostab-Hydrogel-Komposit zuerst für einige Minuten in flüssigem Stickstoff gefroren und anschließend direkt für 48 Stunden in einen Getrietrockner gebracht. Das gefrorene Wasser sublimiert während dieser Zeit und zurück bleibt im Idealfall das Polymer Netzwerk mit eingeschlossenen Nanostäben.

## 3.2 Optische Transmissionsmessungen

Der Aufbau der optischen Transmissionsmessungen ist in Abbildung 3.1 gezeigt. Das polarisierte Licht eines Diodenlasers (Wellenlänge 633 nm) wird an einem Strahlteiler



**Abb. 3.1:** Grundaufbau der optischen Transmissionsmessungen: Eine stark verdünnte Nanostab-Lösung (blau) wird zentral zwischen zwei orthogonalen Helmholtz-Spulenpaaren platziert und mit linear polarisiertem Laserlicht durchstrahlt. Die magnetfeldabhängige transmittierte Intensität wird hinter der Probe als Funktion der Feldstärke detektiert.

zu 50 % auf einen Referenzdetektor  $D_2$  (*Thorlabs PDA36A-EC*) umgelenkt. Die restlichen 50 % der Intensität durchstrahlen eine Küvette mit optischer Weglänge  $d = 1$  cm, die zentral zwischen zwei orthogonalen Helmholtz-Spulenpaaren fixiert und mit einem stark verdünnten wässrigen Nanostabkolloid mit Volumenanteil  $\varphi_{\text{vol}} \simeq 10^{-7}$  gefüllt ist. Hinter der Küvette wird die transmittierte Intensität mit einem Detektor  $D_1$  gemessen. Das eigentliche Messsignal ist dabei die am Detektor abfallende Spannung, die auf die am Referenzdetektor  $D_2$  abfallende Spannung normiert wird, wodurch Schwankungen der Laserintensität eliminiert werden [98]. Die transmittierte Intensität hängt vom orientierungsabhängigen Extinktionsquerschnitt des Nanostabensembles ab. Die Orientierung wiederum ist eine Funktion der anliegenden Magnetfeldstärke, die im theoretischen Teil in Abschnitt 2.3 diskutiert wurde.

Im Folgenden werden die zwei Varianten der OT-Messungen – im statischen **F**eld (SF) und im oszillierenden **F**eld (OF) – behandelt.

### 3.2.1 Transmissionsmessungen im statischen Feld (SF-OT)

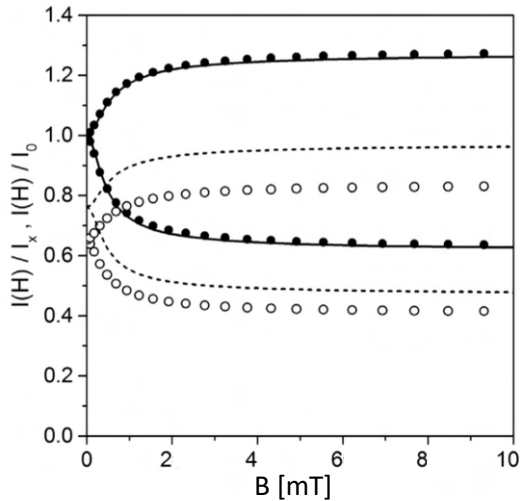
Bei der SF-OT-Messung sind die zwei Orientierungen relevant, die in Kapitel 2.3.2 auf S. 39 gesondert behandelt wurden: Polarisationsrichtung senkrecht und parallel zur Magnetfeldachse. Diese Messungen werden realisiert, indem entweder das horizontale oder das vertikale Spulenpaar angesteuert wird. Die Flussdichte wird bei jeder Messreihe in variabler Schrittweite von 0 bis 10 mT und zurück gefahren und bei jedem Schritt mittels fein justierter Hallsonden (*Lakeshore 425*) gemessen, ebenso die transmittierte Intensität  $I(H)_{\parallel, \perp}$ .

### 3.2.1.1 Auswertung der Messdaten

Durch Normieren der gemessenen Intensitäten bei paralleler und senkrechter Ausrichtung zwischen Polarisationsrichtung und Magnetfeldachse auf die Intensität im Nullfeld  $I_x = I(H = 0)$  folgt aus Gleichung 2.40 für die Transmission

$$\frac{I(H)_{\parallel,\perp}}{I_x} = \exp(E) = \exp(-d \cdot N \cdot (\langle C_{\text{ext}} \rangle_{\parallel,\perp}(H) - \langle C_{\text{ext}} \rangle_x)). \quad (3.1)$$

Die Erwartungswerte der Extinktionsquerschnitte  $\langle C_{\text{ext}} \rangle_i$  in Abhängigkeit des Langevin-Parameters  $\zeta = m\mu_0 H/k_B T$  (siehe Gleichung 2.45) wurden in [97] für verschiedene Stablängen mittels Finite-Elemente-Simulation berechnet und in einer Datenbank hinterlegt. Zur Modellierung der SF-OT-Messungen wird zunächst die mittlere Länge der untersuchten Kolloidcharge mittels TEM-Aufnahmen vermessen und die simulierten Daten auf diesen Wert interpoliert. Durch eine Ausgleichsrechnung werden aus Gleichung 3.1 die Anzahldichte der Partikel  $N$  und über die simulierten Extinktionsquerschnitte das mittlere magnetische Moment der Nanostäbe  $m$  aus dem Langevin-Parameter bestimmt. Aus letzterem lässt sich unter Annahme eines zylindrischen Partikelvolumens und der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von Nickel auch der Durchmesser  $D$  eines Einzelstabes berechnen. Die Messwerte einer SF-OT-Messung



**Abb. 3.2:** Transmittierte Intensität als Funktion des Magnetfeldes parallel (untere Zweige) und senkrecht (obere Zweige) zur Polarisationsrichtung, normiert auf  $I_x$  (schwarze Symbole) oder  $I_0$  (offene Symbole) [99]. Der berechnete Verlauf von  $I/I_0$  (gestrichelt) weist eine deutliche Diskrepanz zu den Messdaten auf.

sind zusammen mit der Anpassung gemäß Gleichung 3.1 in Abbildung 3.2 gezeigt (schwarze Symbole).

Anstelle der Normierung der Messdaten auf die Transmission im Nullfeld  $I_x$  ist auch eine Normierung auf die Transmissionsintensität des reinen Suspensionsmediums Wasser  $I_0$  denkbar. Unter Verwendung der mittels Anpassung der  $I/I_x$ -Messdaten gewonnenen Parameter  $L$ ,  $D$  und  $N$  kann der theoretische Verlauf dieser absoluten Extinktion berechnet werden. Der Vergleich zwischen berechneter Kurve (gestrichelte Linie) und Messdaten  $I/I_0$  (offene Symbole) in Abbildung 3.2 zeigt jedoch eine deutliche Diskrepanz. Eine naheliegende Erklärung hierfür sind agglomerierte Nanostäbe, die zwar einen Beitrag zur optischen Extinktion liefern, die aber aufgrund ihrer streufeldminimierenden antiparallelen Anordnung kein resultierendes magnetisches Nettomoment aufweisen. Während einer SF-OT-Messung werden solche Aggregate nicht mit steigendem Feld in Richtung der Magnetfeldlinien ausgerichtet. Unter der Annahme, dass die Extinktion dieser Agglomerate effektiv über den mittleren Extinktionsquerschnitt im Nullfeld erfasst werden kann<sup>9</sup>

$$E_a = d \cdot N_a \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_x, \quad (3.2)$$

folgt daraus für die absolute Transmission

$$\frac{I(H)_{\parallel,\perp}}{I_0} = \exp(-d \cdot (N_f \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_{\parallel,\perp}(H) + N_a \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_x)), \quad (3.3)$$

mit Anzahldichte der Agglomerate  $N_a$  und der freien Nanostäbe  $N_f$ .

### 3.2.1.2 SF-OT-Messungen zur Untersuchung der kolloidalen Stabilität

Der Anteil agglomerierter Partikel wird in dieser Arbeit zur Langzeit-Stabilitätsanalyse verwendet, bei der die Kolloide mit Kochsalzlösungen versetzt und die Transmission als Funktion der Zeit gemessen wird. Die Nanostäbe tragen in wässriger Lösung (pH  $\simeq 6 - 7$ ) eine positive Oberflächenladung [32, 107], wodurch sie eine elektrostatische Repulsion erfahren, die die Kolloidpartikel stabilisiert und eine Aggregation verhindert. Wird der Lösung Salz zugegeben, sinkt die elektrostatische Abschirmlänge

$$\lambda_D = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2N_A e^2 I} \quad (3.4)$$

---

<sup>9</sup> Die Extinktionseigenschaften von Agglomeraten stimmen nicht zwangsweise mit denen von Einzelstäben überein. In [99] wurde daher ein Korrekturfaktor  $\gamma$  gemäß  $E_a = d \cdot N_a \cdot \gamma \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_x$ , experimentell zu  $\gamma = 0,8(2)$  bestimmt. Im Fall entgegengesetzt agglomerierter Dimere wurde dieser Faktor auch in der Dissertation von F. Krämer mittels FEM-Simulation berechnet und ein Wert von  $\gamma = 0,96$  bestimmt [97]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Aggregation nur qualitativ analysiert und daher auf die Verwendung des Korrekturfaktors  $\gamma$  verzichtet.

indirekt proportional zur Ionenstärke, weil die ungleichnamig geladenen freien Ionen sich an der Oberfläche der Partikel in der sog. elektrochemischen Doppelschicht ansammeln. Die elektrostatische Repulsion zwischen den Teilchen nimmt ab und die langreichweitigen magnetischen dipolaren Kräfte dominieren, was zu einer Agglomeration der Nanostäbe führt. Werden die Nanostäbe mit einem Surfactant wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder Gelatine ummantelt, kommt zur elektrostatischen Stabilisierung der Faktor der sterischen Stabilisierung hinzu. Dieser Effekt ist entropischen Ursprungs und geht darauf zurück, dass die Überlappung der Surfactantmoleküle auf der Oberfläche eine unvorteilhafte Einschränkung der Konformationsentropie nach sich zieht. Kommen sich die Oberflächen zweier sterisch stabilisierter Teilchen zu nahe, resultiert daraus eine effektive Repulsion und somit eine Stabilisierung des Kolloids.

Bei hoher Ionenkonzentration und geringer sterischer Stabilisierung ist der dipolar getriebene Agglomerationsprozess innerhalb weniger Minuten abgeschlossen, weshalb bei der Messung der kolloidalen Stabilität statt einer zeitaufwändigen SF-OT-Messung des gesamten magnetfeldabhängigen Transmissionsverlaufs von  $I_{\perp,\parallel}(H)$  nur der Maximalwert  $I_{\perp}(H = 10 \text{ mT})$  und der Transmissionswert im Nullfeld  $I_x$  gemessen werden. Unter Vorgabe des Durchmessers aus einer vorher durchgeführten vollständigen SF-OT-Messung können die Anzahl freier Einzelstäbe  $N_f$  mit Gleichung 3.1 und die Anzahl agglomerierter Stäbe  $N_a$  als

$$N_a = -\ln \frac{I_{x,\text{tot}}}{I_{x,f}} \frac{1}{d \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_x}. \quad (3.5)$$

berechnet werden. Dieses Vorgehen ist möglich, da die Größe der Partikel im Zeitrahmen einer Destabilisierungsmessung von einigen Stunden unverändert bleibt und lediglich über mehrere Tage aufgrund der Oxidation des Nickelkerns der Stäbe leicht abnimmt [26]. Zur Charakterisierung der Stabilität der Kolloide während einer solchen Langzeitmessung bieten sich der Agglomeratanteil  $X_{\text{agg}} = N_a/N_{\text{tot}}$  oder der Anteil freier Einzelstäbe

$$X_f = \frac{N_f}{N_{\text{tot}}} \quad (3.6)$$

an. Der zeitliche Verlauf von  $X_f$  wird im experimentellen Abschnitt 7.3.3 genutzt um die sterische Stabilisierung der Nanostäbe durch Gelatine zu analysieren.

### 3.2.2 Transmissionsmessung im oszillierenden Feld (OF-OT)

Der Messaufbau zur Transmissionsmessung im oszillierenden Feld entspricht der in Abbildung 3.1 skizzierten Konstruktion. Einem vertikalen statischen Feld  $H_y = H_0$



wird ein oszillierendes Feld  $H_x = H_0 \sin(\alpha(t))$  mit  $\alpha(t) = \alpha_0 \exp(i\omega t)$  überlagert<sup>10</sup>. Die Regelung des oszillierenden Feldes  $H_x$  wird bis zu einer Frequenz von 400 Hz über ein bipolares Netzgerät (*Kepeco BOP 72-14 MG*) und für höhere Frequenzen bis 5000 Hz von einem Funktionsgenerator mit angeschlossener Audioverstärker (*Raveland XCA 1002*) vorgenommen und die  $x$ - und  $y$ -Komponente des Magnetfeldes in Probennähe von zwei Hallsonden gemessen. Das durch die Nanostabsuspension transmittierte Laserlicht wird mit dem Detektor  $D_1$  erfasst und zusammen mit den gemessenen Flussdichten in *Labview* über einen Lock-In-Algorithmus verarbeitet.

Der feldabhängige Anteil der Transmission eines solchen Ensembles, dessen Partikel parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers ausgerichtet sind, beträgt<sup>11</sup>

$$T_{\parallel,\perp} = \frac{I(H)_{\parallel,\perp}}{I_0} = \exp(-d \cdot N \cdot \langle C_{\text{ext}} \rangle_{\parallel,\perp}(H)), \quad (3.7)$$

mit den Extinktionsquerschnitten  $\langle C_{\text{ext}} \rangle_{\parallel,\perp}$  (siehe Abschnitt 2.3.3). Im oszillierenden Feld werden die Nanostäbe zu einer phasenverschobenen Oszillationsbewegung um den Winkel  $\theta(t)$  angeregt, so dass lange Stabachse und Polarisationsrichtung den Winkel  $\delta$  einschließen. Um die gesuchte Transmission unter diesem Winkel  $T(\delta)$  zu bestimmen, muss das elektrische Feld des polarisierten Lasers in seine Komponenten parallel und senkrecht zur Stabachse  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp}$  zerlegt werden. Für den transmittierten Anteil gilt [30]

$$\mathbf{E}_T = t_{\parallel} \mathbf{E}_{\parallel} + t_{\perp} \mathbf{E}_{\perp}, \quad (3.8)$$

mit den Transmissionskoeffizienten  $t_{\parallel,\perp}$ . Für die Transmission unter dem Winkel  $\delta$  gilt [30]

$$T(\delta) = \frac{|\mathbf{E}_T|^2}{|\mathbf{E}|^2} = T_{\perp} \sin^2 \delta + T_{\parallel} \cos^2 \delta. \quad (3.9)$$

Die Funktion  $T(\delta)$  weist ein Maximum bei  $\delta = 45^\circ$  auf, was mit der höchsten Sensitivität auf eine Änderung des Oszillationswinkels korreliert. Unter diesem Winkel gilt

$$T_{45}(\theta) = \frac{1}{2}((T_{\perp} + T_{\parallel}) - (T_{\perp} - T_{\parallel}) \cdot \sin(-2\theta)), \quad (3.10)$$

<sup>10</sup> Im Gegensatz zur Überlagerung zweier orthogonaler oszillierender Felder, ist die resultierende Feldamplitude nicht konstant, die Abweichung beträgt bei einem maximal erzeugten Oszillationswinkel von  $\alpha_0 = 12^\circ$  jedoch lediglich ca. 2%, was den experimentell vereinfachten Aufbau hinreichend rechtfertigt.

<sup>11</sup> Im Gegensatz zur SF-OT-Messung in Abschnitt 3.2.1 bei der auch unmagnetische agglomerierte Nanostäbe zum absoluten Transmissionssignal beitragen, sind bei der OF-OT-Messung nur die feldabhängigen dynamischen Anteile der Transmission relevant. Der Agglomeratanteil in Gleichung 3.3 kann daher vernachlässigt werden.

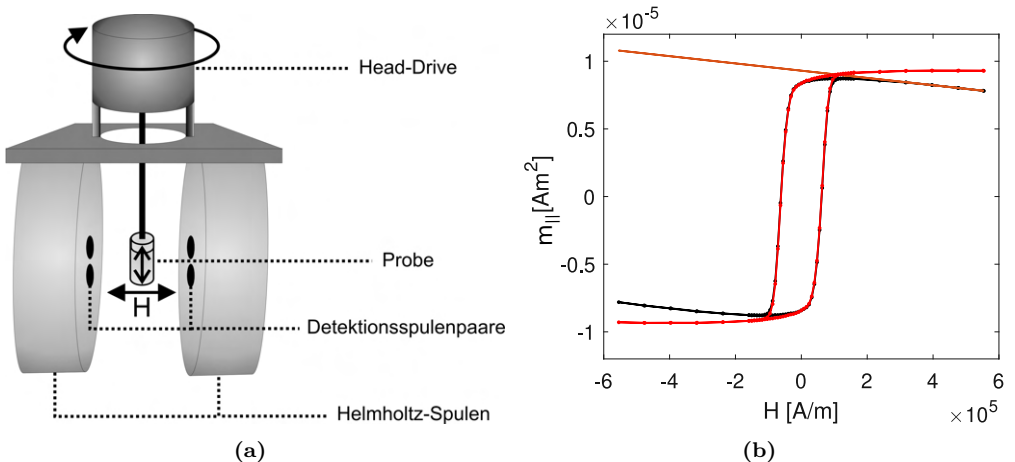
was nach Linearisierung für kleine Winkel  $\theta$  auf eine einfache Lösung für den Oszillationswinkel führt [30]

$$\theta(t) = \frac{T_{45}(\theta)}{T_{\perp} - T_{\parallel}}. \quad (3.11)$$

Die Werte für  $T_{\perp}$  und  $T_{\parallel}$  werden vor der Messung des OF-OT-Spektrums bestimmt, indem die Stäbe jeweils im Sättigungsfeld bei  $\pm\alpha_0$  ausgerichtet werden.

### 3.3 Magnetometermessungen

Das mittlere magnetische Moment eines Nanostabensembles lässt sich wie zuvor gezeigt aus der optischen SF-OT-Messung bestimmen. Magnetisierungsmessungen liefern zusätzlich einen Einblick in die orientierungsabhängigen magnetischen Eigenschaften und ermöglichen eine Untersuchung dipolarer Wechselwirkungen. Die texturierten Gelatine-Nanostab-Komposite und eine wechselwirkungsfreie Referenzprobe wurden mittels Vibrating-Sample-Magnetometrie (VSM, *Lakeshore 7400*) vermessen. Der schematische Aufbau des Gerätes ist in Abbildung 3.3a dargestellt. Die Probe wird zur Messung im homogenen Feldbereich zwischen zwei Helmholtz-Spulen an einem Head-Drive befestigt, der in Schwingung versetzt wird. Das zeitlich nicht konstante Streufeld der vibrierenden Probe induziert in den Detektionsspulen eine Spannung, aus der die Komponente des magnetischen Moments  $m_{\parallel}$  berechnet wird. Der Head-Drive ist zudem drehbar, was winkelabhängige Messungen ermöglicht. Die Flussdichte kann zwischen  $-800$  mT und  $800$  mT variiert werden.



**Abb. 3.3:** (a) Schematischer Aufbau eines Vibrating-Sample-Magnetometers (aus [26]). (b) VSM-Messung eines uniaxialen Ferrogels der Kolloidcharge Ni/G1 ohne (schwarz) und mit Korrektur des diamagnetischen Anteils (rot).

Eine typische Magnetisierungsmessung zeigt Abbildung 3.3b (schwarz). Nach Erreichen eines Maximal-(Minimal-)Wertes, fällt der Betrag von  $m_{\parallel}$  bei hohen (niedrigen) Feldern erneut ab. Dieser Effekt ist auf das diamagnetische Magnetisierungsverhalten der Gelatine zurückzuführen. Zur Korrektur wird im höchsten Feldbereich eine Gerade angepasst (rote Linie) und eine Ursprungsgerade mit gleicher Steigung von den Messwerten abgezogen. Die rote Kurve zeigt die so gewonnene um den diamagnetischen Anteil korrigierte Magnetisierungskurve. Analog wurde die Magnetisierung der Gelatine-Nanostab-Komposite als Funktion des Inklinationswinkels gemessen, die in Abschnitt 7.5.2 vorgestellt werden.

## 3.4 Rheologische Messungen

### 3.4.1 Kugelrollviskosimetrie

Die Viskosität der Gelatinelösungen wurde mit einem Kugelrollviskosimeter (*Anton Paar Lovis 2000ME*) gemessen. Dazu wird eine auf 40°C temperierte Kapillare mit Durchmesser  $d = 1,59$  mm mit der Lösung gefüllt, unter einem einstellbaren Winkel gekippt und die Laufzeit  $\delta t$  einer Stahlkugel ( $d = 1,5$  mm) bestimmt. Unter Annahme einer laminaren Strömung kann die Viskosität der Lösung nach Höppler [108] berechnet werden zu

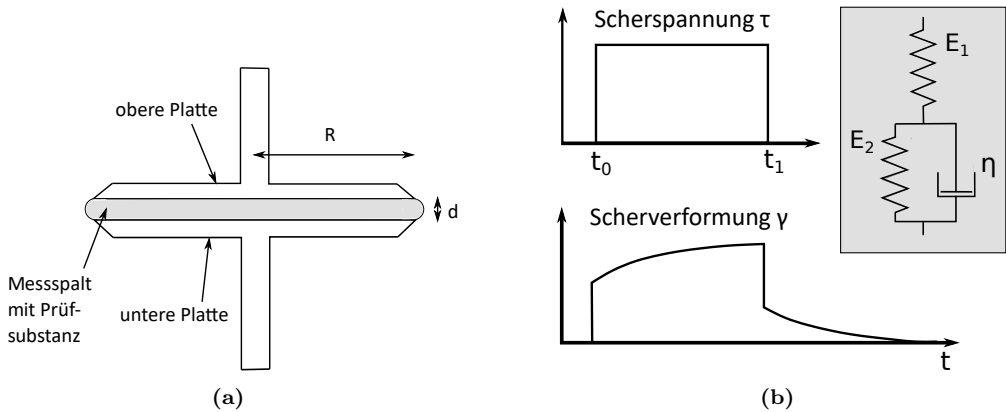
$$\eta = c \cdot (\rho_K - \rho_L) \cdot \delta t, \quad (3.12)$$

mit der Dichte der Stahlkugel  $\rho_K$ , der simultan gemessenen Dichte der Lösung  $\rho_L$  und der durch eine Eichmessung bestimmten winkelabhängigen empirischen Konstanten  $c$ . Auf diese Weise wurde die Viskosität als Funktion der Gelatinekonzentration bestimmt, die Ergebnisse werden in Abschnitt 7.2.1 vorgestellt.

### 3.4.2 Scherrheologische Messungen

Die Hydrogele wurden mittels SAOS-Messung („Small Amplitude Oscillatory Shear“) in einem Scherrheometer (*Anton Paar MCR 702 TwinDrive*) gemessen. Die Gelatinegele wurden dazu mit einem Stanzwerkzeug kreisrund zugeschnitten und zwischen die Platten des Rheometers gelegt (Radius  $R = 3$  cm, Spaltabstand bzw. Gelatinedicke  $d = 1,3$  mm, siehe Skizze 3.4a). Bei der SAOS-Messung wird mit der oberen Platte eine oszillierende Deformation mit Frequenz  $\omega$  und Amplitude  $\gamma_0$  erzeugt

$$\gamma(\omega, t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (3.13)$$



**Abb. 3.4:** (a) Skizze der Platte-Platte-Geometrie eines Scherrheometers. (b) Retardationsmessung eines viskoelastischen Materials (Zener-Modell, siehe Kasten): Als Reaktion auf eine konstante Scherspannung  $\tau$  (oben) steigt die Scherverformung  $\gamma$  (unten) bei  $t_0$  zuerst rein elastisch an, gefolgt von einer Phase der viskoelastischen Verformung bis zum Zeitpunkt  $t_1$  die Scherspannung wieder entfernt wird. Die Deformation sinkt zuerst wieder rein elastisch und geht anschließend viskoelastisch auf den Ausgangswert zurück.

Zeitgleich wird die zeitlich um die Phase  $\delta$  verzögerte Scherspannung

$$\tau_R(\omega, t) = \tau_{R,0} \sin(\omega t + \delta) \quad (3.14)$$

gemessen. Die Gleichung lässt sich umformen und in eine charakteristische Darstellung

$$\tau_R(t) = \gamma_0 (G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)) \quad (3.15)$$

mit dem Speichermodul  $G'$  und dem Verlustmodul  $G''$  bringen, die definiert sind als

$$G'(\omega) = \frac{\tau_{R,0}}{\gamma_0} \cos(\delta), \quad (3.16)$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau_{R,0}}{\gamma_0} \sin(\delta). \quad (3.17)$$

Zur Bestimmung des linear-elastischen Bereichs werden die Moduln als Funktion der Deformationsamplitude  $\gamma_0$  gemessen. Die Grenze der linear-elastischen Deformation ist erreicht, wenn die Messdaten nicht mehr unabhängig von der Deformationsamplitude sind.

### 3.4.2.1 Kriechtest

Viskoelastische Materialien weisen gleichzeitig elastische und viskose Eigenschaften auf. Ihr Kriechverhalten kann mit einem rheologischen Modell, beispielsweise dem Zener-

Modell in Abbildung 3.4b (Kasten), veranschaulicht werden. Es besteht aus einer Reihenschaltung eines Hookschen Elementes mit Modul  $E_1$  mit einem Voigt-Kelvin-Element (VK), das sich aus einer Parallelschaltung von Hookschem Element  $E_2$  und einem Dämpfer mit Viskosität  $\eta$  zusammensetzt.

Bei einem Retardationsversuch wird das Material in einem definierten Zeitintervall einer konstanten Scherspannung  $\tau$  ausgesetzt und die Scherverformung  $\gamma$  als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Der schematische Verlauf beider Größen ist in Abbildung 3.4b skizziert. Auf den plötzlichen Spannungsanstieg bei  $t_0$  reagiert das Material zuerst mit einer rein elastischen Verformung des Federelementes  $E_1$ , gefolgt von einer viskoelastischen Verformungsphase zwischen  $t_0$  und  $t_1$ , die durch die Parameter des VK-Elementes bestimmt wird. Wird die Scherspannung bei  $t_1$  wieder entfernt, erholt sich das Material, indem die elastische Komponente der Scherverformung quasi-instantan abnimmt und die Verformung anschließend langsam viskoelastisch auf ihren Gleichgewichtswert sinkt. Dieser Gleichgewichtswert kann auf Null zurückgehen, sofern keine irreversiblen Kriechprozesse während der Deformation stattgefunden haben.

Die scherrheologischen Messungen werden in Abschnitt 7.2.2 zur Charakterisierung der Gelatinehydrogele eingesetzt.



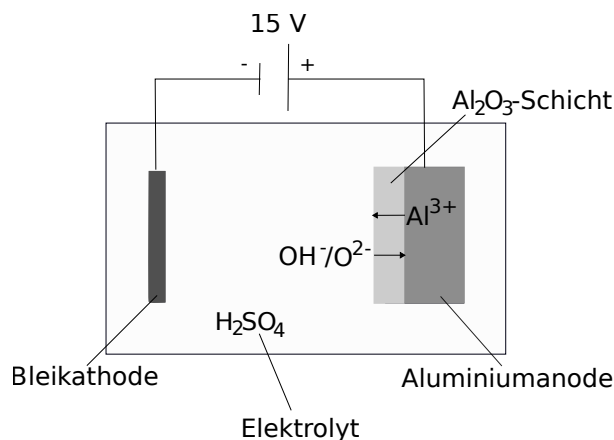
## 4 Synthese und Charakterisierung der Nanostäbe

### 4.1 Synthese

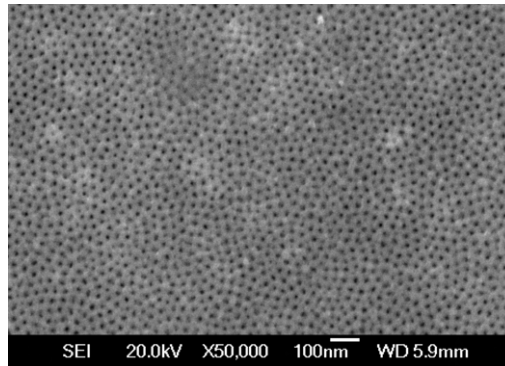
Die Synthese der Nickelnanostäbe lässt sich in drei Schritten zusammenfassen: Zuerst wird ein Templat hergestellt, das im zweiten Arbeitsschritt elektrochemisch mit Nickel befüllt wird. Das Templat wird anschließend aufgelöst und die Nanostäbe durch mehrmaliges Waschen in eine stabile kolloidale Suspension überführt. Die einzelnen Schritte werden im folgenden kurz beschrieben. Details können in den Arbeiten von Nielsch [109] und Bender [26] nachgelesen werden.

#### 4.1.1 Anodisierung der Template

Die Grundlage der Template ist 99,9%iges Aluminium. Dieses bildet in Kontakt mit Sauerstoff innerhalb kürzester Zeit eine sehr dünne Oxidschicht von 3–5 nm Dicke aus, die eine weitere Korrosion des Bulkmaterials effektiv verlangsamt und somit zu einer sog. Passivierung des Aluminiums führt. Dieser Prozess wird durch das Eloxal-Verfahren (elektrolytische Oxidation von Aluminium) technisch nutzbar gemacht. Durch eine Anodisierung der Template in einem Elektrolyten mit pH-Wert  $< 5$  [110]



**Abb. 4.1:** Elektrolysezelle zur Eloxierung der Aluminiumtemplate: Das zu eloxierende Aluminiumstück wird anodisch gegen eine Bleikathode geschaltet. Als Elektrolyt dient 1 M Schwefelsäure.



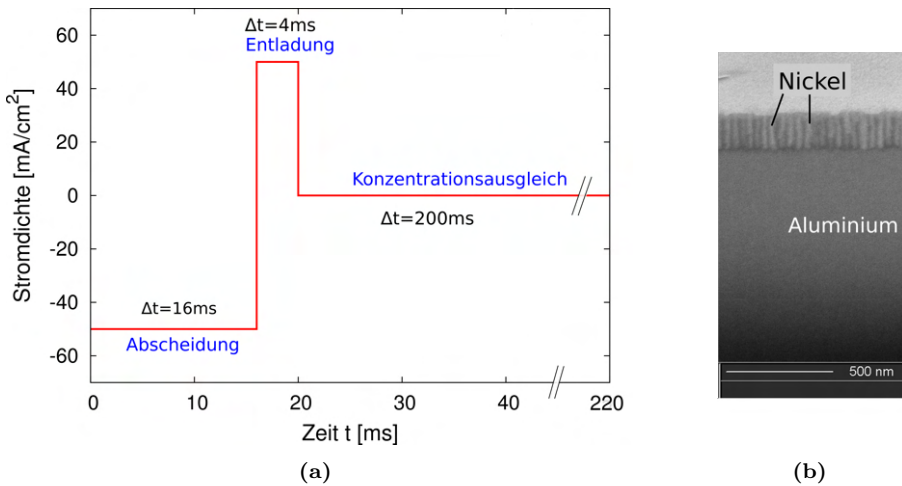
**Abb. 4.2:** Draufsicht auf die Porenstruktur nach der 2. Anodisierung [111].

wird es möglich, dass die Oxidschicht bis auf einige Hundert Mikrometer anwächst und eine Porenstruktur ausbildet. Dieser Prozess wird Eloxieren genannt und erfolgt konkret in einem 1-molaren Schwefelsäurebad, das auf  $-6^{\circ}\text{C}$  gekühlt ist (siehe Abbildung 4.1) für 24 Stunden. Das Aluminiumstück wird dabei als Anode und eine Bleifolie als Kathode verwendet.

Das Aluminium wird durch die anliegende Spannung zu  $\text{Al}^{3+}$  oxidiert, das mit gelöstem Sauerstoff und Hydroxidionen zu Aluminium(III)-Oxid reagiert. Um die Porenbildung zu gewährleisten, ist es essentiell, dass ein Teil des Aluminiumoxids wieder durch die Säure aufgelöst wird, wobei Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  in Lösung geht. Wird statt Schwefelsäure beispielsweise Perchlorsäure verwendet, so findet die Oxidlösung mit einer höheren Rate als die Oxidneubildung statt, wodurch es zur Abtragung des Materials kommt. Dieser Prozess wird als Elektropolitur bezeichnet und zur Vorbehandlung der Template genutzt. Die Oberfläche wird dabei zwar gleichmäßiger abgetragen als bei einer mechanischen Politur, auf Mikrometerebene bleiben dennoch kleine Unebenheiten zurück, welche beim anschließenden Eloxalverfahren als Keime für die Porenbildung fungieren. Einen sehr detaillierten Einblick in die Evolution der Porenbildung liefern die Publikationen [112, 113, 114, 115, 116, 117].

Während die in der Anfangsphase gebildeten Porenkanäle unregelmäßig sind, wird das Wachstum mit zunehmender Anodisierungsdauer immer geordneter. Diesen Effekt macht sich die zweistufige Anodisierung nach Masuda [118, 119] zu Nutze. Die während des ersten Eloxierens entstandenen Oxidporen werden dabei selektiv 24 Stunden lang mit einer Mischung aus Phosphorsäure (0,12 g/mol) und Chromsäure (0,2 g/mol) aufgelöst, wobei die zuletzt entstandenen Abdrücke der Porenböden auf dem Aluminium erhalten bleiben. Im Anschluss erfolgt eine zweite Anodisierung in 1-molarer Schwefelsäure bei  $-6^{\circ}\text{C}$ , bei der die Abdrücke als Keime für gleichförmige zylindrische Poren dienen. Die Dauer der zweiten Anodisierung wird über die geflossene Ladungsmenge





**Abb. 4.3:** (a) Sequenz der Strompulse beim Befüllen der Oxidporen mit Nickel. Während der 1. Sequenz werden die Nickelionen in den Poren abgeschieden, die 2. Sequenz dient der elektrostatischen Entladung des Templats und während der 3. Sequenz gleicht sich die Konzentration des Nিকেlelektrolyten durch die Diffusion der Nickelionen in die verarmten Regionen aus. (b) REM-Aufnahme des Querschnitts eines mit Nickel befüllten Templats [26].

pro Templatfläche geregelt. Bei einer Ladungsdichte von  $1 \text{ C/cm}^2$  wurde experimentell eine Schichtdicke von 416 nm ermittelt [120]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Ladungsdichte auf  $2 \text{ C/cm}^2$  gesetzt, was zu ca. 800–900 nm tiefen Poren führen sollte. Die Porenstruktur nach der zweiten Anodisierung ist in der REM-Abbildung 4.2 zu sehen [111].

#### 4.1.2 Elektrochemisches Befüllen der Template mit Nickel

Die bei der zweiten Anodisierung entstandene Porenstruktur wird direkt im Anschluss für 15 Minuten in 0,1-molarer wässriger Phosphorsäure aufgeweitet, wodurch die äußere Oxidschicht der Poren abgetragen wird. Diese Abdünnung ist insbesondere am Boden der Poren, am sogenannten Barriereoxid, von großer Bedeutung, da hier die eigentlichen elektrochemischen Reaktionen vonstatten gehen, es aber gleichzeitig eine hochohmige Barriere darstellt.

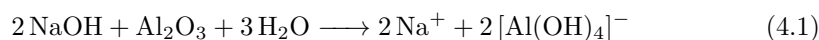
Nach der Aufweitung der Poren werden die Template einzeln in ein Nickel-Watts-Bad [121] (300 g/l  $\text{NiSO}_4$ , 45 g/l  $\text{NiCl}_2$ , 45 g/l  $\text{B(OH)}_3$ ) getaucht und kathodisch zwischen zwei anodisch geschaltete Nickelfolien geklemmt. Die Abfolge der Strompulse während einer Abscheidesequenz ist in Abbildung 4.3a als Funktion der Zeit gezeigt. Die eigentliche Abscheidung der gelösten  $\text{Ni}^+$ -Ionen findet während des ersten negativen Pulses statt. Der anschließende positive Puls dient der Entladung des Templats und verhindert eine elektrostatische Aufladung der Oberflächen. Da nach dem Ab-

scheiden der Elektrolyt an der Templatgrenzfläche lokal verarmt ist, folgt anschließend eine Wartezeit von 200 ms, während der ein diffusionsgetriebener Konzentrationsausgleich stattfindet. Eine REM-Aufnahme des Querschnitts eines befüllten Templats ist in Abbildung 4.3b gezeigt.

Der Grad der Befüllung und damit die Länge der Nickelnanostäbe wird über die Anzahl Sequenzen gesteuert. Typischerweise werden ca. 300–1000 Sequenzen je nach gewünschter Stablänge vorgegeben. Erfahrungsgemäß können mit 500 Sequenzen Nanostäbe mit einer mittleren Länge von  $\simeq 250$  nm hergestellt werden.

### 4.1.3 Herauslösen

Um die Nanostäbe aus dem Templat zu lösen, wird das Aluminiumoxid in Natronlauge aufgelöst. Die Oberfläche der Nanostäbe in wässriger Lösung ist elektrisch geladen, wodurch das Kolloid in erster Linie elektrostatisch stabilisiert wird. Durch die Zugabe von Natronlauge steigt die Ionenstärke der Lösung jedoch rapide, was zu einem Absinken der Debye-Abschirmlänge und zur Agglomeration der Teilchen führt (vgl. Abschnitt 3.2.1.2). Um das zu verhindern, wird der Natronlauge standardmäßig Polyvinylpyrrolidon (PVP,  $M_w = 8\,000$  g/mol) als sterischer Stabilisator zugegeben. Die Dauer des Prozesses ist pH-abhängig, wobei dieser nicht über pH 12,5 liegen sollte, da sonst die Agglomerationsrate höher ist als die Adsorptionsrate der PVP-Moleküle an der Oberfläche der Nanopartikel. Bei der Reaktion von Aluminiumoxid und Natronlauge



entstehen Natriumionen und Aluminate, die in Lösung übergehen. Der pH-Wert sinkt mit zunehmender Auflösung des Templats, weshalb in regelmäßigen Abständen NaOH mittels eines Dispensers (*Hirschmann Opus*) zugegeben wird.

Im Detail werden 2,7 g PVP in 270 ml Wasser gelöst und der pH-Wert durch eine initiale Zugabe von 2 ml NaOH (1 g/mol) auf ca. 12 angehoben. Die abzulösenden Template werden parallel in einen Halter geklemmt und in die Lösung getaucht. Die Rate, mit der im weiteren Verlauf, Natronlauge zugegeben wird, hängt von der Anzahl der abzulösenden Template ab. Bei vier Templaten wurde die Rate zwischen 0,05 und 0,065 ml/min gewählt und damit eine fast vollständige Ablösung nach durchschnittlich drei Stunden erzielt. In der Regel verbleiben einige Reste der Oxid/Nanostabschicht auf den Templaten, die durch kurze Behandlung im Ultraschallbad leicht gelöst werden können. Abschließend werden noch einmal 2 ml NaOH zugegeben und die Lösung für ca. 30 Minuten ruhen gelassen, wodurch letzte Oxidrückstände gelöst werden. Aufgrund der hohen Ionenkonzentration in der Lösung ist eine feine Dispergierung der Nanostä-

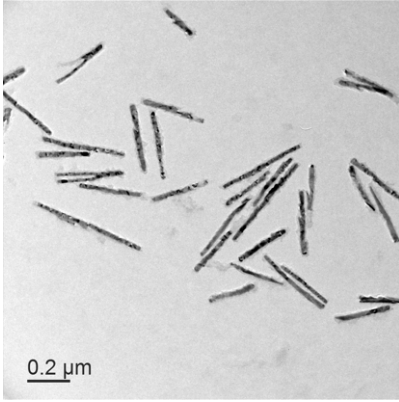
be nicht möglich. Die ferromagnetischen Partikel aggregieren zu lockeren Agglomeraten, die nach kurzfristiger Durchmischung im Ultraschallbad nach wenigen Minuten aufgrund der Schwerkraft wieder sedimentieren. Um ein stabiles Kolloid herzustellen, muss die Leitfähigkeit der Lösung durch sukzessives Reinigen verringert werden. Dazu wird die Lösung mehrfach zentrifugiert (11 000 U/min), der Überstand mit den gelösten Ionen abgeschüttet und die sedimentierten Partikel in entionisiertem Wasser (Leitfähigkeit  $\simeq 2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) mittels Ultraschall redispergiert. Nach fünf Wiederholungen ist die Leitfähigkeit des Überstandes unter  $5 \mu\text{S}/\text{cm}$  gesunken, was als sicheres Indiz für eine ausreichende Abnahme der Ionenkonzentration gewertet werden kann.

In der Lösung befinden sich trotz sorgfältigen Vorgehens stets einige harte Agglomerate, deren Redispergierung auch durch eine Senkung der Ionenstärke nicht mehr möglich ist. Das können beispielsweise Brocken von Partikeln sein, die noch von Oxidresten zusammengehalten werden oder Partikel, die aufgrund einer unvollständigen Ummantelung mit PVP nicht hinreichend sterisch stabilisiert sind. Diese harten Agglomerate haben einen größeren Sedimentationskoeffizienten als Einzelstäbe, weshalb mittels einer langsamen Zentrifugierung versucht wird sie sedimentieren zu lassen, während die Einzelstäbe in Lösung bleiben. Erfahrungsgemäß gelingt dies bei einer Umdrehungszahl von 1 054 U/min innerhalb von 2 Stunden.

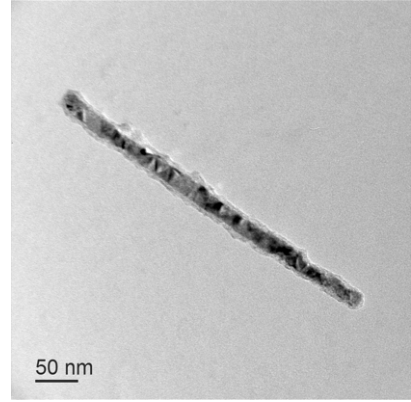
Nach diesen Schritten liegen die Partikel bestmöglich dispergiert vor und können weiter verarbeitet werden. Für den Einsatz in den PAM-Nanostab-Kompositen müssen die Oberflächen mit Polyacrylsäure modifiziert werden, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben wird. Zur Verwendung in den Gelatine-Nanostab-Kompositen können die Nanostäbe direkt nach der Herstellung mit Gelatine funktionalisiert werden (siehe Abschnitt 7.3).

## 4.2 Charakterisierung der Nanostäbe

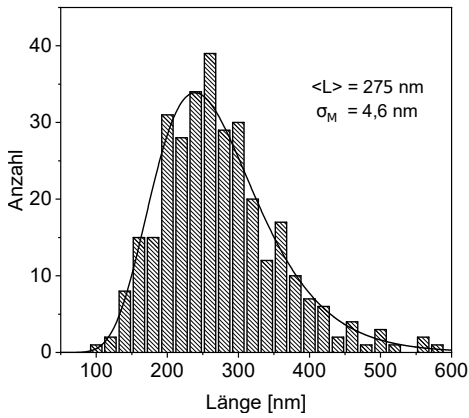
Nach der Herstellung der Kolloide wird die mittlere Länge der Nanostäbe mittels TEM vermessen und anschließend eine SF-OT-Messung zur Bestimmung ihres mittleren magnetischen Moments und des Durchmessers des magnetischen Kerns durchgeführt. Die hydrodynamischen Eigenschaften in Form des Geometriefaktors  $K_v$  werden anschließend aus einer OF-OT-Messung berechnet. Exemplarisch wird die Charakterisierung der Nanostabcharge Ni/G1 gezeigt, die charakteristischen Parameter aller anderen in dieser Arbeit verwendeten Kolloide sind abschließend in Tabelle 4.1 auf Seite 70 zusammengefasst.



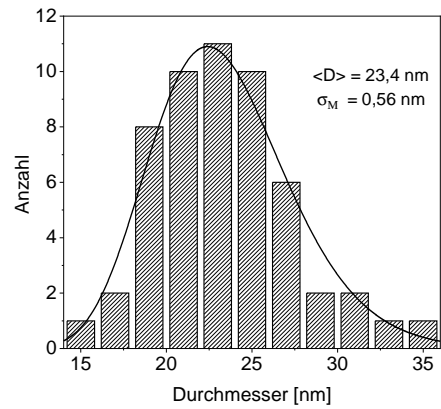
(a)



(b)



(c)



(d)

**Abb. 4.4:** (a),(b) TEM-Aufnahmen des Nanostabkolloides Ni/G1. (c) Histogramm der Vermessung von Länge und (d) Durchmesser der TEM-Aufnahmen des Kolloids Ni/G1 mit logarithmischer Normalverteilung, Angabe der Mittelwerte  $\langle L \rangle$  und  $\langle D \rangle$  sowie der mittlerer Standardabweichung der Mittelwerte  $\sigma_M$ .

### 4.2.1 TEM-Aufnahmen

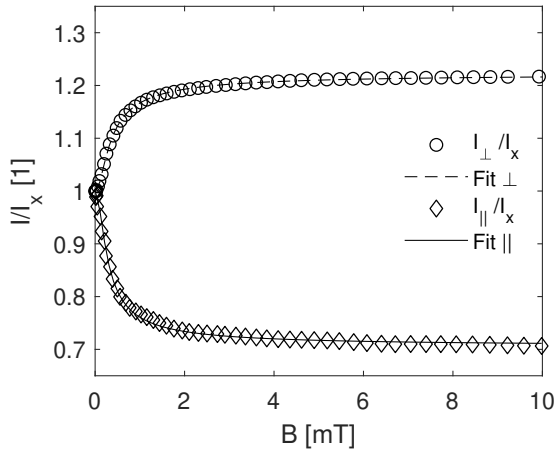
Abbildung 4.4a zeigt eine TEM-Aufnahme des Kolloides Ni/G1. Die Mehrzahl der Partikel ist uniaxial, es sind jedoch auch vereinzelt Verzweigungen zu erkennen, die aller Wahrscheinlichkeit nach auf Fehler in der Ordnung der Oxidporen des Templates bei der Herstellung zurückzuführen sind. Die Einzelaufnahme 4.4b zeigt deutlich die polykristalline Struktur innerhalb des Nickelkerns und eine dünne ca. 1–2 nm dicke Schicht mit abweichendem Kontrast. Mit Hilfe einer EDX-Analyse konnte Aluminium nachgewiesen werden, was die Erklärung nahelegt, dass es sich um Rückstände von Aluminaten bzw. Natriumaluminaten handelt, die beim Auflösen des Aluminiumoxids in Natronlauge entstehen (siehe Gleichung 4.1, Seite 64). Diese Beobachtung deckt sich mit früheren Arbeiten [27, 122]. Die erhöhte Oberflächenrauigkeit hat einen deutlichen Einfluss auf die Oszillationsdynamik der Nanostäbe.

Anhand der TEM-Aufnahmen wurden die Länge von 318 Nanostäben und der Durchmesser von 54 Nanostäben mittels der Software *ImageJ* vermessen. Die hieraus berechneten Mittelwerte und Standardabweichungen der Mittelwerte sind in den Histogrammen 4.4c und 4.4d angegeben. Die Streuung von Länge und Durchmesser wird gut durch eine logarithmische Normalverteilung wiedergegeben.

### 4.2.2 SF-OT-Messung

Zur Messung der optischen Transmissionseigenschaften im statischen Feld wurden 23  $\mu\text{l}$  des Kolloides Ni/G1 in 1 000  $\mu\text{l}$  entionisiertem Wasser suspendiert, einige Minuten im Ultraschallbad homogenisiert und nach Einbau im SF-OT-Aufbau die transmittierte Intensität als Funktion der magnetischen Flussdichte gemessen.

Die Messung wurde für die Fälle mit Feldrichtung parallel und senkrecht zur Polarisationsrichtung durchgeführt. Die Daten beider Einzelläste sind in Abbildung 4.5 gezeigt. Die Anpassung erfolgte mit Gleichung 3.1 und den Fitparametern Anzahldichte  $N$  und Durchmesser  $d$ . Aus ihm wird zusammen mit der mittleren Länge und der Sättigungsmagnetisierung das mittlere Moment  $m$  berechnet, das zusammen mit der Anzahldichte in Tabelle 4.6 aufgeführt ist. Die Werte, die aus den Anpassungen der Einzelläste gewonnen wurden, unterscheiden sich um ungefähr 5 % ( $m_{\perp} = 0,94 \cdot m_{\parallel}$  und  $N_{\perp} = 1,05 \cdot N_{\parallel}$ ). Diese Abweichung ist vermutlich auf eine nicht exakte Beschreibung der Extinktionseigenschaften realer Nanostäbe zurückzuführen. So wurde bei der FEM-Simulation der Extinktionsquerschnitte in [97], die zur Auswertung genutzt wurde, beispielsweise von idealen uniaxialen Nickelzylindern ausgegangen, was nur begrenzt Gültigkeit hat, wie TEM-Aufnahmen gezeigt haben. Da die Abweichungen gering sind, wird im Folgenden das arithmetische Mittel der Größen aus Senkrecht- und Parallelanpassung verwendet.



**Abb. 4.5:** SF-OT-Messung des Kolloides Ni/G1 mit Anpassung der Äste senkrecht und parallel zur Polarisationsrichtung nach Gleichung 3.1.

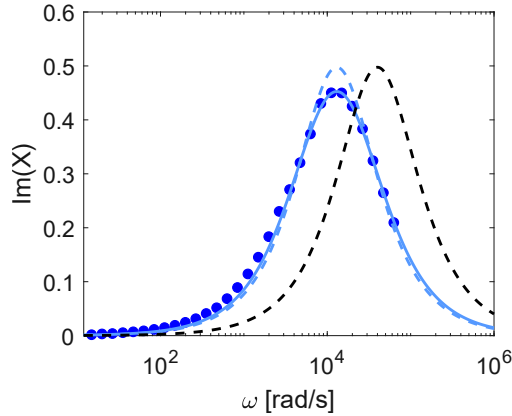
	$m [10^{-17} \text{Am}^2]$	$N [10^{15}/\text{m}^3]$
Fit $\perp$	4,81	6,47
Fit $\parallel$	5,12	6,15
Mittel	4,97	6,31

**Abb. 4.6:** Fitparameter der Einzeläste und arithmetisches Mittel.

### 4.2.3 OF-OT-Messung

Die optische Transmissionsmessung im oszillierenden Magnetfeld dient der Bestimmung der hydrodynamischen Abmessungen in Form des Geometriefaktors  $K_v$ , der im Kontext des erweiterten Stoner-Wohlfarth-Modells in Abschnitt 2.1.2.1 und der Partikel-Matrix-Wechselwirkungen in Abschnitt 2.4.1 eingeführt wurde und sowohl im eSW-Deformationsmodell in Abschnitt 5.2 als auch bei den Adsorptionsmessungen in Abschnitt 7.3 relevant werden wird.

Die OF-OT-Messung wird an derselben stark verdünnten Kolloidprobe wie die SF-OT-Messung durchgeführt. Die Amplitude des oszillierenden Magnetfeldes betrug  $\mu_0 H = 8 \text{ mT}$  und die Winkelamplitude  $\alpha_0 = 12^\circ$ . Vor der eigentlichen Messung des frequenzabhängigen Oszillationsspektrums wird zunächst die Größe  $T_\perp - T_\parallel$  aus Gleichung 3.11, Seite 56, bestimmt. Der Imaginärteil  $\text{Im}\langle X \rangle$  der Antwortfunktion in Abhängigkeit der angelegten Frequenz  $\omega$  ist in Abbildung 4.7 dargestellt (blaue Kreise). Die Anpassung wurde einmal unter Einbezug einer Lognormal-Gewichtung der Relaxationsfrequenzen (blaue Linie, siehe Gleichung 2.67, Seite 46) und einmal ohne vorgenommen (blau gestrichelt). Das heißt im letzten Fall wird davon ausgegangen, dass die charakteristische



**Abb. 4.7:** Imaginärteil der OF-OT-Responsefunktion: Messung des Kolloides Ni/G1 (blaue Punkte), Anpassung mit (blaue Linie) und ohne (blau gestrichelt) Einbezug der Verteilungsfunktion der Relaxationsfrequenzen und theoretischer Verlauf unter Verwendung der mittleren Stablänge  $L = 273$  nm aus TEM-Aufnahmen und des Rotationsreibungskoeffizienten nach Aragon [106] (schwarz gestrichelt).

Frequenz aller Nanostäbe des Ensembles identisch ist, wohingegen bei der gewichteten Anpassung die Verteilung der Relaxationsfrequenzen berücksichtigt wird. Offenkundig wird die Abflachung der Messdaten dadurch gut wiedergegeben. Zusätzlich wurde der theoretische Verlauf von  $\text{Im}\langle X \rangle$  unter Verwendung des Rotationsreibungskoeffizienten nach Aragon [106], der mittleren Länge und des Durchmesser aus TEM-Aufnahmen und der Viskosität von reinem Wasser  $\eta = 1$  mPas berechnet (schwarz gestrichelt). Die Lage des Maximums ist hier um einen Faktor  $\simeq 3$  zu höheren Frequenzen verschoben. Diese Abweichung wurde bereits von A. Günther [28] beobachtet und mittels dynamischer Lichtstreuung bestätigt. Unter anderem lässt sich diese Abweichung dadurch begründen, dass bei TEM-Aufnahmen lediglich die geometrischen Abmessungen der Partikel bestimmt werden. In wässriger Lösung wirken sich jedoch zu einem geringen Anteil die gequollene PVP-Schicht und zu einem weit größeren Anteil die Oberflächenrauigkeit der Partikeloberfläche auf die Oszillationsdynamik aus (siehe Abbildung 4.4b). All diese Faktoren führen dazu, dass das hydrodynamische Volumen der Partikel effektiv größer ist als das reine magnetische Volumen. Der gemessene hydrodynamische Geometriefaktor  $K_v$ , die mittels TEM bestimmte mittlere Länge sowie der mittlere Durchmesser und das mittlere magnetische Moment aus der SF-OT-Messung sind für alle in dieser Arbeit verwendeten Kolloide in Tabelle 4.1 gelistet.

	$L$	$D$	$m$	$K_v$
	nm	nm	$10^{-17} \text{Am}^2$	$10^{-20} \text{m}^3$
Ni/Ads1	125	21,3	2,2	0,78
Ni/Ads2	200	21,1	3,4	0,72
Ni/Ads3	400	21,3	7,9	6,4
Ni/Ads4	700	13,7	5,1	14
Ni/Ads5	320	19,6	4,7	5,0
Ni/PAA1	550	19,2	9,4	20,0
Ni/PAA2	333	21,8	5,5	4,9
Ni/PAA3	275	20,6	4,6	4,3
Ni/G1	275	20,6	5,0	4,3

**Tabelle 4.1:** Mittlere Länge  $L$  aus TEM-Aufnahmen, Durchmesser  $D$  und mittleres magnetisches Moment  $m$  aus SF-OT- sowie Geometriefaktor  $K_v$  aus OF-OT-Messungen aller in dieser Arbeit verwendeten Kolloidchargen.



## 5 Modell der makroskopischen feldinduzierten Deformation

In der klassischen Mechanik werden Deformationen durch externe Drehmomente und Punktkräfte oder durch Volumenkräfte hervorgerufen. Letzteres tritt zum Beispiel bei der Verformung eines Körpers unter seinem Eigengewicht auf. Die Deformation in Folge eines intrinsischen Volumendrehmoments, das über die fixierten Nanopartikel auf die Matrix übertragen wird, führt zu einer Asymmetrie des Cauchy-Spannungstensors und macht mathematische Erweiterungen der klassischen Kontinuumsmechanik notwendig. Eine ist die Theorie der mikropolaren Elastizität, basierend auf den Arbeiten von Cosserat und Cosserat [123, 124], bei der lokale Mikrorotationen als zusätzlicher Freiheitsgrad zugelassen werden [125, 126, 127, 128, 129]. Bei einem anderen Ansatz, dient der Gradient des Rotationsvektors als Krümmungstensor [130, 131, 132]. Diesen Modellen ist gemein, dass sie bei Systemen relevant sind, bei denen die mechanischen Eigenschaften auf Mikro- oder Nanoebene von den makroskopischen Eigenschaften abweichen. Das kann beispielsweise durch eine Mikrostrukturierung verursacht werden. Wird diese Skalenabhängigkeit in detail vernachlässigt, kann der asymmetrische Spannungstensor in der klassischen Kontinuumsmechanik beispielsweise in einer Finite-Elemente-Routine implementiert werden, wie von Zhao et al. gezeigt [133]. Damit konnte die Verformung von hochkonzentrierten hartmagnetischen NdFeB-Kompositen bei Biegewinkeln bis zu  $90^\circ$  modelliert werden.

Im Gegensatz zu oben genannten Beispielen ist der Partikelanteil der PAM-Modell-Komposite so gering, dass die Annahme eines kontinuierlichen elastischen Mediums bei mesoskopischer Betrachtung valide ist. Zur Modellierung des spezifischen orientierungsabhängigen Drehmoments der Nanostäbe wird das phänomenologische SW-Modell mit den in Abschnitt 2.2 vorgestellten Anpassungen an eine weichelastische Matrix (eSW) und der Anisotropiekonstantenverteilung  $P(K_a)$  verwendet und mit einer klassischen mechanischen Biegetheorie verknüpft. Neben der endlichen Anisotropie muss das Modell die intrinsische Natur des Volumendrehmoments berücksichtigen, die zu einer impliziten Abhängigkeit zwischen Deformation und Drehmoment führt. Als klassische mechanische Modellkomponente wird die Euler-Bernoulli-Theorie (EBT) gewählt. Die Anwendung der EBT setzt folgende Bedingungen voraus:

1. Der Biegebalken ist schlank, d. h. seine Länge ist deutlich größer als die Querschnittsabmessungen.
2. Querschnitte, die vor der Verformung rechtwinklig zur Neutrallinie sind, sind es auch nach der Verformung noch, d. h. es tritt keine Schubverformung auf<sup>12</sup>.
3. Die Verformung wird auf kleine Biegewinkel beschränkt.

Die Torsion wird analog zur EBT durch die Saint-Venantsche Theorie der freien Verwölbung beschrieben und aufgrund ihrer ähnlichen Ergebnisse nur kurz in Kapitel 5.2.1 thematisiert. Wenn im Folgenden vom „Biegewinkel“ die Rede ist, so gilt die Aussage analog für den „Torsionswinkel“.

## 5.1 Euler-Bernoulli-Biegetheorie (EBT)

Wirkt auf ein homogenes elastisches Filament das Biegemoment  $M_B$ , so wird ein Teil gedehnt und der gegenüberliegende Teil gestaucht. In der Mitte befindet sich die neutrale Faser oder Schwerpunktfaser, in die der Ursprung des Koordinatensystems gelegt wird und deren Länge sich bei der Verformung nicht ändert (siehe Abbildung 5.1a). Für ihren Krümmungsradius  $\rho$  gilt

$$ds = \rho d\alpha. \quad (5.1)$$

Eine Längsfaser im Abstand  $y$  von der neutralen Faser wird durch die Verformung um

$$(\rho + y) d\alpha - ds = \rho d\alpha + y d\alpha - ds = y d\alpha, \quad (5.2)$$

verlängert, woraus sich die Dehnung

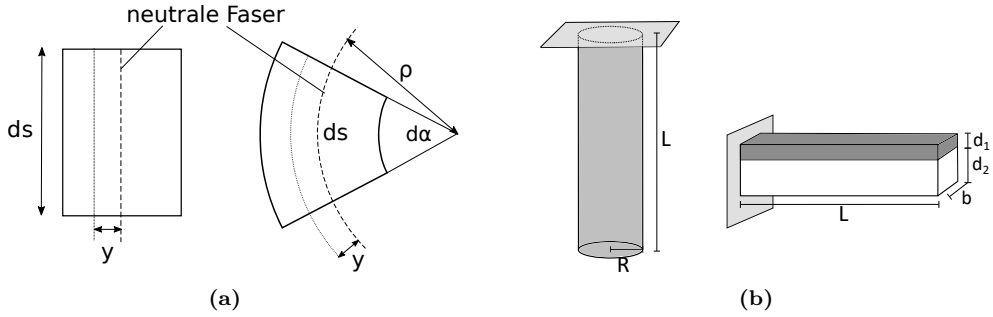
$$\epsilon = \frac{y d\alpha}{ds} = \frac{y d\alpha}{\rho d\alpha} = \frac{y}{\rho} \quad (5.3)$$

berechnen lässt. Unter der Voraussetzung einer linear-elastischen Verformung kann das Hooksche Gesetz angewendet werden, das die Dehnung  $\epsilon$  mit dem Youngschen Modul  $E$  und der Biegespannung  $\sigma$  verknüpft

$$\sigma = E\epsilon = y \frac{E}{\rho}. \quad (5.4)$$

---

<sup>12</sup> Bei Balken mit Schubverformung wird oft auf die Timoshenko-Balkentheorie zurückgegriffen, mit der auch die Verformung kurzer Balken berechnet werden kann. Bei Aspektverhältnissen  $n > 7$  liegen die Unterschiede zwischen EBT und der Timoshenko-Theorie unterhalb von  $\simeq 5\%$  [134], so dass im Folgenden ausschließlich die EBT verwendet wird.



**Abb. 5.1:** (a) Deformation eines Volumenelementes durch ein Biegemoment: Gerade Fasern werden zu konzentrischen Kreisen mit Krümmungsradius  $\rho$ . Die Länge der neutralen Faser ändert sich durch die Verformung nicht. (b) Geometrie der PAM-Komposite (Zylinder, links) und der Gelatine-Komposite (Quader, rechts), nicht maßstabsgetreu. Die Gelatine-Nanostab-Komposite weisen herstellungsbedingt einen Zweischicht-Aufbau aus Nanostab-Komposit (Dicke  $d_1$ ) und reinem Gelatine-Hydrogel (Dicke  $d_2$ ) auf.

Für die Spannungsverteilung  $\sigma(y)$  müssen zwei Bedingungen erfüllt sein, um ein mechanisches Gleichgewicht zu garantieren (Kapitel 16.1 in [135]):

- An jedem Punkt des Filaments muss die resultierende Kraft verschwinden, da ansonsten eine externe Kraft in Längsrichtung wirken würde.

$$\int \sigma \, dA = 0. \quad (5.5)$$

- Das interne Biegemoment muss gleich dem Gesamtbiegemoment  $M_B(s)$  an der Stelle  $x = s$  sein.

$$\int y \sigma \, dA = M_B. \quad (5.6)$$

Für eine homogene linear-elastische Matrix wie die PAM-Komposite folgt aus den Gleichungen 5.4 und 5.6

$$M_B = \frac{E}{\rho} \int y^2 \, dA = \frac{EI}{\rho} \quad (5.7)$$

mit dem Flächenträgheitsmoment  $I = \int y^2 \, dA$ . Für den Krümmungsradius  $\rho$  kann gezeigt werden, dass gilt

$$\frac{1}{\rho} = \frac{y''}{[1 + (y')^2]^{\frac{3}{2}}} \simeq y'', \quad (5.8)$$

wobei im letzten Schritt die Näherung für kleine Verformungen  $y'^2 = \tan(\omega)^2 \simeq 0$  eingesetzt wurde. Der Fehler, der durch die Kleinwinkelnäherung entsteht, ist  $< 5\%$  für Biegewinkel  $\omega < 15^\circ$ . Unter Berücksichtigung, dass ein positives Biegemoment eine negative Krümmung hervor ruft, ergibt sich zusammengefasst die Differentialgleichung

für den Biegewinkel  $\omega(s) \simeq \tan \omega = \partial y / \partial s = y'$

$$M_B = EI \frac{\partial \omega}{\partial s}. \quad (5.9)$$

Der Term  $EI$  fasst dabei die geometrieabhängigen mechanischen Eigenschaften zusammen und wird auch als Biegesteifigkeit bezeichnet. Das Flächenträgheitsmoment eines Zylinders mit Radius  $R$  und Querschnittsfläche  $A$  (vgl. Abbildung 5.1b(links) eines PAM-Komposits) beträgt  $I = \int y^2 dA = AR^2/4$ .

Bei den Gelatinekompositen handelt es sich herstellungsbedingt um einen Zweischicht-Balken mit elastischen Moduln  $E_1$  der Nanostab-Kompositschicht und  $E_2$  des reinen Gelatine-Hydrogeles (siehe Skizze 5.1b(rechts)). Die neutrale Faser liegt bei einem solchen Aufbau im Allgemeinen nicht in der Mitte des Biegebalkens. Aus dem Kräftegleichgewicht in Gleichung 5.5 kann ihre Lage  $y_0$  aus

$$\int \sigma dA = \int E_i \epsilon dA = b \left( \int_{-d_1}^0 \frac{E_1}{\rho} (y - y_0) dy + \int_0^{d_2} \frac{E_2}{\rho} (y - y_0) dy \right) \quad (5.10)$$

$$= \frac{b}{\rho} y_0 (E_1 d_1 + E_2 d_2) + \frac{b}{2\rho} (E_1 d_1^2 - E_2 d_2^2) = 0 \quad (5.11)$$

berechnet werden. Aus dem Drehmomentengleichgewicht in Gleichung 5.6 ergibt sich das Biegemoment

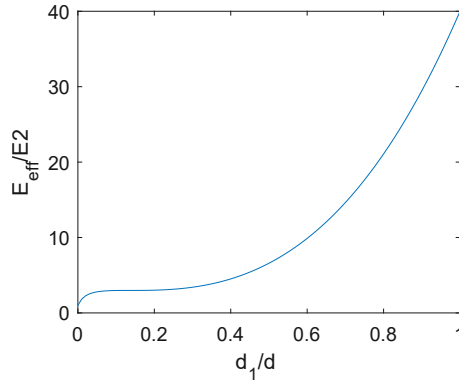
$$\int y \sigma dA = \int E_i \epsilon y dA = b \left( \int_{-d_1}^0 \frac{E_1}{\rho} (y^2 - y_0 y) dy + \int_0^{d_2} \frac{E_2}{\rho} (y^2 - y_0 y) dy \right) \quad (5.12)$$

$$= \frac{b}{2\rho} y_0 (E_1 d_1^2 - E_2 d_2^2) + \frac{b}{3\rho} (E_1 d_1^3 + E_2 d_2^3) = M_B. \quad (5.13)$$

Formt man beide Gleichungen nach  $y_0$  um und setzt sie gleich, ergibt sich für die Differentialgleichung des Biegewinkels eines Zweischicht-Balkens

$$M_B = \underbrace{\frac{b}{12} \frac{E_1^2 d_1^4 + E_1 d_1 E_2 d_2 (4d_1^2 + 6d_1 d_2 + 4d_2^2) + E_2^2 d_2^4}{E_1 d_1 + E_2 d_2}}_{(EI)_{\text{eff}}} \frac{\partial \omega}{\partial s}, \quad (5.14)$$

mit der effektiven Biegesteifigkeit der Doppelschicht  $(EI)_{\text{eff}}$  [136]. Alternativ kann die resultierende Änderung der Biegesteifigkeit durch die Doppelschicht als effektiver Elastizitätsmodul  $E_{\text{eff}} = (EI)_{\text{eff}}/I$  mit dem Flächenträgheitsmoment eines Einfachbalkens  $I = bd^3/12$  ausgedrückt werden. Dieser ist in Abbildung 5.2 exemplarisch für den Fall dargestellt, dass der Kompositmodul 40-mal größer ist als der Modul der reinen Glycerolgelatine,  $E_1 = 40E_2$ . Als Funktion des relativen Anteils der Kompositschicht

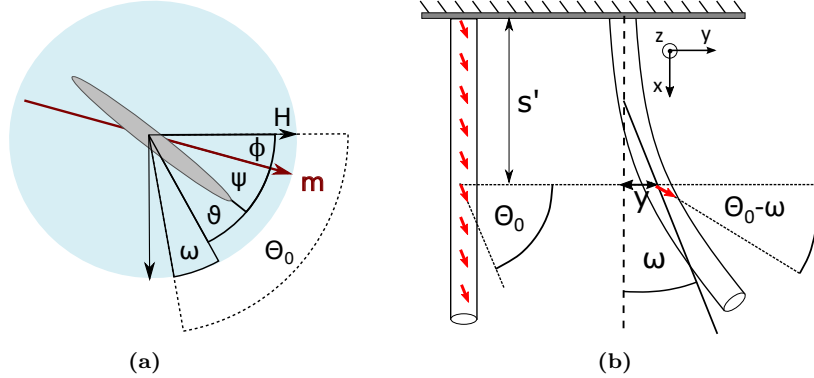


**Abb. 5.2:** Normierter effektiver Elastizitätsmodul eines Doppelschichtbalkens als Funktion des Anteils der Kompositdicke an der Gesamtdicke.

an der Gesamtdicke  $d_1/d$  steigt der auf  $E_2$  normierte effektive Doppelschichtmodul nicht-linear zwischen den beiden Grenzfällen  $E_{\text{eff}}(d_1 = 0) = E_2$  und  $E_{\text{eff}}(d_1 = d) = E_1$ , wobei sich nach einem initialen Anstieg ein Plateau zwischen  $0,1 < d_1/d < 0,4$  bildet. Das heißt, für Anteile der Kompositdicke von ca. 10 % bis 40 % ist der effektive Modul fast konstant.

Das in diesem Abschnitt eingeführt Biegemoment  $M_B$  der EBT dient als Bindeglied zum erweiterten Stoner-Wohlfahrt-Modell (eSW), das die Magnetisierung eines ellipsoidalen Körpers in einer weichelastischen Matrix beschreibt (vgl. Abschnitt 2.1.2.1). Dieses Modell wird im nächsten Abschnitt um die makroskopische Deformation als zusätzlichen Freiheitsgrad erweitert.

## 5.2 Adaption des erweiterten Stoner-Wohlfahrt-Modells (eSW) mit der Euler-Bernoulli-Theorie



**Abb. 5.3:** (a) Mikroskopische Betrachtung: Neben der Rotation des magnetischen Moments  $m$  aus der Anisotropieachse um den Winkel  $\psi$  und des elastischen lokalen Rotationswinkels  $\vartheta$  des Nanostabs wird das gesamte System durch die makroskopische Deformation um den Biegewinkel  $\omega$  rotiert. (b) Makroskopische Betrachtung: Der initiale Texturwinkel  $\Theta_0 = \text{konst.}$  wird durch die Biegung um den Biegewinkel  $\omega$  verringert auf  $\Theta(s) = \Theta_0 - \omega(s)$ .

Betrachten wir ein Kompositfilament der Länge  $L$  und der Querschnittsfläche  $A$  in dem Nanostäbe mit einer Anzahldichte  $N$  homogen verteilt sind. Die magnetische Drehmomentdichte innerhalb des Körpers ist das Produkt aus dem Drehmoment eines Einzelstabes  $T(s)$  an der Stelle  $L = s$  und ihrer Dichte  $N$

$$\tau_m = N \cdot T. \quad (5.15)$$

Das feldinduzierte Biegemoment in einem infinitesimalen Volumenelement  $dV = A ds$  beträgt  $dM_B = \tau_m dV = \tau_m A ds$  und seine differentielle Änderung somit

$$\frac{dM_B}{ds} = \tau_m \cdot A. \quad (5.16)$$

Bei konstanter Biegesteifigkeit ergibt sich daraus zusammen mit Gleichung 5.9 eine Differentialgleichung zweiter Ordnung für den drehmomentinduzierten Biegewinkel

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial s^2} = \frac{\tau_m A}{EI}. \quad (5.17)$$

In der mikroskopischen Betrachtung eines Einzelstabes in Abbildung 5.3a ist zusätzlich zu den Winkeln des eSW-Modells  $\phi$ ,  $\psi$  und  $\vartheta$ , die in Abschnitt 2.1.2.1 eingeführt

wurden, der Biegewinkel  $\omega$  des Filaments eingezeichnet. Für die Winkelsumme gilt  $\Theta_0 = \omega + \vartheta + \psi + \phi$ . Wie in der makroskopischen Betrachtung des gesamten Filaments in Abbildung 5.3b deutlich wird, verringert sich der Inklinationswinkel  $\Theta_0$  durch die Deformation auf  $\Theta = \Theta_0 - \omega$ , was durch die inhärente Abhängigkeit der Drehmomentdichte von  $\Theta_0$  wiederum eine Verringerung der Deformation zur Folge hat. Der Zeeman-Winkel  $\phi$ , der Anisotropiewinkel  $\psi$  und der lokale Rotationswinkel  $\vartheta$  des Stabes werden durch diese Rückkopplung zu einer impliziten Funktion von  $\omega$  und das Drehmoment eines Einzelstabes im eSW-Deformationsmodell ergibt sich über die Drehmomentgleichgewichte zu

$$T = \mu_0 H \sin \phi(\omega) = \underbrace{\frac{2K_a V}{m}}_{:=C_a} \sin \psi(\omega) \cos \psi(\omega) = \underbrace{\frac{K_v G}{m}}_{:=C_e} \vartheta \quad (5.18)$$

und die zu lösende Differentialgleichung zu

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial s_n^2} = \underbrace{\frac{mNAL^2}{EI}}_{K_B} \mu_0 H \sin \phi(\omega). \quad (5.19)$$

Dabei wurden der Übersichtlichkeit halber die dimensionslose Koordinate  $s_n = s/L$  eingeführt, sowie die drei Modellparameter

$$K_B = \frac{mNAL^2}{EI}, \quad (5.20)$$

$$C_a = \frac{2K_a V}{m} = \frac{2K_a}{M_s}, \quad (5.21)$$

$$C_e = \frac{K_v G}{m}. \quad (5.22)$$

$K_B$  fasst die mechanischen und geometrischen Eigenschaften des Kompositzylinders (E-Modul  $E$ , Querschnittsfläche  $A$  und Länge  $L$ , Flächenträgheitsmoment  $I$ ) und die magnetostatischen Eigenschaften der Nanostäbe (magnetisches Moment eines Einzelstabes  $m$  und deren Volumendichte  $N$ ) zusammen. Der Parameter  $C_a$  beschreibt den Einfluss der endliche Anisotropie der Partikel in Form der Anisotropie-Konstante  $K_a$ , bezogen auf die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von Nickel, und  $C_e$  das hydrodynamische Volumen der Partikel und seine Rotation innerhalb der Matrix mit Schermodul  $G$ .

Die Differentialgleichung 5.19 wird mit dem Differenzenverfahren als Fixpunktiteration gelöst. Im ersten Schritt wird dabei auf der rechten Seite der Gleichung  $\omega = 0$  gesetzt, der initiale Biegewinkel berechnet und in die nächste Iteration zur Berechnung des Biegemoments übergeben. Die Lösung der DGL nähert sich iterativ der exakten Lösung

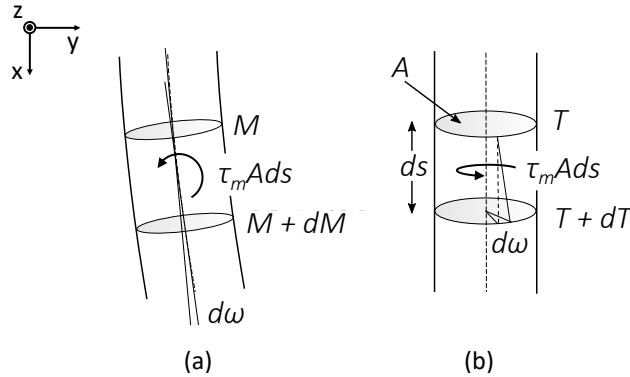
an (siehe Abbildung A.10). Die Biegelinie  $y(x)$  wird aus dem Biegewinkel  $\omega$  gemäß

$$x(s_n) = \int_0^{s_n} \cos \omega \, ds, \quad (5.23)$$

$$y(s_n) = \int_0^{s_n} \sin \omega \, ds, \quad (5.24)$$

berechnet.

### 5.2.1 Zusammenhang zwischen Biegung und Torsion



**Abb. 5.4:** (a) Eine Biegedeformation im homogenen Horizontalfeld wird durch eine magnetische Texturierung in der  $x$ - $y$ -Ebene hervorgerufen. (b) Eine Torsion wird generiert, wenn die magnetische Texturierung in der  $y$ - $z$ -Ebene liegt. Das magnetisch induzierte Biege- bzw. Torsionsmoment im Volumenabschnitt  $dV = A \, ds$  ist in beiden Fällen betragsgleich  $\tau_m A \, ds$ .

Die einfache Biegung der Filamente im homogenen Horizontalfeld wird durch eine magnetische Texturierung in der  $x$ - $y$ -Ebene erzeugt, wie in Abbildung 5.4a skizziert. Im Gegensatz dazu wird der Körper tordiert, wenn die magnetischen Anisotropieachsen in der  $y$ - $z$ -Ebene liegen und die Texturachse entgegen der Aktuationsfeldrichtung rotiert wird (siehe Abbildung 5.4b). Den Zusammenhang zwischen Torsionswinkel  $\omega$  und Torsionsmoment  $\tilde{T}$  liefert die Theorie nach St. Venant [137]

$$\frac{\partial \omega}{\partial s} = \frac{\tilde{T}}{GI_p}, \quad (5.25)$$

der in völliger Analogie zum Bernoulli-Biegewinkel in Gleichung 5.9 steht, wenn das Biegemoment  $M_B$  durch das Torsionsmoment  $\tilde{T}$ , der E-Modul  $E$  durch den Schermodul  $G$  und das Flächenträgheitsmoment  $I$  durch das polare Trägheitsmoment  $I_p$  ersetzt werden. Für letzteres gilt im Fall kreisrunder Querschnitte  $I_p = 2I$  und für den Schubmodul isotroper Medien mit Poisson-Zahl  $\nu$  (für PAM-Hydrogele gilt  $\nu =$



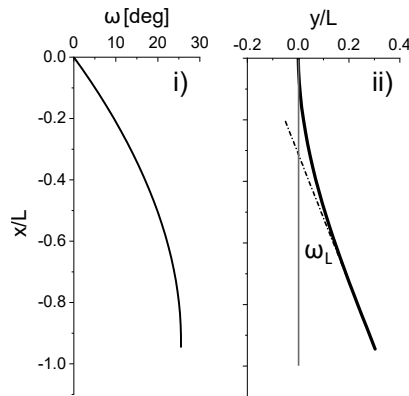
0,457 [138]):  $G \simeq E/3$ . Damit ergibt sich eine äquivalente Differentialgleichung zur Biegegleichung 5.19 bei der lediglich der geometrische Modellparameter um eine Konstante variiert

$$K_T = \frac{mNAL^2}{GI_P} = \frac{3}{2}K_B. \quad (5.26)$$

Biegung und Torsion werden daher bis auf einen konstanten Faktor gleich ausgewertet.

## 5.3 Modellierung

### 5.3.1 HND-Deformationsmodell



**Abb. 5.5:** Im HND-Modell mit Gleichung 5.27 berechneter normierter Biegewinkel (links) und Biegelinie (rechts) eines Filaments mit  $K_B\mu_0H = 1$  und  $\Theta_0 = 90^\circ$ . Die Krümmung ist im oberen Bereich am stärksten und nimmt zum freien Ende hin ab.

Der Kern der Modellierung ist der Vergleich zwischen dem in Abschnitt 5.2 vorgestellten Deformationsmodell und der HND-Näherung („**H**ard **n**on-rotating **d**ipol“). Letztere approximiert die Partikel als harte magnetische Dipole mit unendlich großer Anisotropie ( $K_a = \infty$ ), die keine lokale Rotation innerhalb der Matrix ausführen können. Das heißt, sowohl die Magnetisierung innerhalb der Partikelachse, als auch die lokale Orientierung der Partikel innerhalb der Matrix werden als fixiert betrachtet. Die zu lösende Differentialgleichung des Biegewinkels vereinfacht sich dadurch zu

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial s^2} = K_{B,T}\mu_0H \sin(\Theta_0 - \omega). \quad (5.27)$$

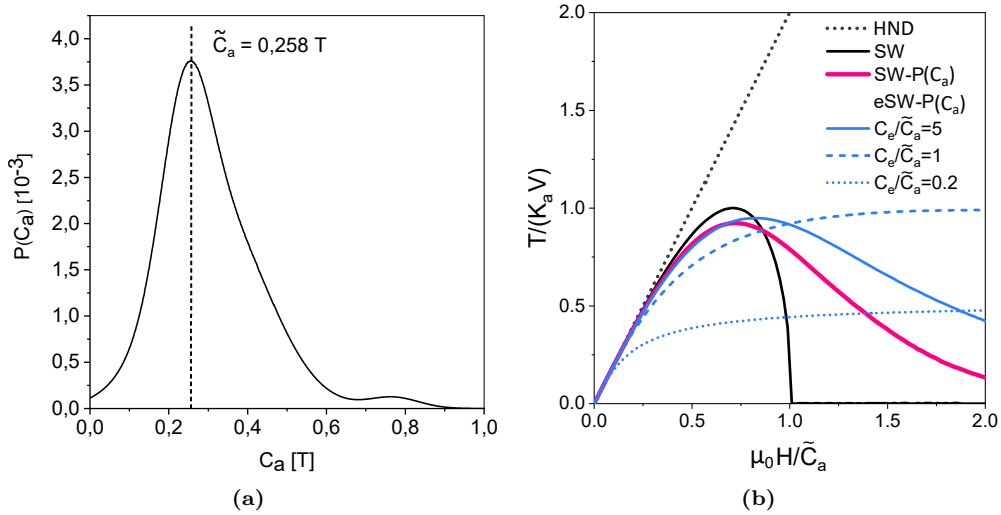
Der Zeeman-Winkel  $\phi$  des SW-Modells wurde hier durch den initialen Inklinationswinkel  $\Theta_0$  ersetzt, da das magnetische Moment stets kollinear zur Partikelachse ist. Die Rückkopplung zwischen Biegewinkel und Drehmoment, die nicht vom eSW-Modell,

sondern von der intrinsischen Natur des Volumendrehmoments herrührt, wird beibehalten. Die Drehmomentengleichung 5.18 des eSW-Modells entfällt hingegen ersatzlos. Im HND-Modell existiert konsequenterweise nur ein Fitparameter  $K_B$  bzw.  $K_T$ . Gleichung 5.27 wurde exemplarisch für  $K_B\mu_0H = 1$  und  $\Theta_0 = 90^\circ$  gelöst und mit den Gleichungen 5.23 und 5.24 zur Biegelinie  $y(x)$  integriert. Das Ergebnis der Rechnung ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Krümmung des Filaments ist im oberen Bereich am stärksten und nimmt zum freien Ende hin zunehmend ab.

### 5.3.2 eSW-Deformationsmodell

Das eSW-Deformationsmodell in Abschnitt 5.2 hängt von drei Parametern ab:  $K_{B,T}$  umfasst die mechanischen und geometrischen Eigenschaften des makroskopischen Körpers,  $C_e$  die elastischen und  $C_a$  die magnetischen. Wie von Schopphoven [27] gezeigt wurde, muss die Anisotropiekonstante des SW-Modells modifiziert werden, damit das Modell die speziellen Magnetisierungseigenschaften der Nickelnanostäbe abbilden kann. Daher wurde die phänomenologisch bestimmte Verteilungsfunktion der Anisotropiekonstanten  $P(K_a)$  in Abbildung 2.10a, Seite 23, eingeführt, die eine quantitativ korrekte Berechnung des Drehmoments für alle  $\Theta_0 \leq 90^\circ$  ermöglicht (siehe Abschnitt 2.2.3).  $P(K_a)$  weist ein Maximum beim Effektivwert  $K_a = 63 \text{ kJ/m}^3$  auf, der im eSW-Biegemodell einem effektiven Anisotropieparameter von  $C_a = 2K_a/M_s = 0,258 \text{ T}$  entspricht. Analog wird  $P(K_a)$  zur Modellierung der Deformation in eine Verteilungsfunktion  $P(C_a)$  mit Modus  $\tilde{C}_a$  umgerechnet, die in Abbildung 5.6a visualisiert ist. Zur Regressionsanalyse der Deformationsmessungen wird der Modus  $\tilde{C}_a$  als freier Parameter verwendet und die Verteilungsfunktion  $P(C_a)$  entsprechend skaliert.

Um den Einfluss der endlichen Anisotropie, der Verteilungsfunktion und der lokalen Partikelrotation in weichelastischen Matrizen qualitativ zu verdeutlichen, wurde das normierte Drehmoment im HND-Modell und im SW-/eSW-Modell in Abbildung 5.6b exemplarisch für  $\Theta_0 = 90^\circ$  berechnet. Im HND-Modell (schwarz gestrichelt) ist der Anstieg als Funktion von  $\mu_0H/\tilde{C}_a$  nahezu linear. Lässt man im Modell die Rotation des magnetischen Moments aus der Stabachse zu, verwendet aber nur den Effektivwert von  $\tilde{C}_a = 0,258$  und unterbindet die lokale Partikelrotation weiterhin (SW, schwarz), zeigt sich das Verhalten eines idealen SW-Partikels: Das magnetische Moment rotiert ab  $\mu_0H/\tilde{C}_a = 0,2$  aus der Stabachse. Dadurch flacht das Drehmoment merklich ab, bis sich schließlich ein Maximum bei  $\mu_0H/\tilde{C}_a = 1/\sqrt{2}$  ausbildet, wenn der Anisotropiewinkel  $\psi = 45^\circ$  beträgt. Das Drehmoment verschwindet vollständig bei  $\mu_0H/\tilde{C}_a = 1$ , wenn das magnetische Moment sättigt. Verwendet man statt des effektiven Anisotropieparameters die Verteilungsfunktion  $P(C_a)$  (SW- $P(C_a)$ , pink), zeigen sich zwei



**Abb. 5.6:** (a) Verteilungsfunktion des Anisotropieparameters  $P(C_a)$  (berechnet mit Daten aus [27]). Der Modus  $\tilde{C}_a$  dient im eSW-Deformationsmodell als freier Parameter. (b) Normiertes Drehmoment eines Nanostab-Ensembles für HND- (schwarz gestrichelt), SW- (schwarz), SW- $P(C_a)$ - (pink) und eSW- $P(C_a)$ -Modell (blau) als Funktion der normierten Flussdichte.

Effekte. Zum Einen ist das Drehmoment leicht verringert, zum Anderen sinkt es erst bei  $\mu_0 H / \tilde{C}_a > 1$  kontinuierlich ab.

Im letzten Schritt wird bei der Modellierung die lokale Rotation der Nanostäbe zugelassen (eSW- $P(C_a)$ , blaue Kurven) und das Drehmoment exemplarisch für drei Werte von  $C_e / \tilde{C}_a$  berechnet. Im Fall  $C_e / \tilde{C}_a = 5$  zeigen sich Unterschiede zum SW- $P(C_a)$ -Modell nur bei hohen Feldstärken. Im Fall  $C_e / \tilde{C}_a = 1$  ist das Drehmoment schon bei geringen Feldstärke deutlich verringert. Dieser Effekt verstärkt sich noch beim kleinsten gewählten Verhältnis  $C_e / \tilde{C}_a = 0,2$ . Der Schermodul der Matrix ist in diesem Fall so gering, dass die Nanostäbe immer weniger durch das elastische Netzwerk fixiert werden und in Feldrichtung rotieren.

Bei kleinen Feldstärken  $\mu_0 H / \tilde{C}_a \lesssim 0,2$  stimmen die Anfangssteigungen aller Modelle inklusive dem HND-Modell überein. Sowohl der Effekt der endlichen Anisotropie als auch die lokale Partikelrotation sind hier vernachlässigbar. Dieser Wert entspricht einer Flussdichte von ca. 50 mT. Im folgenden Kapitel wird die Deformation der PAM-Nanostab-Komposite mit den vorgestellten Modellen verglichen.



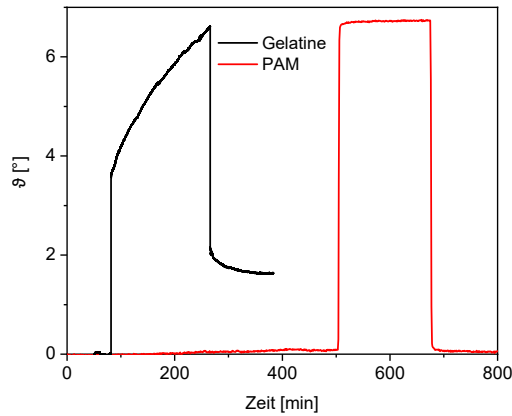
## 6 Polyacrylamid-Nanostab-Komposite

Die in diesem Teil untersuchten Nanostab-Komposite dienen als Modellkörper, anhand derer das im vorigen Abschnitt vorgestellte eSW-Deformationsmodell validiert wird. Aufgrund seiner unkomplizierten rein elastischen Eigenschaften wird dazu Polyacrylamid (PAM) als Hydrogelmatrix gewählt. Der magnetische Volumenanteil der PAM-Komposite wird auf  $\varphi_{\text{vol}} \lesssim 10^{-3}$  beschränkt, damit dipolare Wechselwirkungen zwischen den Partikeln vernachlässigt werden können (siehe Abschnitt 2.2.4). Das zieht eine niedrige Drehmomentdichte nach sich, weshalb die Kompositform eines langen, dünnen Zylinders, auch als Filament bezeichnet, gewählt wird, die selbst auf das geringe induzierte Drehmoment sehr sensitiv reagiert. Nach einer kurzen Beschreibung des Matrixmaterials wird anschließend die Herstellung und Texturierung der PAM-Komposite und der Messaufbau beschrieben, bevor die experimentellen Ergebnisse und die Modellierung der feldinduzierten Deformation in Abschnitt 6.4 folgen.

### 6.1 Polyacrylamid (PAM)

Polyacrylamid-Hydrogele werden durch radikalische Polymerisation von Acrylamid und N,N'-Methylenbisacrylamid (MBA) hergestellt. Die Reaktion wird dabei durch den Radikalstarter Ammoniumpersulfat (APS) initiiert und durch N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamine (TEMED) katalysiert. Der Quervernetzer MBA verknüpft die linearen Acrylamidketten zu einem stabilen chemischen Netzwerk, dessen Porengröße durch die Konzentration der Acrylamid-Komponenten exzellent steuerbar ist. Weitreichende Anwendungsmöglichkeiten finden PAM-Gele daher bei der Gelelektrophorese, einem Verfahren zur Separierung von Proteinen anhand ihrer Molekülgröße [139].

Der Schermodul von PAM-Gelen kann durch Variation der Acrylamid/MBA-Menge kontinuierlich in einem Bereich zwischen  $\simeq 100 - 100\,000$  Pa eingestellt werden [140], womit eine einfache Anpassungen an die Erfordernisse der weichen Hydrogelaktoren in dieser Arbeit sichergestellt ist. Die elastischen Eigenschaften, die Reproduzierbarkeit und die Kopplung der Nanostäbe an die PAM-Matrix wurden eingehend in [27] mit Hilfe von optischen Transmissionsmessung im statischen und oszillierenden Feld untersucht. Schopphoven konnte zeigen, dass der mittels OF-OT-Messung bestimmte Schermodul der Gele im Bereich der scherrheologisch gemessenen Werte lag, was für eine gute Kopplung der Nanostäbe an das Netzwerk spricht. Beim höchsten unter-



**Abb. 6.1:** Rotationswinkel eines uniaxial ausgerichtetes Nanostabensembles nach Anlegen eines statischen Feldes unter einem Winkel von  $70^\circ$ : In Gelatine (schwarz) ist eine deutliche Zeitabhängigkeit durch Kriechprozesse zu beobachten, wohingegen das PAM-Hydrogel ein nahezu rein elastisches Verhalten aufweist (aus [27]).

suchten Schermodul von  $\simeq 600$  Pa waren die Messabweichungen bei mehreren Gelen identischer Zusammensetzung  $< 10\%$ , was auf eine gute Reproduzierbarkeit hindeutet. In Hinblick auf Kriechprozesse wurde eine OT-Messung an einem uniaxial texturierten Nanostabgel durchgeführt, bei der ca. 180 Minuten lang ein statisches Feld unter einem Inklinationwinkel von  $70^\circ$  angelegt und anschließend wieder auf Null reduziert wurde. Der gemessene elastische lokale Rotationswinkel  $\vartheta$  (siehe Abschnitt 2.1.2.1) der Nanostäbe in PAM ist zusammen mit dem Rotationswinkel in 3 g/dl Gelatine in Abbildung 6.1 gezeigt [27]. In Gelatine (schwarz) folgt nach einem sprunghaften Anstieg nach Einschalten des Feldes, eine langsame Zunahme des Rotationswinkels. Nachdem das externe Feld bei  $t \simeq 280$  min wieder abgeschaltet wurde, folgt wieder eine sprunghafte Abnahme, jedoch nicht bis zur Ausgangslage. Solche Kriechprozesse in Gelatinegelen sind ein bekanntes Phänomen, das insbesondere bei statischen Feldern, die über mehrere Minuten bis Stunden einwirken zu Problemen führen kann. Im Gegensatz dazu ist im PAM-Hydrogel (rot) ein rein elastisches Verhalten ohne Kriechprozesse zu beobachten. Diese unkomplizierten mechanischen Eigenschaften prädestinieren PAM-Hydrogele als Gelkomponente in den Modellkompositen, deren Herstellung im nächsten Abschnitt folgt.

## 6.2 Synthese der PAM-Nanostab-Komposite

Die mittels AAO-Templat-Synthese hergestellten PVP-Nickelnanostäbe haben eine positive Oberflächenladung und sind in der wässrigen Acrylamid/MBA-Lösung nicht sta-

	Kolloid/H <sub>2</sub> O [ $\mu$ l]	Stammlösung [ $\mu$ l]	TEMED [ $\mu$ l]	APS [ $\mu$ l]	G [Pa]
Gel 1	200	40	5	5	1300
Gel 2	170	70	5	5	8000

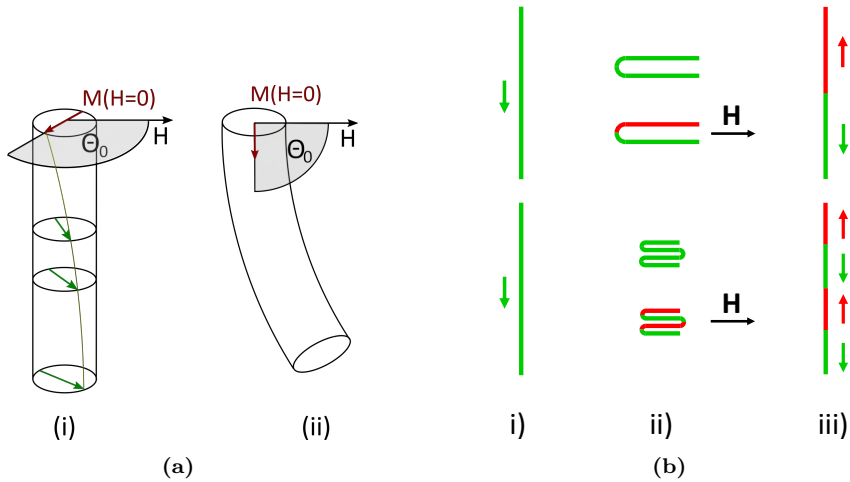
**Tabelle 6.1:** Zusammensetzung der PAM-Hydrogele: Volumina von Nanostabkolloid, Stammlösung (27 g/dl Acrylamid, 0,364 g/dl bis-Acrylamid in H<sub>2</sub>O), TEMED (10 vol %) und APS (9,1 g/dl). Die Schermoduln wurden mittels SAOS-Rheologie im Labor der Arbeitsgruppe von Prof. Wagner bestimmt.

bil. Zur Verwendung in PAM-Gelen werden sie daher zuerst mit Polyacrylsäure (PAA) funktionalisiert. Dazu wird die Oberfläche aller Partikel in der zu verarbeitenden Kolloidmenge berechnet und das Kolloid mit 1,5 mg PAA pro m<sup>2</sup> vermischt. Nach 24 Stunden werden die Nanostäbe viermal magnetisch separiert und redispersiert, bis sie im letzten Schritt in einer leicht basischen NaOH-Lösung mit einem pH-Wert von  $\simeq 8$  stabilisiert werden. Nach Abschluss der Funktionalisierung tragen die PAA-Nanostäbe eine negative Oberflächenladung [141] und sind in pH-Bereichen oberhalb pH 8 stabil.

Zur Herstellung der PAM-Komposite wird eine wässrige Stammlösung aus 27 g/dl Acrylamid und 0,364 g/dl MBA angesetzt und vor der Weiterverarbeitung ca. 30 Minuten im Vakuum entgast. Anschließend werden die PAA-Stäbe darin mittels Ultraschall dispergiert, TEMED als Katalysator und APS als Radikalinitiator in gleicher Menge zugegeben und die Lösung schnellstmöglich in einen PTFE-Schlauch gesaugt. Dieser wird im Anschluss in einem magnetischen Synthesefeld befestigt. Solange die Lösung noch flüssig ist, rotieren die Nanostäbe parallel zu den Feldlinien und werden durch die Polymerisation des Geles in dieser Orientierung fixiert. Da die Aushärtezeit nur wenige Minuten und der mittlere Teilchenabstand durch den geringen Volumenanteil einige hundert Nanometer beträgt, kann davon ausgegangen werden, dass keine dipolgetriebene Clusterbildung der Partikel stattfindet und sie homogen im Gel verteilt sind. Durch eine Variation der Konzentration der Stammlösung wurden zwei Gele mit unterschiedlichen Schermodulen hergestellt, deren genaue Rezeptur in Tabelle 6.1 aufgeführt ist.

### 6.2.1 Texturierung und Charakterisierung der PAM-Nanostab-Komposite

Die Deformation der Komposite wird durch ein homogenes horizontales Aktuationsfeld induziert. Die Art der Deformation wird dabei durch die lokale Orientierung der Anisotropieachsen – die magnetische Textur – determiniert. Prinzipiell können durch eine geschickte Anordnung einzelner Permanentmagnete Magnetfelder konzipiert werden, die eine Variation des Texturwinkels entlang der Filamentachse erzeugen. Beispielsweise



**Abb. 6.2:** Schematische Darstellung eines unter konstantem Inklinationswinkel  $\Theta_0$  texturierten (i) PAM-Torsionsfilaments und eines (ii) PAM-Biegefilaments. (b) Partielles Ummagnetisieren eines Filaments mit Ausrichtung der Stabachsen entlang der langen Achse: (i) initiale Textur (ii) Fixierung des Filaments in Einfach- (oben) oder Dreifachwindung (unten) und irreversible Ummagnetisierung der Partikel mit  $\Theta_0 > 90^\circ$ , (iii) abschnittsweise texturierte Filamente.

wurde in [102] eine zweireihige, versetzte Anordnung von Magneten gewählt, zwischen denen der mit der Nanostab-Stammlösung gefüllte Teflonschlauch zur Texturierung befestigt wurde. Dadurch konnte eine sinusförmige Modulierung des Texturwinkels in der rechten Halbebene erzeugt werden, die im fertigen Biegefilament eine S-förmige Deformation bewirkte (siehe Abbildung A.11). Der Nachteil einer solchen Anordnung von Permanentmagneten ist, dass damit zwangsweise ein magnetischer Gradient und somit eine magnetische Kraft einher geht, die bei der Herstellung zu einer leichten Partikelsegregation führt. Da die PAM-Nanostab-Komposite als Modellkörper zum Abgleich des Deformationsmodells dienen sollen, müssen solche Randeffekte möglichst ausgeschlossen werden. Deshalb wird in dieser Arbeit auf die denkbar einfachste Möglichkeit der uniaxialen Texturierung in einem homogenen Synthesefeld zurückgegriffen.

Wird dazu ein horizontales Feld gewählt, liegt die Textur parallel zur kurzen Zylinderachse. Wird die Magnetisierungsachse bei der Deformationsmessung um den Winkel  $\Theta_0$  entgegen der Richtung des Aktuationsfeldes gedreht, wird der Körper tordiert (siehe Abbildung 6.2a(i)). Sobald die Texturachse eine vertikale Komponente entlang der langen Zylinderachse aufweist, erzeugt das Aktuationsfeld eine Biegung des Körpers, wie in Abbildung 6.2a(ii) am Beispiel von  $\Theta_0 = 90^\circ$  skizziert ist. Auf diese Weise wurden das Torsionskomposit Ni/PAM3 und die Biegekomposite Ni/PAM1 mit  $\Theta_0 = 90^\circ$  und Ni/PAM2 mit  $\Theta_0 = 70^\circ$  hergestellt, siehe Tabelle 6.2. Für die Biegekomposite wur-



		Ni/PAM1	Ni/PAM2	Ni/PAM3	Ni/PAM4
		Biegung	Biegung	Torsion	Biegung
Einheit		$\Theta_0 = 70^\circ$	$\Theta_0 = 90^\circ$	$\Theta_0 = 84^\circ, 90^\circ$	„U“, „W“
$m$	$10^{-17} \text{ Am}^2$	9,4(4)	5,5(2)	4,6(2)	4,6(2)
$K_v$	$10^{-20} \text{ m}^3$	20(2)	4,9(4)	4,3(4)	4,3(4)
$N$	$10^{17} \text{ m}^{-3}$	2,5(4)	3,0(5)	3,9(6)	17(3)
$\varphi_{\text{vol}}$	$10^{-5}$	4,8(9)	3,4(7)	3,7(7)	16(3)
$L$	$10^{-2} \text{ m}$	3,3(2)	2,0(1)	1,8(1)	4,5(2)
$R$	$10^{-4} \text{ m}$	7,4(4)	8,2(4)	9,0(5)	7,5(4)
$G$	$10^3 \text{ Pa}$	1,3(3)	8(2)	8(2)	1,3(3)
$K_{\text{B,T}}$	$\text{T}^{-1}$	50(30)	2(1)	2(1)	300(200)
$C_a$	$\text{T}$	0,26(4)	0,26(4)	0,26(4)	0,26(4)
$C_e$	$\text{T}$	2,7(6)	7(3)	7(3)	1,3(3)

**Tabelle 6.2:** Charakterisierung der PAM-Nanostab-Komposite: mittleres magnetisches Moment  $m$ , hydrodynamischer Faktor  $K_v$ , Anzahldichte  $N$  und daraus berechneter Volumenanteil  $\varphi_{\text{vol}}$ , Kompositlänge  $L$  und -radius  $R$ , Schermodul  $G$  (Young Modul  $E = 3G$ ) und daraus berechnete Werte für  $K_{\text{B,T}}$ ,  $C_a$  und  $C_e$ .

de eine wassergekühlte Spule verwendet, in deren Mitte ein zylindrischer Block mit Bohrung für den PTFE-Schlauch eingepasst wurde. Neben einer vertikalen Bohrung, wurde in den Halter auch eine Bohrung eingebracht, die  $20^\circ$  gegenüber der Vertikalen gekippt ist, wodurch eine initiale Texturierung von  $\Theta_0 = 90^\circ - 20^\circ = 70^\circ$  generiert werden konnte.

Neben dieser Variante, bei der die Nanostäbe durch ein Synthesefeld vor dem Aushärten des PAM-Hydrogeles in die gewünschte Orientierung gedreht werden, wurde eine zweite Texturierungsmöglichkeit getestet, bei der ein fertiger, unter  $\Theta_0 = 90^\circ$  texturierter Biegezyylinder partiell ummagnetisiert wurde, wie in Abbildung 6.2b skizziert. Das Filament (i) wird entweder einfach („U“-Form, oben) oder dreifach gewunden („W“-Form, unten) und danach einem starken homogenen Feld von 300 mT ausgesetzt (ii). Die Flussdichte wurde dazu deutlich oberhalb der rechten Flanke der SFD gewählt, damit alle Stäbe, die durch die Windung einen Winkel  $> 90^\circ$  einnehmen, irreversibel ummagnetisieren (siehe Abschnitt 2.2.2). Danach wird das abschnittsweise texturierte Filament für die Deformationsmessung wieder entfaltet (iii), wodurch ein Komposit mit wechselnder Richtung des lokalen Texturwinkels entsteht.

Die physikalischen Parameter der untersuchten Filamente sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Magnetisches Moment, Partikeldichte und der hydrodynamische Faktor  $K_v$  sind aus Tabelle 4.1 übernommen, die Schermoduln aus Tabelle 6.1. Die makro-

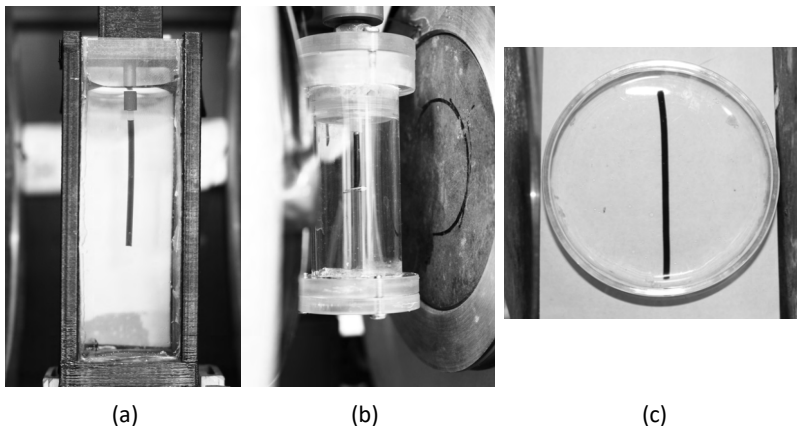
skopischen Parameter der Filamente – Länge  $L$ , Radius  $R$  und Schermodul (bzw. E-Modul  $E = 3G$ ) wurden im Experiment so gewählt, dass der daraus berechnete Wert des geometrischen eSW-Modellparameters  $K_{B,T}$  zwischen 2-300 variiert. Dieser ist zusammen mit den berechneten Werten von  $C_a = 2K_a/M_s$  und  $C_e = K_v G/m$  ebenfalls in Tabelle 6.2 angegeben.  $C_a$  wurde unter Annahme einer effektiven Anisotropiekonstante  $K_a = 63 \text{ kJ/m}^3$  und der Sättigungsmagnetisierung von Nickel  $M_s = 488 \text{ kA/m}^3$  berechnet und ist daher für alle Komposite gleich. Zur Berechnung des Toleranzbereiches der Modellparameter wurden die Messunsicherheiten der einzelnen Größen zum Größtfehler umgerechnet.

### 6.3 Messaufbau und -auswertung

Zur Deformationsmessung wird der PTFE-Schlauch, in dem sich das polymerisierte, texturierte Kompositfilament befindet, zwischen den Polschuhen eines wassergekühlten Elektromagneten (*Bruker, B-E10*) platziert. Das zylindrische Komposit wird teilweise aus dem Schlauch gedrückt, so dass sich der untere Teil frei verformen kann, der obere Teil jedoch noch im Schlauch fixiert ist. Da der Volumenanteil der PAM-Komposite bewusst niedrig gewählt wurde, um dipolare und elastische Wechselwirkungen zu minimieren, reichen die induzierten Drehmomentdichten nicht, um den Einfluss der Schwerkraft auf die Biegeverformung vernachlässigen zu können. Daher werden die Biegefilamente in ein Wasserbad getaucht, um die Gravitationskraft durch den hydrostatischen Auftrieb zu kompensieren. Die Biegung wird anschließend in Seitansicht für verschiedene Aktuationsfeldstärken fotografiert (siehe Abbildung 6.3a).

Bei der Torsion ist der Einfluss der Gravitation irrelevant, weswegen die Messung in Luft durchgeführt werden kann. Um die Verdunstung von Wasser und eine damit einhergehende Änderung der mechanischen Eigenschaften der Hydrogele zu minimieren, wurden die Torsionsfilamente in einer Plexiglaskapsel mit Wasserreservoir eingeschlossen (siehe Abbildung 6.3b). Am freien Ende wurde eine pfeilförmige Markierung angebracht, die von unten fotografiert wurde. Anhand der Aufnahmen wurde der Torsionswinkel als Funktion der Aktuationsflussdichte bestimmt. Die Bildauswertung der Torsionsmessung wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von R. Schweitzer [142] mittels *Labview* realisiert. Der initiale Texturwinkel  $\Theta_0$  zwischen Magnetisierungs- und Feldrichtung kann bei der Torsion durch Rotation des Halters beliebig eingestellt werden.

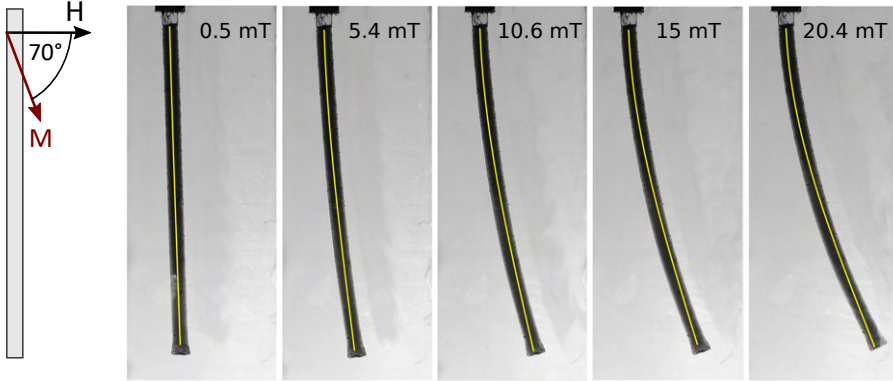
Das ummagnetisierte U- bzw. M-Biegefilament Ni/PAM4 wurde zur Deformationsmessung am oberen Ende gekappt, in eine wassergefüllte Petrischale im homogenen Bereich des Elektromagneten platziert und die Verformung von oben fotografiert (siehe Abbildung 6.3c).



**Abb. 6.3:** (a) Die Biegung der Filamente Ni/PAM1 und Ni/PAM2 wurde in Wasser gemessen, der hydrostatische Auftrieb kompensiert die Schwerkraft. (b) Die Torsionmessung wurde in Luft durchgeführt, der Gelkörper Ni/PAM3 dazu in einer Plexiglaskapsel mit Wasserreservoir eingeschlossen um Verdunstungseffekte zu minimieren. (c) Das partiell ummagnetisierte Biegefilament Ni/PAM4 wurde in einer wassergefüllten Petrischale gelegt und die Verformung von oben fotografiert.

## 6.4 Deformation der PAM-Nanostab-Komposite

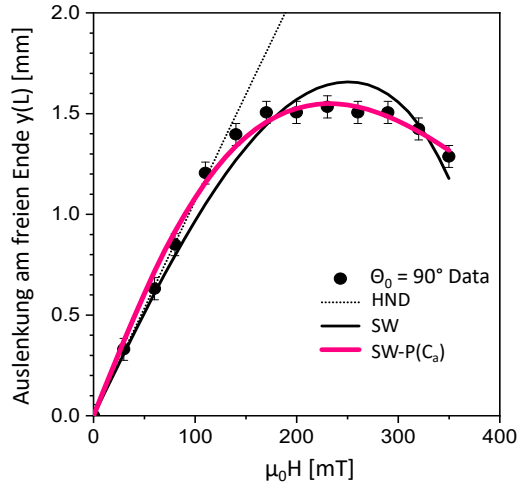
Die Ergebnisse des folgenden Kapitels wurden vom *Journal of Physics D* zur Veröffentlichung akzeptiert [75].



**Abb. 6.4:** (a) Feldinduzierte Biegedeformation des Komposit-Filaments Ni/PAM1 ( $\Theta = 70^\circ$ ,  $L = 3,3$  cm) in einem homogenen Horizontalfeld angegebener Flussdichte mit simultaner Anpassung der Biegelinien (gelb) mit dem HND-Modell ( $K_B = 45,7(4) \text{ T}^{-1}$ ).

Das Biegefilament Ni/PAM1 wurde initial unter einem Winkel von  $\Theta_0 = 70^\circ$  texturiert. Durch den verhältnismäßig niedrigen Modul von  $G = 1300$  Pa des Hydrogels berechnet sich ein Wert von  $K_B = 50 \text{ T}^{-1}$  für den geometrischen Parameter. Wie Abbildung 6.4 zeigt, wird dadurch schon bei sehr geringen Flussdichten  $\mu_0 H \leq 20,4$  mT – deutlich unterhalb des effektiven Anisotropieparameters  $C_a = 260$  mT – eine starke Biegung induziert. Wie die theoretische Parametervariation in Abbildung 5.6b, Seite 81, gezeigt hat, wird in diesem niedrigen Feldbereich weder eine Abhängigkeit von  $C_a$ , noch von  $C_e$  erwartet. Konsequenterweise lassen sich die Messdaten gut mit dem HND-Modell anpassen, d. h. weder die Rotation des magnetischen Moments aus den Partikelachsen, noch die lokale elastische Rotation der Nanostäbe sind bei diesen niedrigen Feldstärken von Belang und die Modellierung der Messdaten mit dem SW- oder dem eSW-Deformationsmodell bringt keine Verbesserung mit sich. Die Biegelinien der simultanen Anpassung bei allen Flussdichten sind als gelbe Linien in Abbildung 6.4 eingezeichnet. Als Fitwert ergibt sich  $K_B = 45,7(4) \text{ T}^{-1}$ , was in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert liegt. Berechnete und angepasste Werte sind der Übersichtlichkeit halber für alle PAM-Komposite in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

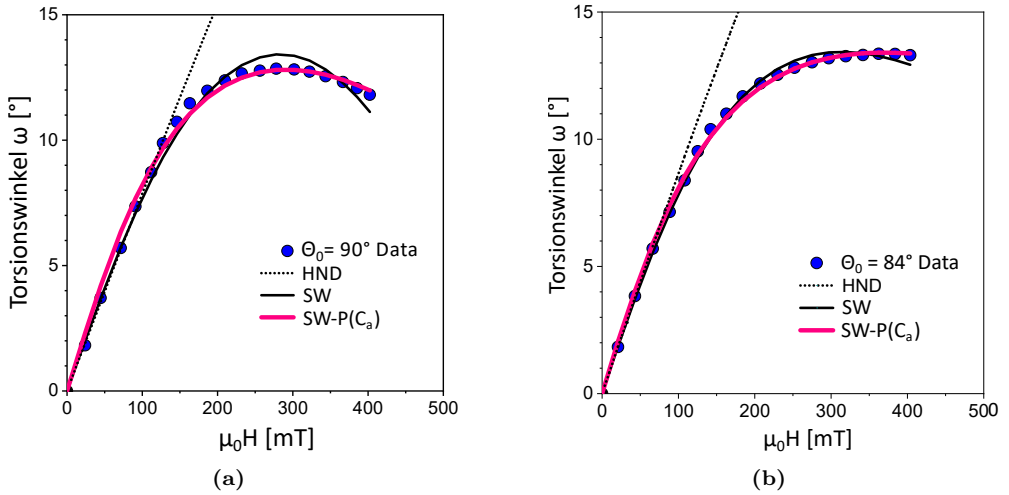
Das Charakteristikum der endlichen Anisotropie – ein Maximum im Deformationsverhalten – zeigt sich, wenn der Parameter  $K_B$  verkleinert wird. Im Fall des Komposits Ni/PAM2 wurde das durch eine Erhöhung des Schermoduls auf  $G = 8000$  Pa, sowie



**Abb. 6.5:** Auslenkung am freien Ende des Biegekomposits Ni/PAM2 ( $\Theta_0 = 90^\circ$ ) und Modellierung mit HND- (schwarz gestrichelt), SW- (schwarz) und SW- $P(C_a)$ -Modell (pink).

einen größeren Radius und eine Verkürzung des Filaments auf 2 cm erzielt. Der elastische Parameter  $C_e = 8 \text{ T}$  ist betragsmäßig noch größer als bei Ni/PAM1, weshalb die lokale Partikelrotation auch bei Ni/PAM2 nicht relevant ist. Abbildung 6.5 zeigt die Auslenkung am freien Ende als Funktion der Aktuationsflussdichte. Um das Maximum im experimentell zugänglichen Bereich  $< 350 \text{ mT}$  gut abbilden zu können, wurde als initialer Texturwinkel  $\Theta_0 = 90^\circ$  gewählt. Die Modellierung wurde mit dem HND-Modell (schwarz gestrichelt), dem SW-Modell (schwarz) und dem SW- $P(C_a)$ -Modell durchgeführt. Wie erwartet, gibt das HND-Modell lediglich die Anfangssteigung im niedrigen Feldbereich korrekt wieder. Sowohl im SW- als auch im SW- $P(C_a)$ -Modell zeigt sich ein Maximum in der Auslenkung, jedoch ermöglicht nur die Verwendung der Anisotropieparameterverteilung  $P(C_a)$  eine gute Anpassung an die Messdaten. Diese Erkenntnis deckt sich mit der Arbeit von Schopphoven, der zeigen konnte, dass das Drehmoment im SW-Modell für  $\Theta_0 > 70^\circ$  nur unter Einbezug der Anisotropiekonstantenverteilung quantitativ korrekt berechnet werden kann (siehe Abschnitt 2.2.3). Die Fitparameter in Tabelle 6.3 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Modellparametern.

Die Torsion von Ni/PAM3 wurde durch Drehen der Texturachse bzgl. der Aktuationsfeldrichtung bei zwei Inklinationswinkeln  $\Theta_0 = 90^\circ$  und  $\Theta_0 = 84^\circ$  gemessen. Die Torsionswinkel am unteren Ende sind in den Abbildungen 6.6a und 6.6b gezeigt. Das Maximum verschiebt sich mit sinkendem  $\Theta_0$  zu höheren Feldwerten und kann bei der  $\Theta_0 = 84^\circ$ -Messung im Feldbereich  $< 400 \text{ mT}$  nicht mehr abgebildet werden. Die



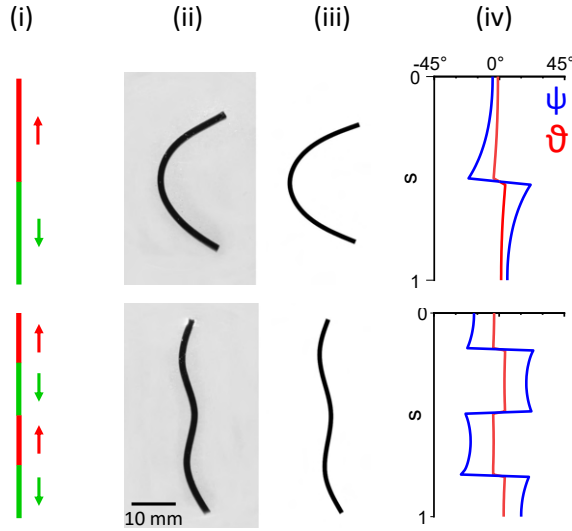
**Abb. 6.6:** Torsionswinkel am freien Ende des Komposits Ni/PAM3 und Modellierung mit dem HND-, SW- und SW- $P(C_a)$ -Modell für zwei initiale Texturwinkel: (a)  $\Theta_0 = 90^\circ$  und (b)  $\Theta_0 = 84^\circ$ .

	$\Theta_0$		Fit	Modell	berechnet
Ni/PAM1	$70^\circ$	$K_B [\text{T}^{-1}]$	45,7(4)	HND	50(30)
Ni/PAM2	$90^\circ$	$K_B [\text{T}^{-1}]$	1,84(3)	SW- $P(C_a)$	2(1)
		$\tilde{C}_a [\text{T}]$	0,251(4)		0,26(4)
Ni/PAM3	$84^\circ/90^\circ$	$K_T [\text{T}^{-1}]$	3,53(3)	SW- $P(C_a)$	2(1)
		$\tilde{C}_a [\text{T}]$	0,249(2)		0,26(4)

**Tabelle 6.3:** Modellierungsparameter  $K_{B,T}$  und Modus  $\tilde{C}_a$  der Verteilungsfunktion für die Deformation von Ni/PAM1, Ni/PAM2 und Ni/PAM3 in dem Modell mit der besten Übereinstimmung zusammen mit den berechneten Werten aus Tabelle 6.2. Die „U/M“-Biegelinien des partiell ummagnetisierten Komposits Ni/PAM4 wurden mit diesen Werten im eSW- $P(C_a)$ -Modell berechnet und nicht gefittet.

simultane Anpassung beider Kurven zeigt wie schon bei Ni/PAM2 die beste Anpassung im SW- $P(C_a)$ -Modell, wie es für  $\Theta_0 > 70^\circ$  erwartet wird.

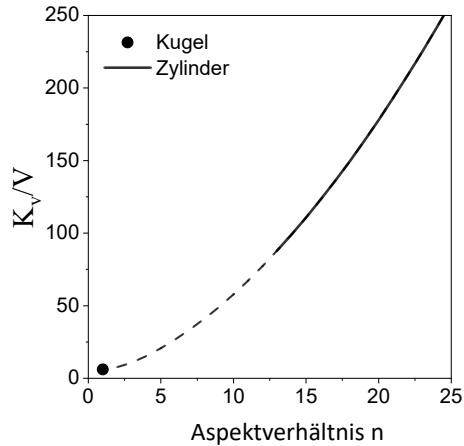
Die Fitparameter der simultanen Anpassung sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Dass der  $K_T$ -Wert von  $3,53 \text{ T}^{-1}$  leicht oberhalb der tolerablen Fehlergrenze des berechneten Wertes  $K_T = 2(1) \text{ T}^{-1}$  liegt, deutet darauf hin, dass die mechanischen Eigenschaften dieses Komposits eventuell leicht von den erwarteten Werten abweichen. Andererseits ist die Abweichung gering und bei einer Gaußverteilung der Messfehler kann lediglich angenommen werden, dass 68,3 % der experimentellen Messungen innerhalb der theo-



**Abb. 6.7:** Deformation des Biegefilaments Ni/PAM4: (i) initiale Magnetisierung durch irreversible Ummagnetisierung in Einfach- (oben) und Dreifachfaltung (unten), (ii) Deformation bei 100 mT (iii) im eSW- $P(C_a)$ -Modell berechnete Biegelinien, (iv) Verlauf des Biegewinkels  $\omega$ , des Winkels zwischen Stabachse und magnetischem Moment  $\psi$  und lokaler Rotationswinkel der Nanostäbe  $\vartheta$  (aus [75]).

retischen Fehlergrenze liegen. Bei einer Einzelmessung ist keine weitere statistische Auswertung möglich, weshalb die leichte Abweichung nicht näher analysiert wird.

Zur abschließenden Validierung des Modells, wird die Biegung des ummagnetisierten „U/M“-Filaments Ni/PAM4 nicht angepasst, sondern aus den theoretischen Werten in Tabelle 6.2 berechnet. Von allen bisher vorgestellten Proben, weist es die größte Länge und den höchsten Volumenanteil auf, was im größten Wert des geometrischen Parameters  $K_B = 300 \text{ T}^{-1}$  resultiert. Gleichzeitig nimmt der elastische Parameter  $C_e = 1,3(3) \text{ T}$  den kleinsten Wert an, d. h. die lokale Partikelrotation kann prinzipiell relevant werden. Die Deformation des Filaments ist in Abbildung 6.7(ii) bei einer Flussdichte von 100 mT gezeigt und entspricht wie erwartet in ihren Grundzügen der U-Form der Einfach- bzw. der W-Form der Dreifachfaltung beim irreversiblen Ummagnetisierungsprozess. Die Modellkurven in Abbildung 6.7(iii) wurden im eSW- $P(C_a)$ -Modell berechnet und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Der Verlauf des Anisotropie-Winkels  $\psi$  und des lokalen Rotationswinkels  $\vartheta$  der Nanostäbe (siehe Abbildung 5.3a, Seite 76) sind entlang der Kompositlänge in Abbildung 6.7(iv) gezeigt. Beide zeigen ihre Extremwerte kurz vor dem Nulldurchgang des Biegewinkels an dem die Magnetisierung das Vorzeichen ändert. Der Maximalwert des



**Abb. 6.8:** Auf das Volumen normierter Geometriefaktor für Kugeln (Punkt) und Zylinder als Funktion des Aspektverhältnisses. Die Werte für typische Aspektverhältnisse der Nanostäbe sind als schwarze Linie gezeichnet und übersteigen den von Kugeln um mindestens das 15fache.

lokalen Rotationswinkels fällt mit  $\vartheta_{\max} \simeq 5^\circ$  relativ klein aus, obwohl Ni/PAM4 den kleinsten  $C_e$ -Wert von allen Kompositen aufweist.

Allgemein wird die lokale Partikelrotation des erweiterten SW-Modells umso relevanter, je näher die Modellparameter  $C_a$  und  $C_e$  betragsmäßig beieinander liegen. Dass das bei den vorgestellten Kompositen kaum der Fall war, hängt in erster Linie mit dem Geometriefaktor  $K_v \propto C_e$  zusammen, der nach Gleichung 2.61 für zylindrische Partikel wie die Nickelnanostäbe vergleichsweise große Werte annimmt. Ein direkter Vergleich des auf das Volumen normierten Geometriefaktors der Nanostäbe mit dem von Kugeln in Abbildung 6.8 zeigt, dass sich beide Werte um mindestens einen Faktor  $>15$  unterscheiden. Das heißt bei sphärischen Partikeln wird ein größerer Anteil des magnetoaktorischen Drehmoments in Form der elastischen lokalen Partikelrotation auf die Matrix übertragen und steht zur Verformung des makroskopischen Körpers nicht mehr zur Verfügung. Darin zeigt sich ein klarer Vorteil formanisotroper Partikel für die Magnetoaktorik mit sehr weichen Hydrogelen.

Darüber hinaus stimmen die experimentellen Deformationsmessungen und die Modellierung ausgesprochen gut überein. Der Vergleich mit dem HND-Modell hat zudem gezeigt, dass die magnetische Anisotropie einen signifikanten Einfluss auf das Deformationsverhalten hat. Bei der Konzeption magnetoaktorischer Bauteile aus ferromagnetischen Nanostäben muss sie zwingend berücksichtigt werden, wenn die Aktuationsflussdichte in Richtung des effektiven Anisotropieparameters  $C_a = 260 \text{ mT}$  geht. Bei



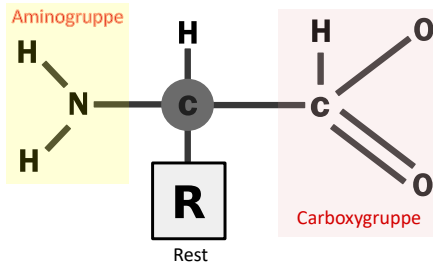
niedrigen Feldern unterhalb von 50 mT hingegen liefert das HND-Modell hingegen gute Ergebnisse.



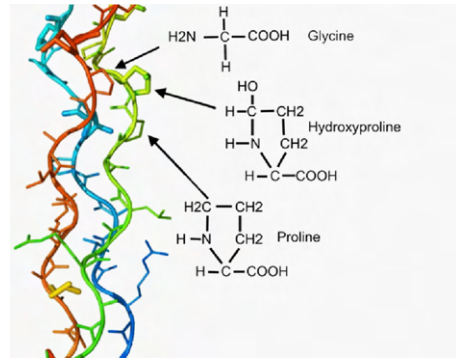
## 7 Gelatine-Nanostab-Komposite

Im vorherigen Abschnitt wurde das eSW-Deformationsmodell mit experimentellen Messungen an PAM-Nanostab-Modellkompositen verglichen. Die Partikeldichte war dabei so gering, respektive der Partikelabstand der Nanostäbe so groß, dass weder eine magnetische, noch eine mechanische Wechselwirkung zwischen den Teilchen in der Modellierung berücksichtigt werden musste [37]. Diese Vereinfachung ermöglichte einen direkten Rückschluss auf den Einfluss der intrinsischen anisotropen Eigenschaften der Einzelpartikel auf die Deformation. Im Gegenzug sind die Drehmomentdichten, die mit den PAM-Biegekompositen erzeugt werden zu gering, um den Einsatz als magnetoaktive Komponente ohne den Auftrieb innerhalb einer fluiden Umgebung zu ermöglichen. In diesem Teil der Arbeit wird daher eine signifikante Erhöhung des magnetischen Volumenanteils angestrebt.

Um dieses Ziel zu erreichen, könnte theoretisch dasselbe Syntheseverfahren angewendet werden, wie bei den PAM-Kompositen. Dagegen sprechen jedoch zwei Gründe. Einerseits liefert die AAO-Templatsynthese bei einem Arbeitsaufwand von mehreren Tagen nur eine limitierte Menge an Kolloid. Für die PAM-Komposite stellt das keine Einschränkung dar – mit einer Herstellungscharge können bei einem Kompositvolumen von einigen Hundert Mikrolitern mehr als zehn Filamente hergestellt werden. Soll der Volumenanteil jedoch durch einfaches Hochskalieren der verwendeten Kolloidmenge um einen Faktor von 10–100 steigen, das Kompositvolumen aber gleich bleiben, so würde auch der Arbeitsaufwand bei der Herstellung der Nanostäbe erheblich zunehmen. Zum Anderen sind die Nanostäbe in PAM zwar mit Polyacrylsäure stabilisiert, je kleiner die mittleren Abstände zwischen den Teilchen werden, desto wahrscheinlicher ist jedoch die Bildung von Agglomeraten, die aufgrund ihrer zufälligen Anisotropie keine effizienten Überträger des Drehmomentes sind. Das erste Problem wird dadurch gelöst, dass das Gesamtvolumen der Komposite verringert wird. Dazu wird eine magnetophoretische Separationsmethode angewendet, die es ermöglicht, die Nanostäbe direkt aus der kolloidalen Suspension in einer dünnen Kompositsschicht aufzukonzentrieren. Die zweite Problematik wird umgangen, indem als Matrixmaterial Gelatine verwendet wird, die spontan auf der Oberfläche der Nanostäbe adsorbiert. Im Idealfall hat diese Umman- telung nicht nur eine ausgeprägtere Stabilisierungswirkung als Polyacrylsäure, sondern liefert gleichzeitig auch eine elastisch deformierbare Schicht um die Nanostäbe, sofern die Vernetzungsfähigkeit der adsorbierten Interphase erhalten bleibt. Das für die Akto-



(a)



(b)

**Abb. 7.1:** (a) Grundstruktur der Aminosäuren: Am zentralen C-Atom hängen eine Aminogruppe, ein Wasserstoffatom, die Carboxygruppe und ein Rest in welchem sich die Aminosäuren unterscheiden. (b) Tripelhelikaler Aufbau von Kollagen aus drei  $\alpha$ -Ketten (aus [143]): Die kleinste Aminosäure Glycin liegt im Inneren und stabilisiert die Helix, die beiden anderen am häufigsten vorkommenden Aminosäuren sind Hydroxyproline und Proline.

rik nachteilige Kriechverhalten von Gelatinegele und die Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften werden in dieser Arbeit durch Zugabe von Additiven minimiert. Als Biopolymer ist der Aufbau von Gelatine wesentlich komplexer als der von Polyacrylamid, weshalb in den folgenden Abschnitten zuerst ein Überblick über den Stand der Literatur bezüglich ihrer chemischen, adsorptiven und viskosen Eigenschaften gegeben und die verwendete Gelatinecharge charakterisiert wird. Die experimentellen Messungen zur Funktionalisierung der Nanostäbe schließen in Kapitel 7.3 an.

## 7.1 Gelatine

Die Ausgangssubstanz zur Herstellung von Gelatine ist tierisches Kollagen, das aus Haut, Knochen, Sehnen und Bindegewebe von Schweinen, Rindern, Fischen usw. stammt. Kollagen besteht aus Proteinen, das heißt aus langen Strängen von Aminosäuren, die über Peptidbindungen verknüpft sind. Der Grundaufbau der Aminosäuren ist in Abbildung 7.1a dargestellt. Jede Aminosäure trägt am zentralen C-Atom eine Aminogruppe, ein Wasserstoffatom, eine Carboxygruppe und einen Rest, in dem sich die Aminosäuren unterscheiden. Durch die Peptidbindung werden die Aminogruppe einer Aminosäure mit der Carboxygruppe einer zweiten verknüpft.

Allen Kollagentypen gemein ist die tripelhelikale Struktur, bestehend aus drei umeinander gewundenen Proteinsträngen, den sogenannten  $\alpha$ -Ketten (siehe Abbildung 7.1b). Zwei dieser Ketten sind identisch, während die dritte in ihrer molekularen Zusammen-

setzung leicht abweicht. Innerhalb einer Kette ist der Aufbau jedoch hochgradig homolog. Die Tripelhelix wird durch eine spezielle Aminosäuresequenz stabilisiert: Fast jede dritte Aminosäure ist Glycin mit einem weiteren hohen Anteil der Aminosäuren Proline (Pro) und Hydroxyproline (Hyp). Zusammen bilden diese drei die am häufigsten vorkommende Aminosäuresequenzen Gly-Pro-X und Gly-X-Hyp, wobei X für eine andere Aminosäure außer Glycin, Proline und Hydroxyproline steht [144]. Glycin ist die kleinste Aminosäure. Ihr Rest besteht aus lediglich einem einzigen Wasserstoffatom, das im Inneren der Tripelhelix liegt und maßgeblich zur Stabilisierung der Helixform beiträgt [145].

Innerhalb des Gewebes sind mehrere Kollagenmoleküle über Quervernetzungen zu einer Kollagenfaser verbunden. Bei der Herstellung von Gelatine werden diese Quervernetzungen je nach Ausgangsmaterial entweder sauer (Typ A = „acid processed“) oder basisch (Typ B = „basic processed“) aufgeschlossen. Die Kollagenstränge werden dadurch in ihre Einzelstränge zerlegt, wobei unterschiedlich lange Bruchstücke entstehen. Das hat zur Folge, dass Gelatine eine hochdisperse Proteinmischung mit mittlerem Molekulargewicht zwischen 10 kDa und 400 kDa ist [146]. Trotz mehrerer Reinigungsschritte nach dem Aufspalten der Kollagenstränge, enthält kommerziell verfügbare Gelatine eine Reihe monovalenter und divalenter Ionen, wie Calcium, Kupfer, Eisen oder Magnesium [147, 148].

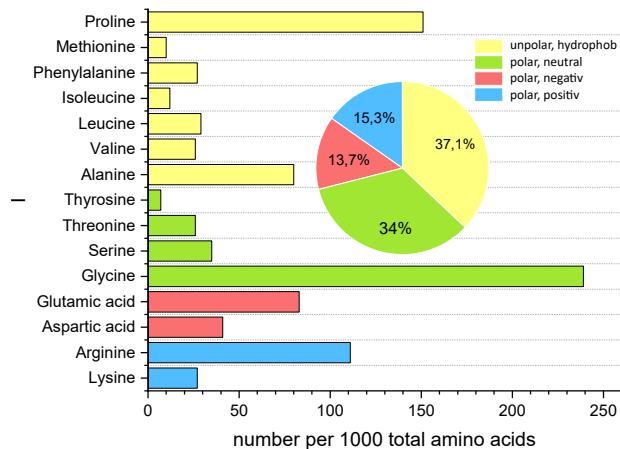
Gelatine ist ein Polyampholyt, eine Spezialform der elektrisch geladenen Polyelektrolyte. Polyampholyte tragen dabei sowohl positive als auch negative Ladungen. Außerdem fungieren Aminosäuren als schwache Säuren bzw. Basen, das heißt in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung können sie protoniert oder deprotoniert werden<sup>13</sup>. Die Zusammensetzung der Aminosäuren in Schweinegelatine (Typ A) ist in Abbildung 7.2 zusammengefasst [149], wobei die relativen Anteile zusätzlich nach ihren physikalischen Eigenschaften Hydrophobie und Ladung/Polarität in einem Kreisdiagramm aufgeschlüsselt wurden. Ein knappes Drittel der enthaltenen Aminosäuren trägt eine positive oder negative elektrische Ladung<sup>14</sup> und ungefähr ein weiteres Drittel ist hydrophob. Diese physikalischen Eigenschaften tragen maßgeblich zur unspezifischen Adsorption von Gelatine auf Festkörpern bei, die im nächsten Abschnitt thematisiert wird.

### 7.1.1 Adsorption von Gelatine

Der strukturelle Aufbau von Gelatine führt in Lösung dazu, dass ein Gelatinemolekül eine komplizierte Oberflächenstruktur aufweist und die Adsorption zu einem komplexen

<sup>13</sup> Beispielsweise trägt die Aminosäure Arginine bei einem pH-Wert von 7 eine positive Ladung: Die Aminogruppe bindet ein  $H^+$ -Ion und liegt in protonierter Form vor, ebenso der Rest, während die Carboxygruppe eine negative Ladung trägt. Im stark basischen Bereich werden Protonen freigesetzt, so dass die negative Ladung der Carboxygruppe überwiegt.

<sup>14</sup> Bei neutralem pH-Wert 7.



**Abb. 7.2:** Gewichtsanteil der Aminosäuren in Schweinegelatine (Balken) und relativer Anteil an hydrophoben, neutralen, positiv und negativ geladenen Aminosäuren (Kreisdiagramm), Daten aus [149].

Wechselspiel attraktiver und repulsiver Kräfte zwischen Molekül und Oberfläche wird. Allgemein lassen sich folgende Haupttriebkraft für die Adsorption von Proteinen auf Festkörperoberflächen zusammenfassen:

- **Van-der-Waals-Wechselwirkungen** sind sehr kurzreichweitig und hängen von der Geometrie der wechselwirkenden Objekte ab. Für ein kugelförmiges Protein mit Radius 2 nm, das sich im Abstand von 0,5-0,1 nm zu einer Siliciumoxid-Oberfläche befindet, beträgt die Van-der-Waals-Energie laut [44] lediglich  $-0,6$  bis  $-4,6 k_B T$ . Bei größeren Abständen sind Van-der-Waals-Wechselwirkungen quasi irrelevant. Zum Vergleich entspricht eine Wasserstoffbrückenbindung bei Raumtemperatur einer Energie von  $-8 k_B T$ .
- **Hydrophobe Wechselwirkungen:** Wassermoleküle können an der Grenzfläche zu einem hydrophoben Material keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen und bilden stattdessen einen sogenannten „hydrophoben Käfig“ mit hohem Ordnungsgrad. Dadurch sinkt die Entropie des Systems im Vergleich zu freien Wassermolekülen. Bei Proteinen mit hydrophoben Aminosäuren führt diese entropisch unvorteilhafte Situation oft dazu, dass sich die hydrophoben Bereiche durch Faltung im Inneren des Moleküls verbergen. Dadurch wird der Kontakt mit dem Lösungsmittel und dessen Strukturierung wieder verringert und die Entropie erhöht.

Tritt ein solches partiell hydrophobes Molekül in Wechselwirkung mit einer hydrophoben Festkörperoberfläche, kann es zur spontanen Adsorption kommen.

Die ursprüngliche Konformation des Proteins in Lösung kann dabei gleichbleiben oder sich ändern, wonach sie in „harte“ und „weiche“ Proteine kategorisiert werden [150, 151]. Typische weiche Proteine sind Bovines und Humanes Serum Albumin (BSA bzw. HSA), die ihre Konformation oft stark ändern, wenn sie adsorbieren. Das wiederum resultiert in einem

- **Anstieg der Konformationsentropie.** Diese Triebkraft steht in direktem Kontext zur hydrophoben Wechselwirkung innerhalb der Peptidkette. Durch die Abschirmung der hydrophoben Abschnitte vom Lösungsmittel entsteht ein spezifisches Faltungsmuster der Kette, das im Detail von den jeweiligen Aminosäuresequenzen bestimmt wird. Diese Einschränkung der „Bewegungsmöglichkeiten“ führt zu einer Verringerung der Konformationsentropie  $\Delta S_{\text{Konf}}$  des Moleküls [152]. Die Anwesenheit einer Festkörperoberfläche ermöglicht es, die hydrophoben Bereiche innerhalb der Faltstruktur durch Adsorption statt durch intramolekulare Faltung von den umgebenden Wassermolekülen abzuschirmen. Die Adsorption wird somit favorisiert, wenn durch die Umstrukturierung der Peptidkette ein Entropiezugewinn erzielt werden kann [152].
- **Coulomb-Wechselwirkungen** zwischen Oberfläche und geladenen Proteinabschnitten gehören zu den naheliegenden, aufgrund der teils nicht exakt bekannten Ladungsverteilung, jedoch ähnlich komplexen Adsorptionsmechanismen. Der elektrostatische Zustand eines schwach polyampholyten Proteins wie Gelatine wird durch den pH-Wert der Umgebung bestimmt. Am sogenannten isoelektrischen Punkt ist die Nettoladung gleich Null und die Abstoßung zwischen einzelnen Abschnitten minimal. Das ermöglicht eine hohe Packungsdichte im Adsorbat und hat zur Folge, dass die Adsorbatmasse am IEP am höchsten ist [153, 154]. Interessanterweise tritt Adsorption auch auf, wenn Oberfläche und Nettoladung des Proteins gleichnamig sind. Für diese Adsorption „auf der falschen Seite des IEP“ werden in der Literatur zwei mögliche Mechanismen diskutiert, die je nach System zum Tragen kommen können. Der erste ist die sog. „Patchiness“, das heißt eine Uneinheitlichkeit der Ladungsverteilung. Diese kann dazu führen, dass sich die entgegengesetzt geladenen Bereiche des Proteins an der Oberfläche anheften, während die gleichnamig geladenen Bereiche in Richtung Lösungsmittel orientiert sind. Der andere Mechanismus ist die Ladungsregulierung, das heißt, die Ladung des Proteins wird in Anwesenheit der geladenen Oberfläche invertiert [151]. Beide Mechanismen schließen sich nicht aus und in den meisten Fällen findet Adsorption trotz elektrostatischer Repulsion statt [155].

Wie Abbildung 7.2 zeigt, weisen Gelatinemoleküle eine Vielzahl geladener, ungeladener oder hydrophober funktionaler Gruppen auf. Es kommt daher auf allen Festkörper-

proberflächen zu unspezifischen spontanen Adsorptionsprozessen. Die Adsorption auf Nickelnanostäben wird detailliert in Abschnitt 7.3 mit Hilfe von OF-OT-Messungen untersucht.

### 7.1.2 Gelatinegele: Gelbildung und mechanische Eigenschaften

Die herausragende Eigenschaft von Gelatine ist ihre Fähigkeit, ihren Aggregatzustand temperaturinduziert zwischen flüssiger und gelförmiger Phase zu wechseln. Oberhalb einer konzentrationsabhängigen Geltemperatur  $T_g$  liegen die Gelatinemoleküle in einem guten Lösungsmittel<sup>15</sup> als Einzelmoleküle vor. Die einzelnen Monomerabschnitte wechselwirken nicht miteinander und führen einen rein statistischen, thermisch angeregten Random Walk aus. Diese Konformation wird auch als ideales Knäuel oder Gauß-Konformation bezeichnet. Wird die Temperatur gesenkt kommt es zur Clusterbildung der Moleküle, die indirekt mit einem Anstieg der Viskosität korreliert [158] und auch mittels statischer Lichtstreuung nachgewiesen werden kann [156]. Während der Gelbildung ändern die Peptidketten ihre Konformation in linksdrehende Monohelices und renaturieren an den Kontaktpunkten überlappender Moleküle zu einer Tripelhelix [159]. Diese tripelhelikale Struktur ähnelt der ursprünglichen Konformation des Kollagens und wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert. Um die zur Vernetzung notwendige intramolekulare Überlappung zu gewährleisten, muss die Konzentration der Gelatinelösung größer als 0,5 g/dl sein. Unterhalb findet bei Temperatursenkung nur ein Viskositätsanstieg, aber keine Gelbildung statt.

Rheologisch weisen Gelatinegele viskoelastisches Verhalten auf, das heißt sie verformen sich unter Einwirken einer mechanischen Spannung nicht nur elastisch reversibel, sondern auch irreversibel viskos. Dieses Verhalten kann mit einer scherrheologischen SAOS-Messung (siehe Methodikkapitel 3.4.2) anhand des komplexen frequenzabhängigen Schermoduls

$$G = G' + iG'' \quad (7.1)$$

charakterisiert werden. Der Imaginärteil  $G''$  entspricht dem viskosen Verlustmodul, der Realteil  $G'$  dem elastischen Speichermodul. Zur Bestimmung des statischen Schermoduls  $G_0$  wird sein frequenzabhängiger Verlauf auf  $\omega \rightarrow 0$  extrapoliert.  $G_0$  ist proportional zum Quadrat der Gelatinekonzentration [34, 160]

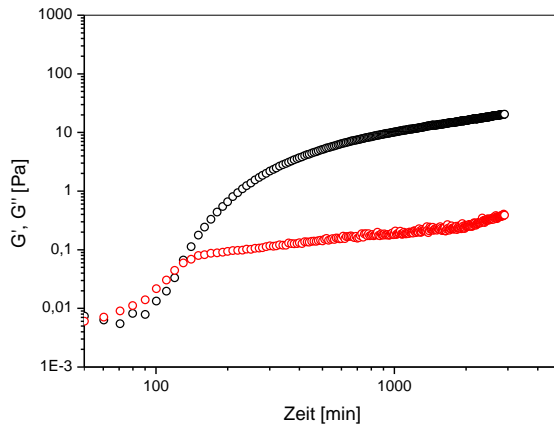
$$G_0 \propto c^2. \quad (7.2)$$

Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 7.6 genutzt um den Schermodul der Gelatine-Nanostab-Komposite abzuschätzen.

---

<sup>15</sup> Für wässrige Gelatinelösungen gilt das für Temperaturen  $> 40^\circ$  [156, 157].





**Abb. 7.3:** Physikalische Gelbildung von 2 g/dl Gelatine: Speichermodul  $G'$  (schwarz) und Verlustmodul  $G''$  (rot) aus SAOS-Messung nach Temperatursenkung von  $40^\circ$  auf  $21,6^\circ$  bei  $t = 0$  (aus [30]).

Der zeitliche Verlauf des Gelbildungsprozesses nach Absenken der Temperatur von  $40^\circ\text{C}$  auf  $21,6^\circ\text{C}$  bei  $t = 0$  ist in Abbildung 7.3 gezeigt [30]. Der flüssige vollständig viskose Zustand ist gekennzeichnet durch  $G'' \gg G'$ . Der Gelpunkt ( $G' = G''$ ) ist bei  $t \simeq 150$  Minuten erreicht. Ab diesem Zeitpunkt liegt ein physikalisch durchgängig vernetztes Gelatinegel vor. Der Speichermodul (schwarz) steigt gegen Ende der Messzeit noch logarithmisch an. Das deckt sich mit optischen Messungen des Anteils renaturierter Helices als Funktion der Zeit, der selbst nach  $\simeq 45$  Tagen noch nicht im Gleichgewicht ist [161]. Diese Kinetik ist charakteristisch für die sogenannte physikalische Vernetzung, ebenso wie die vollständige Reversibilität. Das heißt, wird die Temperatur eines solchen Gelatinegels wieder erhöht, kommt es zur vollständigen Auflösung des Netzwerkes und die Peptidketten nehmen in der Lösung wieder eine Gauß-Konformation ein.

Eine Möglichkeit um Gelatinegele temperaturstabil zu machen, ist die chemische Vernetzung. Dazu wird der Gelatinelösung ein Additiv, beispielsweise Formaldehyd oder Glutaraldehyd (GTA), zugegeben. Die Aminogruppen Lysine und Hydroxylysine reagieren mit der Aldehyd-Gruppe des GTAs [162, 163], womit ein rapider Anstieg des elastischen Moduls einher geht [164], der im Gegensatz zu physikalisch vernetzten Gelen zeitlich gegen einen konstanten Wert konvergiert. Ein Nebeneffekt der chemischen Vernetzung mit GTA ist, dass für viskoelastische Materialien typische Kriechprozesse minimiert werden [165, 166]. Mit Hinblick auf die Verwendung als elastische Kom-

ponente in der Aktorik ist die chemische Vernetzung mit GTA daher ein sinnvoller Schritt.

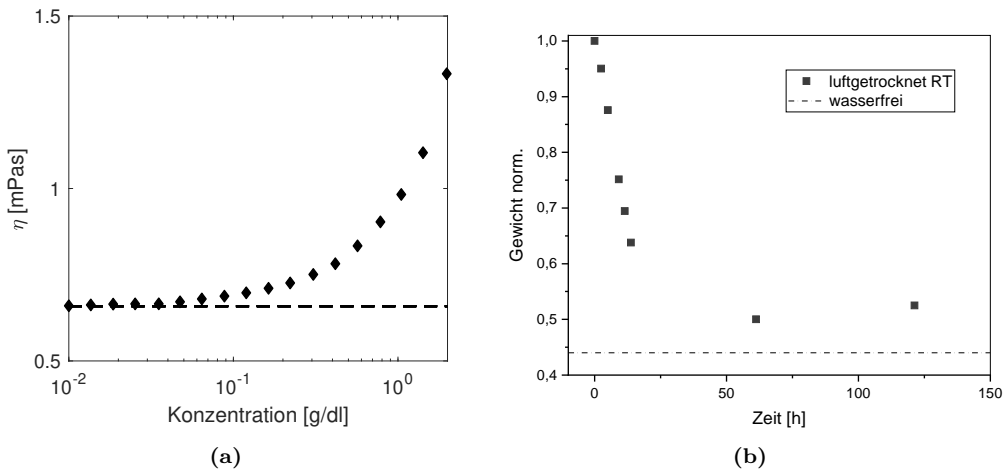
Bei der Herstellung der Gelatine-Nanostab-Komposite haben sich im Rahmen der Optimierung der Syntheseparameter zwei weitere Nachteile von Gelatinegele gezeigt. Erstens ist ihre Bruchfestigkeit und ihre Zugstabilität trotz chemischer Vernetzung zu gering, um aktorisch nutzbare Kompositschichten zu erzeugen und zweitens ändern sich ihre mechanischen Eigenschaften durch die Verdunstung von Wasser schon nach wenigen Minuten. Diese beiden Probleme wurden durch die Zugabe von Glycerol als Weichmacher gelöst. Im Gegensatz zu reinen Gelatine-Hydrogelen weisen Glycerolgelatinegele deutlich bessere mechanische Eigenschaften, wie eine hohe Flexibilität, Reißfestigkeit und Elastizität auf [167, 168, 169, 170]. Nach der Trocknung sind sie außerdem im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit. Die Herstellung und rheologische Charakterisierung des Glycerolgelatinegeles, das einen großen Volumenanteil an den Gelatine-Nanostab-Kompositen einnimmt, wird in Abschnitt 7.2.2 behandelt.

## 7.2 Spezifische Charakterisierung der verwendeten Gelatine

Im Gegensatz zu den Polyacrylamidgelen, die durch die rein chemische Vernetzung eine gut reproduzierbare kriechfreie elastische Matrix liefern (siehe Abbildung 6.1), ist Gelatine ein Naturprodukt, dessen mechanische und viskose Eigenschaften je nach Hersteller und Charge, selbst bei gleicher Bloomstärke variieren. Daher wurde die in dieser Arbeit verwendete Gelatine *Sigma Aldrich, Typ A, 175 Bloom* bezüglich ihrer wesentlichen rheologischen Aspekte charakterisiert.

### 7.2.1 Viskosität wässriger Gelatinelösungen

In einer Reihe von Publikationen konnte an wässrigen Gelatinelösungen nicht-Newton'sches Verhalten, das heißt ein nicht-linearer Zusammenhang zwischen Scherspannung und Schergeschwindigkeit, nachgewiesen werden [156, 158, 161, 171]. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je höher die Konzentration und die Bloomstärke der Gelatine ist. Im Fall der in dieser Arbeit verwendeten Gelatine wurde mittels Scherrheometrie unterhalb einer Konzentration von 20 g/dl keine Scherverdünnung beobachtet, weshalb der Einfachheit halber auf ein Kugelrollviskosimeter (*Anton Paar Lovis 2000*, siehe Kapitel 3.4.1) zurückgegriffen wurde, um die Viskosität als Funktion der Gelatinekonzentration zwischen  $10^{-2}$  g/dl und 2 g/dl zu bestimmen. Als Lösungsmittel wurde dabei entionisiertes (e.i.) Wasser verwendet. Die Viskositäten sind in Abbildung 7.4a gezeigt. Unterhalb von  $c = 10^{-2}$  g/dl unterscheiden sie sich nicht vom Messwert in e.i. Wasser (gestrichelte Linie). Die Messdaten werden in Abschnitt 7.3 bei der Analyse der OF-OT-Messungen verwendet.

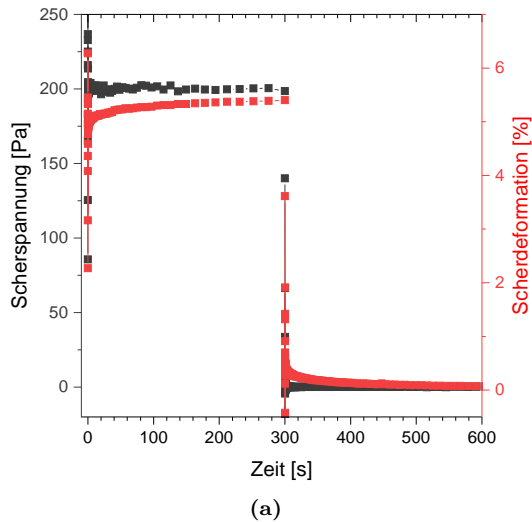


**Abb. 7.4:** (a) Mit Kugelroll-Viskosimeter gemessene Viskosität von Gelatinelösungen als Funktion der Konzentration in e.i. Wasser bei 40°C. (b) Auf das Startgewicht normiertes Gewicht eines mit GTA vernetzten Glycerolgelatinegeles als Funktion der Zeit. Die Gewichtsabnahme erfolgt durch die Verdunstung des enthaltenen Wassers, bis sich nach ca. 48 Stunden ein Gleichgewicht einstellt.

## 7.2.2 Scherrheologische Charakterisierung der Glycerolgelatinegele

Zur Herstellung der chemisch vernetzten Glycerolgelatinegele wurde bei 40°C eine Lösung aus 20 g/dl Wasser, 40 g/dl Glycerol, 40 g/dl Gelatinelösung (10 g/dl) und 0,3 g/dl GTA angesetzt und anschließend in eine Petrischale gefüllt. Nach Abkühlen bei Raumtemperatur, bildet sich ein elastisches, chemisch vernetztes und dadurch temperaturstabilisiertes Hydrogel. Es folgt eine 48-stündige Trocknungszeit, während der sich das Gesamtgewicht halbiert und ca. 83 % des enthaltenen Wassers verdunsten (siehe Abbildung 7.4b). Der Gesamtgehalt an Gelatine berechnet sich im getrockneten Gel zu 8 g/dl in 80 g/dl Glycerol mit einem Restgehalt von Wasser von lediglich 12 g/dl. Die Glycerolgelatinegele sind danach im Gleichgewicht mit der Raumluftfeuchte und durch den Glycerolgehalt trotzdem flexibel und reißfest, was die Handhabung verglichen mit reiner Gelatine erheblich vereinfacht. Nach der Trocknung wird eine kreisförmige Probe ausgestanzt und zur rheologischen Charakterisierung zwischen den Rheometerplatten fixiert.

Um das Retardationsverhalten des Geles beurteilen zu können, wurde ein scherrheologischer Kriechtest durchgeführt, wie er in Abschnitt 3.4.2.1 beschrieben wurde. Während eines Zeitintervalles von 300 Sekunden wurde eine konstante Scherspannung von 200 Pa angelegt und anschließend wieder auf Null reduziert. Die gemessene Scherdeformation ist in Abbildung 7.5a (rot) zusammen mit der Scherspannung (schwarz) als Funktion der Zeit gezeigt. Die Verformung erfolgt mit einem hohen elastischen Anteil, der

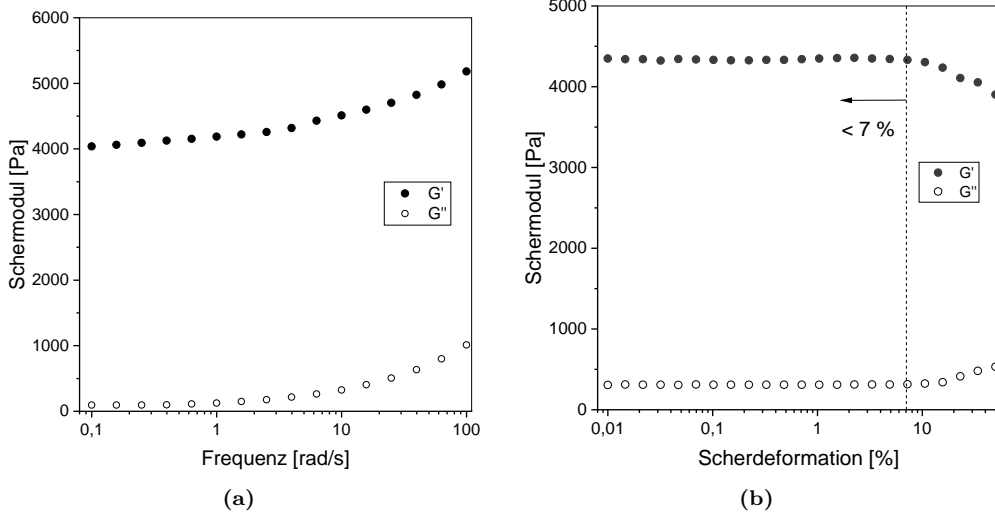


**Abb. 7.5:** Scherrheologischer Kriechtest an einem getrockneten Glycerolgelatinegel (8 g/dl Gelatine, 80 g/dl Glycerol): Die Scherdeformation (rot) steigt als Reaktion auf die konstante Scherspannung (schwarz) bei  $t = 0$  instantan elastisch und anschließend bis  $t = 300$  s viskoelastisch leicht an. Nach Entlastung sinkt die Deformation bis  $t = 600$  s fast auf Null zurück.

innerhalb von 500 ms auf 4,9 % zunimmt und danach viskoelastisch ansteigt. Dieser Anstieg erfolgt sehr langsam, so dass die Deformation nach 300 s lediglich bei 5,4 % liegt. Nachdem die Scherspannung wieder auf Null reduziert wurde, zeigt sich dasselbe Verhalten eines starken elastischen Abfalles der Deformation gefolgt von einer viskoelastischen Rückverformung, die am Ende der Messzeit von 600 s bei 0,07 % liegt. Der Krieeffekt ist insgesamt als relativ klein zu bewerten, kann bei der Interpretation der Deformationmessungen der Gelatine-Nanostab-Komposite aber relevant werden.

Mittels SAOS-Messung (siehe Abschnitt 3.4.2) wurden außerdem die in Abbildung 7.6a gezeigten Speicher- und Verlustmoduln  $G'$  und  $G''$  als Funktion der Oszillationsfrequenz bestimmt. Wie es für ein Gel erwartet wird, verlaufen Verlustmodul und Speichermodul parallel, mit  $G' > G'' \forall \omega$ . Eine Extrapolation des Speichermoduls ergibt  $G_0 = G(\omega \rightarrow 0) \simeq 4000$  Pa. Da das Glycerolgelatinegel einen großen Volumenanteil an den Gelatine-Nanostab-Aktoren hat, wird dieser Wert im experimentellen Teil zur Berechnung des Schermoduls der Komposite verwendet. Die Messung wurde bei einer konstanten Scherdeformation von 5 % durchgeführt, die wie Abbildung 7.6b zeigt, innerhalb des linear-viskoelastischen Bereiches  $< 7$  % liegt.

Damit ist die in dieser Arbeit verwendete Gelatine sowohl im flüssigen, als auch im Gelzustand charakterisiert. Im Folgenden wird die Funktionalisierung der Oberfläche der Nanostäbe mit einer adsorbierten Gelatineschicht untersucht. Da die Adsorbat-



**Abb. 7.6:** Schermoduln  $G'$  und  $G''$  des getrockneten Glycerolgelatinegeles (a) als Funktion der Frequenz bei konstanter Scherdeformation von 5 % (b) als Funktion der Scherdeformation bei konstanter Frequenz von 10 rad/s.

dicke und die resultierende Stabilisierung der Partikel in den konzentrierten Kompositschichten von entscheidender Bedeutung sind, werden diesen Punkten nach einer kurzen methodischen Einführung die nächsten Abschnitte gewidmet.

### 7.3 Funktionalisierung der Nanostäbe durch Gelatineadsorption

Eine Vergrößerung des hydrodynamischen Volumens von Nanopartikeln wird häufig in Gegenwart von Proteinen beobachtet, die eine hohe Affinität zur Adsorption auf kolloidalen Teilchen aufweisen. So konnten Schrittwieser et al. [32] durch einen Anstieg der Phasenverschiebung im rotierenden Magnetfeld einen direkten Nachweis von adsorbiertem Bovinem Serum Albumin auf den Nanostäben erbringen. In [29] konnte derselbe Effekt mittels optischer Messungen im AC-Feld in Gelatinelösungen beobachtet werden. In dieser Arbeit wird die optische Transmissionsmessung im oszillierenden Magnetfeld (OF-OT, siehe Abschnitt 2.4.1) verwendet, um Änderungen des hydrodynamischen Volumens der Nanostäbe zu detektieren.

#### 7.3.1 Methodik zur Bestimmung der Adsorbatschichtdicke aus der Rotationsdynamik

Bei einer OF-OT-Messung werden die Nanostäbe in Wasser und Gelatinelösungen dispergiert und durch eine Anpassung des Imaginärteils der Responsefunktion die charakteristische Frequenz  $\omega_c^0$  und die Standardabweichung  $\sigma$  der Verteilungsfunktion der

Relaxationsfrequenzen als Fitparameter bestimmt. Die charakteristische Frequenz ist indirekt proportional zum Geometriefaktor  $K_v$  und der Viskosität des Mediums,

$$\omega_c^0 \propto \frac{1}{K_v \eta}. \quad (7.3)$$

Das heißt, aus einer Messung von  $\omega_c^0$  in einem Medium bekannter Viskosität kann der Geometriefaktor  $K_v$  berechnet werden<sup>16</sup>. Dieser Wert kann gemäß

$$K_v = \frac{\pi L^3}{\ln(n) + X_R^{\frac{1}{2}}(n)} \quad (7.4)$$

unter Verwendung des Endterms  $X_R^{\frac{1}{2}}(n)$  nach Aragon [106] aus Gleichung 2.62 in eine intuitiv zugängliche effektive Schichtdicke umgerechnet werden. Dazu wird das Aspektverhältnis der Nanostäbe durch ein hypothetisches hydrodynamisches Aspektverhältnis

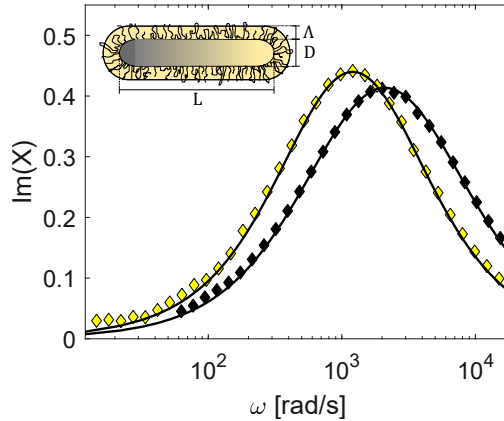
$$n = \frac{L + 2\Lambda}{D + 2\Lambda}, \quad (7.5)$$

ersetzt, indem zu der mittleren Länge  $L$  und dem Durchmesser  $D$  der Stäbe zweimal die effektive Adsorbatschicht  $\Lambda$  addiert wird, wie in Abbildung 7.7 skizziert ist. „Effektiv“ deshalb, weil die allgemeine Annahme einer gleichförmigen und homogenen Adsorptivschicht getroffen wird und die Konvertierung durch die Wahl des Endterm nach Aragon zudem modellbehafet ist.

Exemplarisch sind die mittels OF-OT-Verfahren gemessenen Imaginärteile der Resonanzfunktion von Nanostäben in Wasser und in 0,16 g/dl Gelatine bei 40°C in Abbildung 7.7 gezeigt. Die Lage ist in Gelatine durch einen Anstieg von  $K_v$  durch Adsorption zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Durch eine Anpassung mit Gleichung 2.67 lassen sich für beide Kurven die charakteristische Frequenz  $\omega_c^0$  und der Streuparameter  $\sigma$  bestimmen. Die hydrodynamische Schichtdicke  $\Lambda$  wird durch numerisches Lösen der Gleichung

$$\omega_c^0 = \frac{1}{\tilde{K}\eta} = \frac{m\mu_0 H}{K_v \eta} = \frac{m\mu_0 H \left( \ln \left( \frac{L+2\Lambda}{D+2\Lambda} \right) + X_R^{\frac{1}{2}} \left( \frac{L+2\Lambda}{D+2\Lambda} \right) \right)}{\pi(L+2\Lambda)^3 \eta} \quad (7.6)$$

<sup>16</sup> **Exkurs 1:** Die Verwendung der makroskopisch gemessenen Viskosität bei der Berechnung von  $K_v$  setzt voraus, dass dieser Wert auch auf der mikroskopischen Längenskala der Nanostäbe Gültigkeit hat. Theoretisch kann die lokale „Nanoviskosität“ im Umfeld der Nanostäbe jedoch abweichen [31, 172]. Detaillierte OF-OT-Messungen deuteten in einer eigenen Arbeit [173] jedoch darauf hin, dass das in Gelatinelösungen nicht der Fall ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Indizien durch eine weitere Messung erhärtet. Da sich daraus für die magnetoaktorischen Komposite keine neuen relevanten Schlussfolgerungen ergeben, wird an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen. Bei Interesse können die Ergebnisse im Anhang in Kapitel A.1 nachgelesen werden.



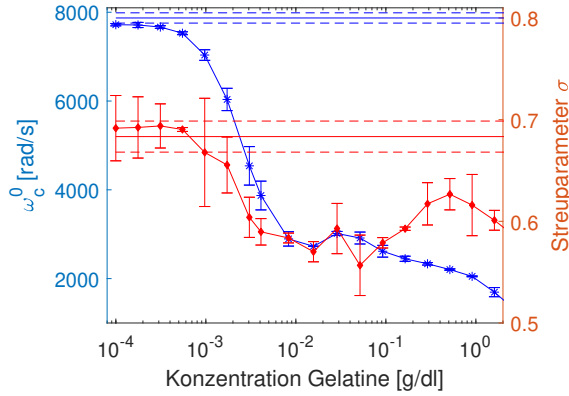
**Abb. 7.7:** Imaginärteil der Responsefunktion in e.i. Wasser (schwarz) und in einem 0,16 g/dl Gelatinesol bei  $T = 40^\circ$  (gelb) und Anpassung mit einer mit logarithmischer Normalverteilung gewichteten Debye-funktion. Die Verschiebung des Imaginärteils in Gelatine zu niedrigeren Frequenzen wird durch einen Anstieg des Rotationsreibungskoeffizienten verursacht.

unter Verwendung der rheologisch gemessenen Viskositäten in der Gelatinelösung  $\eta = 0,68$  mPas und in Wasser  $\eta_{H_2O} = 0,65$  mPas bestimmt und beträgt in diesem Fall  $\Lambda = 47$  nm.

Frühere Messungen der Rotationsdynamik von Nanostäben in Gelatinelösungen haben gezeigt, dass die Schichtdicke empfindlich von der Gesamtkonzentration an Gelatine in der Lösung abhängt [173], was auch mehrfach in der Literatur nachgewiesen wurde, u. a. in [54, 55, 174]. Wie die rheologischen Eigenschaften, wird auch die Adsorptionsdynamik durch die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Geleatinecharge beeinflusst, weshalb die Konzentrationsabhängigkeit der Adsorption im nächsten Kapitel ausführlich anhand von OF-OT-Messungen analysiert wird.

### 7.3.2 Konzentrationsabhängigkeit der Adsorbatschichtdicke

Zunächst wurde eine wässrige Nanostab-Lösung ( $\varphi_{vol} \simeq 10^{-7}$ ) mit e.i. Wasser hergestellt und eine erste OF-OT-Messung bei  $40^\circ\text{C}$  durchgeführt, die im Folgenden als Referenzwert für alle weiteren Relaxationsmessungen in Gelatine dient. In den folgenden Schritten werden kleine Volumina einer verdünnten Gelatinelösung zugegeben und nach ca. 10 Minuten zwei OF-OT-Messungen durchgeführt. Die Abweichungen dieser Wiederholungsmessungen sind marginal, was dafür spricht, dass der Adsorptionsprozess im Gleichgewicht ist. Auf diese Weise wurde die Gelatinekonzentration schrittweise von  $10^{-4}$  g/dl auf 2 g/dl erhöht und die Oszillationsdynamik nach jeder Zugabe gemessen. Um eine realistische Einschätzung des Fehlers zu ermöglichen, wurde eine solche



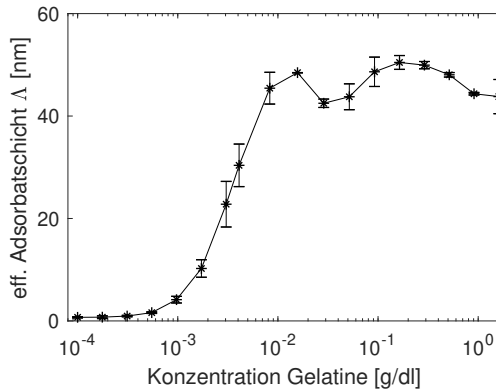
**Abb. 7.8:** Charakteristische Frequenz  $\omega_c^0$  und Streuparameter  $\sigma$  aus der Anpassung des OF-OT-Imaginärteiles als Funktion der gesamten Gelatinekonzentration. Die Werte in reinem Wasser inkl. empirischer Standardabweichung sind als Linie gekennzeichnet.

Konzentrationsreihe insgesamt dreimal mit Stäben derselben Kolloidcharge Ni/Ads5 (Charakterisierung siehe Tabelle 4.1, Seite 70) durchgeführt. Die charakteristischen Frequenzen  $\omega_c^0$  und die Streuparameter  $\sigma$  der Anpassung der Relaxationskurven mit Gleichung 2.67 sind in Abbildung 7.8 dargestellt.

Beide Größen weisen einen charakteristischen Verlauf auf: Während der ersten 3–4 Konzentrationserhöhungen bleiben beide fast konstant, danach setzt bei einer Konzentration von ca.  $10^{-3}$  g/dl eine deutliche Abnahme von  $\omega_c^0$  und  $\sigma$  ein, die zwischen  $10^{-2}$  und  $10^{-1}$  g/dl in der Bildung eines kleinen Plateaus mündet. Ab ca.  $10^{-1}$  g/dl sinkt  $\omega_c^0$  erneut ab, während  $\sigma$  wieder ansteigt. Da sich die Viskosität der Gelatinelösungen bis zu einer Konzentration von ca.  $10^{-2}$  g/dl kaum von der Viskosität von reinem Wasser unterscheidet (siehe Abbildung 7.4a), kann der starke Abfall in diesem Bereich nur durch eine Vergrößerung des Geometriefaktors der Nanostäbe als Folge von Adsorption zustande kommen. Ab einer Konzentration von  $10^{-1}$  g/dl steigt die Viskosität messbar an, das heißt, ab hier wird  $\omega_c^0$  von beiden Faktoren beeinflusst.

Der Streuparameter  $\sigma$  stellt einen von  $\omega_c^0$  unabhängigen Modellparameter dar, der die Verteilung der Relaxationsfrequenzen der Nanostäbe im Probenensemble charakterisiert. Die Verteilungsbreite ist dabei umso schmaler, je kleiner der Wert des Streuparameters ist. Ursächlich ist die Verteilung der Relaxationsfrequenzen darauf zurückzuführen, dass es sich bei den Nanostabkolloiden um ein polydisperses Ensemble mit Oberflächenrauigkeiten durch Aluminiumoxidrückstände handelt, wie die elektronenmikroskopische Charakterisierung in Abschnitt 4.2.1 gezeigt hat. Da sich die Polydispersität des Ensembles während der Messreihe nicht ändert, kann die Abnahme von  $\sigma$  als Änderung der Verteilungsfunktion der Oberflächenstörungen interpretiert werden.





**Abb. 7.9:** Effektive Adsorbatschicht  $\Delta$  berechnet nach Gl. 2.62 als Funktion der Gelatinekonzentration in drei verschiedenen Suspensionsmedien: Wasser (schwarz) und pH5-stabilisiertes Wasser mit 6 mM NaCl (blau).

Mit anderen Worten, die Unterschiede der Oberflächenrauigkeit werden möglicherweise durch die Adsorbatschicht ausgeglichen.

Um aus  $\omega_c^0$  eine effektive Adsorbatschicht  $\Delta$  zu bestimmen, wurden die in Abbildung 7.4a gezeigten Viskositätswerte verwendet und  $\Delta$  wie in Abschnitt 7.3.1 unter Verwendung des Endtermes nach Aragon numerisch berechnet. Die in Gelatinelösungen bestimmten Adsorbatschichten stellen die Differenz zum effektiven hydrodynamischen Radius der Nanostäbe in e.i. Wasser dar und sind in Abbildung 7.9 gezeigt.

Bei den niedrigsten 2–3 Konzentrationen lässt sich keine Adsorbatschichtbildung beobachten, das heißt, die Gelatinemengen scheinen zu gering zu sein, um eine messbare Erhöhung der hydrodynamischen Schicht zu erzeugen. Danach beginnt die Schichtdicke zuerst leicht, dann immer steiler anzusteigen, bis sie schließlich einen maximalen Wert von ca. 45 nm bei einer Gelatinekonzentration von  $\approx 1 - 5 \cdot 10^{-2}$  g/dl annimmt. Diese Dicke stimmt mit Werten überein, die bei anderen Gelatine-Kolloid-Systemen in der Literatur berichtet wurden ([55]: 40 nm (PCS<sup>17</sup>), [54]: 18 nm (DLS<sup>18</sup>), [175]: 25–39 nm (Viskositätsmessungen), [176]: 20 nm (Neutronenstreuung)). Nach Erreichen ihres Maximalwertes bleibt die Schichtdicke bis auf kleinere Schwankungen konstant.

Insgesamt stellt die OF-OT-Methode eine ausgesprochen sensitive Methode zum Nachweis von Volumenänderungen der Nanostäbe durch Adsorption dar, sie kann jedoch keine Aussage über die Adsorbatschichtmasse und -dichte treffen. Bei hohen Volumenanteilen an Nanostäben in der Kompositschicht, steigt auch der relative Anteil an Adsorbat. Da der Schermodul quadratisch mit der Gelatinekonzentration steigt, hat das Adsorbat einen deutlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften der Kompositschichten.

<sup>17</sup> Photonen-Korrelations-Spektroskopie

<sup>18</sup> Dynamische Lichtstreuung

Seine mittlere Dichte wurde in einer früheren Arbeit [173] durch eine schrittweise Verarmungsmethode im OF-OT-Verfahren zu  $c_{\text{ads}} = 34(5)$  g/dl bestimmt. Die in der Literatur berichteten Dichten liegen mit 1,3–7,2 g/dl zwar deutlich darunter [54], die Ergebnisse sind aufgrund unterschiedlicher Gelatinesorten und Partikel jedoch nur begrenzt vergleichbar. Im Folgenden wird daher die eigens mittels OF-OT-Methode bestimmte Dichte für das Gelatineadsorbat auf den Nanostäben verwendet, um in Abschnitt 7.6 den Schermodul der Gelatine-Nanostab-Kompositschicht abzuschätzen.

Für die kolloidale Stabilität von Nanostabsuspensionen ist in erster Linie die Kompensation der langreichweitigen attraktiven dipolaren Wechselwirkung durch die repulsive Coulomb-Wechselwirkung entscheidend. Die Gelatineadsorbatschicht liefert einen zusätzlichen sterischen Beitrag, dessen Reichweite jedoch durch die Schichtdicke begrenzt ist. Gleichzeitig bringt die Zugabe von Gelatine durch die herstellungsbedingt enthaltenen Ionen einen erheblichen Anstieg der Leitfähigkeit mit sich<sup>19</sup>, wodurch sich die Debye-Abschirmlänge verringert. Damit stellt sich die Frage, ob die sterische Stabilisierung durch die adsorbierte Gelatine eine Koagulation der Partikel tatsächlich verhindert. Nur im Fall einer stabilen Suspension kann davon ausgegangen werden, dass bei der magnetophoretischen Abscheidung eine homogene Kompositschicht aus nicht-agglomerierten Einzelstäben gebildet wird. Diese Frage wird im folgenden Abschnitt behandelt.

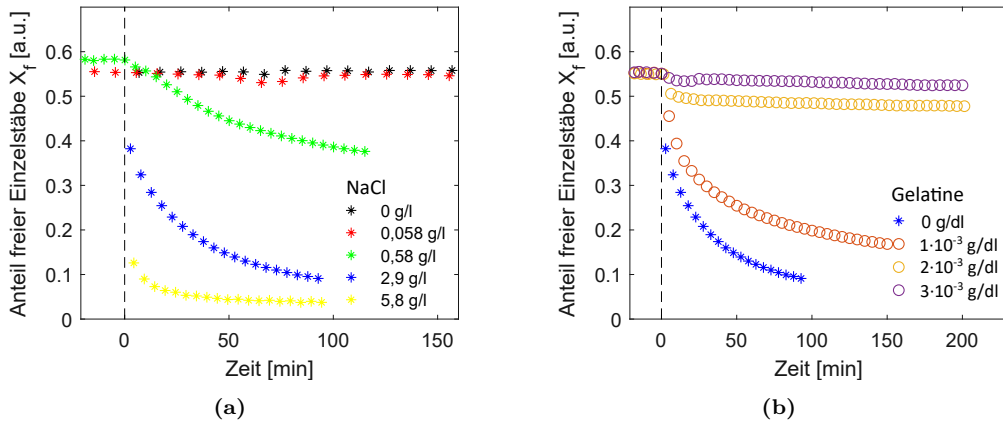
### 7.3.3 Einfluss der Adsorbatschichtdicke auf die kolloidale Stabilität

*Die in diesem Abschnitt gezeigten Messdaten wurden von A. Malyeyev im Rahmen seiner Masterarbeit [177] erhoben und werden hier kurz wiedergegeben, da sie im direkten Kontext der OF-OT-Adsorptionsmessungen im vorigen Abschnitt entstanden sind und die Diskussion ergänzen.*

Um das Ausmaß der durch die Adsorption gewonnenen sterischen Stabilisierung in Relation zur kolloidalen Destabilisierung durch die Ionen in der Gelatinelösung zu erhalten, bietet sich eine gezielte Ausfällung der Teilchen an. Dazu wird den Nanostabkolloiden Kochsalz zugefügt, wodurch die elektrostatische Abstoßung zwischen den leicht positiv geladenen Partikeln schwindet. Die ferromagnetischen Teilchen agglomerieren

---

<sup>19</sup> **Exkurs 2:** Kommerziell verfügbare Gelatine enthält trotz mehrerer Reinigungsschritte eine Reihe von Salzen, die in wässriger Lösung in Form von Ionen, u. a. Natrium, Eisen, Zink, Calcium usw., frei werden. Durch die Verringerung der elektrostatischen Abschirmlänge der teilweise elektrisch geladenen Seitenketten kann das einen direkten Einfluss auf die Konformation und die Ausdehnung der polyampholytischen Gelatinemoleküle sowohl in Lösung als auch im Adsorbat haben. Die OF-OT-Methode bietet eine sehr sensitive Methode, um diesen Effekte zu detektieren. Dieser Einfluss auf die magnetoaktiven Eigenschaften der Kompositen wird in dieser Arbeit aber nicht weiter untersucht. Die Ergebnisse können bei Interesse in Kapitel A.2 nachgelesen werden.



**Abb. 7.10:** Aus SF-OT-Messung berechneter Anteil freier Stäbe  $X_f$  als Funktion der Zeit nach Destabilisierung mit NaCl bei  $t = 0$ : (a) PVP-Nanostäbe in NaCl-Lösungen steigender Konzentration (b) Nanostäbe in Gelatinelösungen steigender Konzentration und 2,9 g/l NaCl [177]. Während die PVP-Stäbe bei einer NaCl-Konzentration von 2,9 g/dl nach 100 Minuten fast vollständig agglomeriert sind (blau), kann bei Nanostäben in Gelatinelösung ab einer Konzentration  $> 2 \cdot 10^{-3}$  g/dl durch dieselbe Menge NaCl fast keine Destabilisierung mehr hervorgerufen werden.

antiparallel, um das Streufeld zu minimieren, und sind durch ein externes Magnetfeld nicht mehr manipulierbar. Dieser Effekt zeigt sich bei einer SF-OT-Messung anhand einer sinkenden Sensitivität der optischen Transmission auf das externe Feld. Die Details der Auswertung der Messungen können in den Abschnitten 3.2.1.1 und 3.2.1.2 nachgelesen werden.

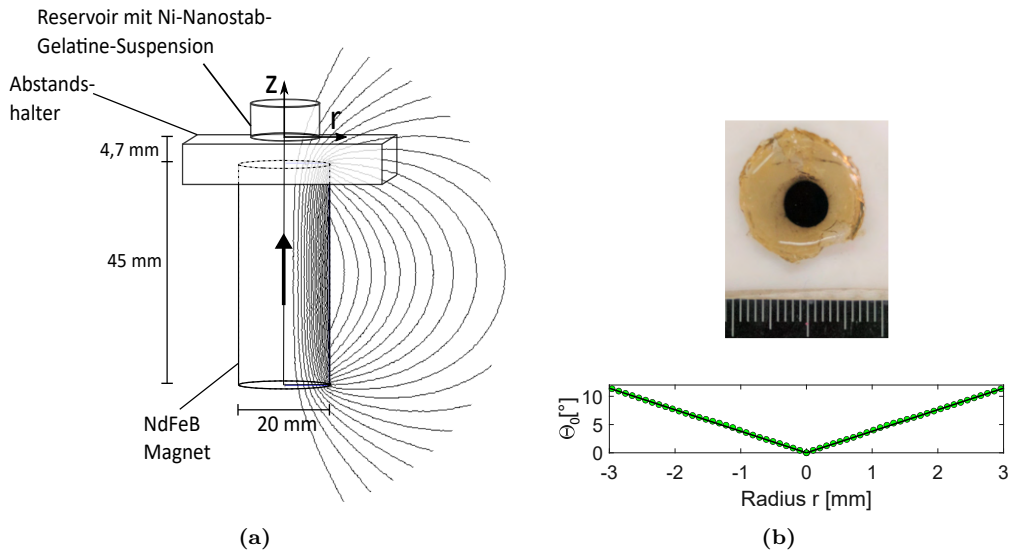
Werden die Nanostäbe mit einem Surfactant wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) ummantelt (siehe Synthese der Nanostäbe in Abschnitt 4.1.3), kommt zur elektrostatischen Stabilisierung der Faktor der sterischen Stabilisierung hinzu, der entropischen Ursprungs ist. Kommen sich die Oberflächen zweier sterisch stabilisierter Teilchen zu nahe, resultiert aus der Senkung der Konformationsentropie eine effektive Repulsion und somit eine Stabilisierung des Kolloids. Dieser Effekt ist bei neutralen Surfactants unabhängig von der Ionenstärke der Lösung. Bei Gelatine, die aus eine Vielzahl geladener Monomere besteht, können beide Effekte relevant sein.

Um die stabilisierende Wirkung von Gelatine mit der von nicht funktionalisierten PVP-Nanostäben vergleichen zu können, wurde von Malyeyev zuerst die transmittierte Intensität durch ein PVP-Nanostabkolloid in NaCl-Lösungen gemessen. Daraus wurde der Anteil freier Partikel  $X_f$  nach Gleichung 3.6 berechnet, dessen Verlauf in Abbildung 7.10a visualisiert ist. Ohne Kochsalz (schwarz) ist über die Messzeit von 110 Minuten keine Änderung von  $X_f$  zu beobachten. Auch eine Erhöhung der NaCl-Konzentration auf 0,058 g/l (rot) bewirkt innerhalb der Messzeit keine signifikante

Änderung der kolloidalen Stabilität. Im Gegensatz dazu fällt der Anteil freier Nanostäbe bei den drei nächst höheren Konzentrationen immer schneller ab. Bei der höchsten NaCl-Konzentration von 5,8 g/l ist er bereits nach wenigen Minuten auf unter 10 % des Ausgangswertes vor Zugabe der Salzlösung gesunken. In absoluten Zahlen bedeutet das, dass nahezu alle Partikel destabilisiert und zu Agglomeraten ohne nennenswertes magnetisches Moment aggregiert sind.

Um den Einfluss des Gelatineadsorbates auf die Stabilität zu untersuchen, wurden von Malyyev drei Nanostab-Gelatine-Suspensionen mit Gelatinekonzentrationen von  $1 \cdot 10^{-3}$  g/dl,  $2 \cdot 10^{-3}$  g/dl und  $3 \cdot 10^{-3}$  g/dl hergestellt. Die Wahl dieser Konzentrationen orientierte sich dabei am steilsten Anstieg der Adsorbatschichtdicken in Abbildung 7.9. Nach einer ersten SF-OT-Messung wurde die NaCl-Konzentration auf 2,9 g/l erhöht. Der Anteil freier Stäbe  $X_f$  ist in Abbildung 7.10b zusammen mit der 2,9 g/l-NaCl-Kurve der PVP-Nanostäbe ohne Gelatine aus Abbildung 7.10a gezeigt (blau). Ein Stabilisierungseffekt ist bereits bei der niedrigsten Gelatinekonzentration zu erkennen. Bei der höchsten Gelatinekonzentration von  $3 \cdot 10^{-3}$  g/dl ist direkt nach der Erhöhung der NaCl-Konzentration nur eine kleine Abnahme sichtbar, danach bleibt der Anteil freier Partikel über die gesamte Messzeit von 200 Minuten konstant. Oberhalb der mutmaßlichen Sättigungskonzentration von  $10^{-2}$  g/dl konnte von Malyyev in Einzelmessungen gezeigt werden, dass die Nanostäbe selbst bei einer weiteren 10fachen Erhöhung der NaCl-Konzentration auf 58 g/l stabil bleiben. Diese Ergebnisse decken sich mit der Interpretation der OF-OT Messungen im vorigen Abschnitt. Die Ausbildung der Gelatineschicht scheint ab  $10^{-2}$  g/dl abgeschlossen zu sein, was sich in einer außerordentlich hohen Stabilisierung gegenüber Kochsalz äußert. Bei Gelatinekonzentrationen unterhalb dieses Wertes scheinen die Schichten unvollständig zu sein, wodurch der stabilisierende Effekt der Adsorbathülle begrenzt wird.

Bei der Endkonzentration der OF-OT-Messungen im letzten Abschnitt von 2 g/dl stellt sich durch die Ionen in der Lösung eine Leitfähigkeit von  $\simeq 800 \mu\text{S}/\text{cm}$  ein, was einer NaCl-Konzentration von 0,35 g/l entspricht. Wie die Messungen von Malyyev gezeigt haben, kann davon ausgegangen werden, dass der sterische Stabilisierungseffekt durch das Adsorbat, die Minderung der elektrostatischen Abschirmung deutlich übersteigt und die mit Gelatine ummantelten Nanostäbe auch in der konzentrierten Komposit-schicht nicht agglomerieren. Die mit Gelatine funktionalisierten Partikel werden im Anschluss zu Gelatine-Komposit-schichten weiterverarbeitet, worüber im nächsten Abschnitt berichtet wird.



**Abb. 7.11:** (a) Skizze des Aufbaues zur magnetophoretischen Abscheidung der Nanostäbe mit simuliertem Feldlinienverlauf des Permanentmagneten. Der Aufbau wird während der magnetophoretischen Abscheidung bei  $40^\circ$  temperiert, um die Gelatine flüssig zu halten. (b) Foto der Nanostab-Kompositschicht nach der Herstellung (oben) und radialer Verlauf des Texturwinkels  $\Theta_0(r)$  zwischen  $z$ -Achse und Feldrichtung in der Abscheideebene aus *FEMM*-Simulation.

## 7.4 Synthese der Gelatine-Nanostab-Komposite

Die Herstellung der Gelatine-Nanostab-Komposite zielt auf magnetische Volumenanteile  $\varphi_{\text{vol}} > 10^{-3}$  ab, die signifikant oberhalb derer der PAM-Komposite liegen. Da die Kolloidmenge durch die AAO-Templatsynthese limitiert ist, wird das Gesamtvolumen der Gelatine-Komposite deutlich verkleinert. Das gelingt durch die magnetophoretische Separierung, bei der die Nanostäbe direkt aus der Gelatinelösung in einer dünnen Schicht abgeschieden werden.

Die Zusammensetzung der Gelatine-Nanostab-Komposite ist bis auf die magnetische Komponente identisch zu den im Abschnitt 7.2.2 scherrheologisch charakterisierten Glycerolgelatinegele. Die Menge an Wasser wurde lediglich durch dieselbe Menge Nanostabkolloid ersetzt. Konkret werden  $200 \mu\text{l}$  des Kolloides Ni/G1 ( $\varphi_{\text{vol}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ) auf  $40^\circ\text{C}$  temperiert und anschließend die Gelatinekonzentration durch schrittweise Zugabe von insgesamt  $400 \mu\text{l}$  Gelatine (10 g/dl) erhöht. Dieses Vorgehen dient der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Funktionalisierung der Nanostäbe durch adsorbierte Gelatinemoleküle. Anschließend werden der Gelatine-Nanostab-Suspension  $400 \mu\text{g}$  Glycerol als Weichmacher zugesetzt. Die Gelatine-Glycerol-Lösung mit den dispergier-

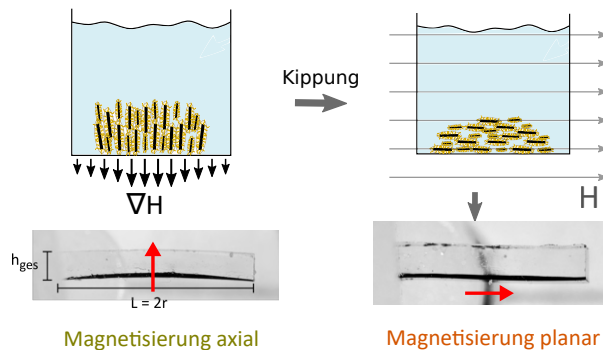
ten Nanostäben wird anschließend in einen Behälter gefüllt und an der Stirnseite eines zylindrischen NdFeB-Permanentmagneten befestigt (siehe Skizze 7.11a). Da der Feldgradient des Permanentmagneten an seinen Kanten größer ist als an der Zentralachse, wird die Distanz zu den Kanten durch die Verwendung eines Abstandshalters zwischen Magnetoberfläche und dem Boden des Reservoirs vergrößert. Während der gesamten magnetophoretischen Separation wird die Anordnung im Ofen bei 40°C temperiert um die Lösung flüssig zu halten.

In Anwesenheit des inhomogenen Magnetfeldes wirkt auf die in der Lösung frei beweglichen Nanostäbe eine magnetophoretische Kraft, die nach Gleichung 2.5 proportional zum Feldgradienten (45 T/m) ist und die Partikel zum Boden des Reservoirs beschleunigt. Das Ende des mehrstündigen Prozesses zeichnet sich ab, wenn die zu Beginn schwarze Flüssigkeit wieder zu einem klaren Überstand geworden ist und sich am Boden des Gefäßes ein kreisrundes Sediment von Nanopartikeln gebildet hat (siehe Abbildung 7.11b(oben)).

Um die Kompositschicht zu fixieren, wird der flüssige Überstand von Gelatine mit 3 µl Glutaraldehyd (25 g/dl in Wasser) vermischt und vor dem Abkühlen noch ca. 30 Minuten temperiert. Durch die Zugabe des Glutaraldehyds setzt ein Anstieg der Viskosität ein, die eigentlich gewollte chemische Vernetzung wird bei der erhöhten Temperatur jedoch deutlich verlangsamt [178]. Das Ziel der Temperierung besteht darin, die Diffusion des Glutaraldehyds in die Kompositschicht und dadurch die chemische Vernetzung der adsorbierten Gelatinehüllen zu begünstigen. Der Nachweis dieser chemischen Vernetzung konnte erbracht werden, indem die Temperaturbeständigkeit zweier Komposite getestet wurde: Ohne Inkubationszeit verflüssigen sich die Schichten oberhalb einer Temperatur von ca. 40°C wieder, während die vor dem Aushärten temperierten Kompositschichten thermisch stabil bleiben. Die Vernetzung und die anschließende 48-stündige Trocknung erfolgt bei Raumtemperatur. Um eine Verzerrung der magnetischen Texturen durch mechanische Spannungen während des Trocknens zu minimieren, werden die Komposite in Anwesenheit des Synthesemagnetfeldes getrocknet.

#### 7.4.1 Texturierung der Gelatine-Nanostab-Komposite

Neben der magnetophoretischen Gradientenkraft wirkt auf die Nanostäbe ein Drehmoment, das die Anisotropieachsen parallel zu den Feldlinien dreht. Die Textur des Komposits wird also durch den Feldlinienverlauf des NdFeB-Magneten in der Abscheideebene bestimmt. Das Streufeld wurde daher mittels Finite-Elemente-Methode (*FEMM* [63]) simuliert (siehe Abbildung 7.11a) und der Texturwinkel  $\Theta_0(r)$  zwischen  $z$ -Achse und Feldrichtung als Funktion des Radius berechnet (siehe Abbildung 7.11b(unten)). Im Gegensatz zu den PAM-Kompositen ist  $\Theta_0$  nicht konstant, sondern steigt nahezu



**Abb. 7.12:** Texturierung der magnetoaktiven Gelatine-Nanostab-Komposite. Links: Axiale Texturierung nach Abscheidung im Gradientenfeld (Axialkomposit), rechts: Kippung der Anisotropieachsen in einem homogenen Magnetfeld in die Horizontale (Planarkomposit).

linear bis auf einen Winkel von  $\Theta_{\max} = 11^\circ$  am äußersten Rand der Kompositschicht an.

Neben dieser direkten Texturierung durch einen zylindrischen NdFeB-Magneten, können theoretisch auch komplexere laterale Verteilungen der Anisotropieachsen erzeugt werden, wenn der Feldlinienverlauf in der Abscheideebene manipuliert wird. Dagegen spricht, dass die Erzeugung spezieller Magnetfelder in der Regel nicht trivial ist und ein für einen bestimmten Zweck konstruiertes Magnelement ausschließlich dafür genutzt werden kann. Deshalb wird eine alternative Variante getestet, bei der die magnetophoretische Separation von der Texturierung entkoppelt wird. Hierzu werden die Partikel in einem ersten Schritt, wie oben beschrieben, abgeschieden und vor der Gelbildung durch ein zweites externes Magnetfeld umorientiert. Das kann nur gelingen, sofern die Partikel sich innerhalb der konzentrierten Schicht nicht gegenseitig in ihrer Rotation behindern. Diese Trennung des Separationsprozesses von der Texturierung bietet deutlich flexiblere Möglichkeiten der Texturierung und wird hier in Form einer einfachen Kippung der Anisotropieachsen in die Horizontale getestet, die in Abbildung 7.12(oben) skizziert ist. Das Reservoir mit den sedimentierten Partikeln wird dazu vor der Vernetzung mit GTA im homogenen Feldbereich eines Elektromagneten platziert und bei 150 mT für weitere 30 Minuten auf  $40^\circ\text{C}$  temperiert. Das wirkende Drehmoment sollte eine Rotation der Nanostäbe und somit eine horizontale Anordnung der Partikel innerhalb der Schicht bewirken, die im Folgenden als planare Textur (= „in der Ebene“) oder Planarkomposit bezeichnet wird. Die vertikale Initialtextur, die sich direkt nach dem Abscheidungsprozess einstellt, wird im Folgenden als axiale Textur (= entlang der Symmetrieachse der Kreisschicht) oder Axialkomposit bezeichnet.

Der Querschnitt beider Komposite ist in Abbildung 7.12(unten) gezeigt. Deutlich zu

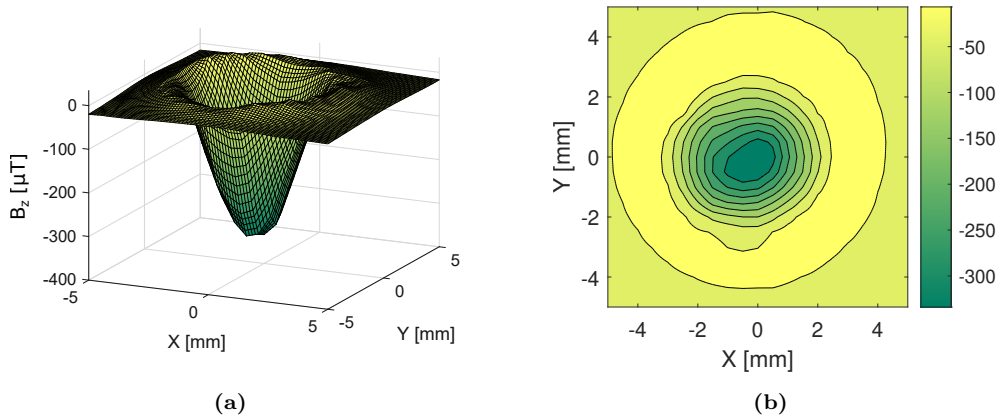
erkennen ist der Zweischichtaufbau aus Nanostab-Gelatine-Komposit (schwarz) und darüber liegendem Überstand an reiner Glycerol-Gelatine. Deren Dicke hat einen entscheidenden Einfluss auf die Biegesteifigkeit der Komposite. Sie darf einerseits nicht zu dünn sein, damit sich die Schicht nicht unter ihrem Eigengewicht verformt, andererseits nicht zu dick, um eine feldinduzierte Deformation deutlich beobachten zu können. Die Herstellungsparameter wurden daher mehrfach variiert, bis ein günstiger Kompromiss zwischen allen Anforderungen gefunden wurde. Die Gesamtdicke der Aktorschichten liegt bei  $d \simeq 0,9$  mm, wovon die eigentliche Nanostabschicht maximal 120-160  $\mu\text{m}$  ausmacht. Das Volumen der Gelatine-Nanostab-Schicht beträgt insgesamt nur ca. 3  $\mu\text{l}$  und ist im Vergleich zum Volumen der PAM-Komposite von ca. 60  $\mu\text{l}$  deutlich reduziert. Der Querschnitt des Axialkomposits weist eine leichte Kuppelform auf, die durch den radial von der Zentralachse des Zylindermagneten abnehmenden Gradienten entstanden ist. Wird der Zylindermagnet vor der Kippung der Textur entfernt, zerfließt das noch flüssige Sediment etwas und der Durchmesser vergrößert sich leicht. Zur weiteren magnetischen Charakterisierung werden die Komposite auf einen Durchmesser von 6 mm ausgestanzt, wodurch bei der planar magnetisierten Probe der äußere Rand abgetrennt wird. Die Schichtdicke ist daher fast gleichförmig.

#### 7.4.2 Synthese eines Magnetisierungsreferenzgels

Die Herstellung der Gelatine-Nanostab-Komposite folgt einem gradientengetriebenen Verfahren, das in dieser Form noch nicht angewendet wurde. Um die magnetischen Eigenschaften dieser konzentrierten Komposite analysieren zu können, bietet sich ein Vergleich mit einer weniger stark konzentrierten magnetisch anisotropen Referenzprobe an, wie sie bereits von Schopphoven und Bender in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.4 charakterisiert wurde. Die Herstellung folgt der Rezeptur in [26].

Zunächst werden 2 ml der Kolloidprobe Ni/G1 zentrifugiert und nach der Sedimentation das Volumen auf 60  $\mu\text{l}$  reduziert. Nach einer gründlichen Redispergierung der Partikel im Ultraschallbad bei 60°C, wird das Kolloid mit 100  $\mu\text{l}$  Gelatinelösung (16 g/dl) vermischt, in einen speziellen zylindrischen VSM-Halter gefüllt und nach weiteren fünf Minuten im gewärmten Ultraschallbad schnellstmöglich zur Ausrichtung zwischen den Helmholtz-Spulen des VSM befestigt. Nach Anlegen eines Feldes von 500 mT wird die eingebaute Probe weitere 10 min mit einem Fön erwärmt, um den Aushärtprozess der Gelatine soweit zu verzögern, bis eine möglichst uniaxiale Ausrichtung der Anisotropieachsen parallel zum Magnetfeld erfolgt ist. Danach wird das Gel 12 Stunden bei Raumtemperatur bei  $B = 500$  mT aushärten gelassen bevor winkelabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt wurden. Der direkt Vergleich mit den VSM-Messungen der Gelatine-Nanostab-Komposite folgt im experimentellen Teil 7.5.2.





**Abb. 7.13:** Messung der Normalkomponente  $B_z$  des Streufeldes des Axialkomposits  $450\ \mu\text{m}$  über der Oberfläche (a) 3D-Darstellung (b) 2D-Darstellung. Der Betrag von  $B_z$  weist ein Maximum in der Mitte auf und fällt radialsymmetrisch ab.

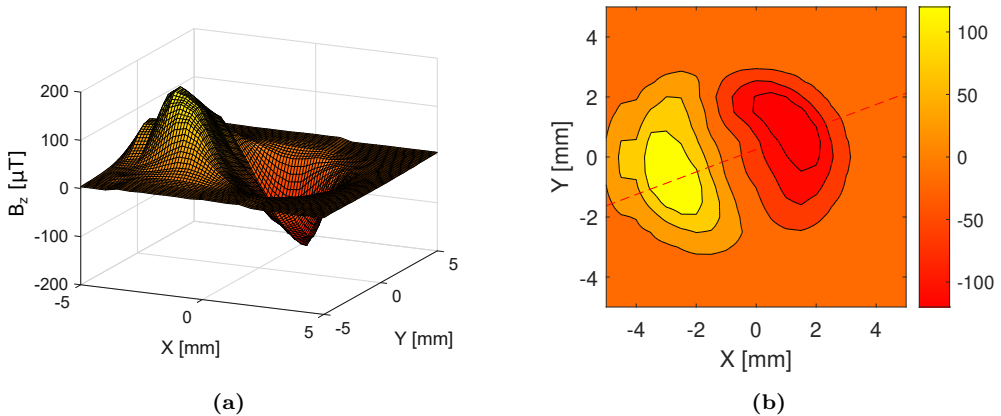
## 7.5 Charakterisierung der Gelatine-Nanostab-Komposite

Einen ersten Einblick in die Magnetisierung liefert eine Messung des Streufeldes der Komposite. Im Anschluss werden orientierungsabhängige Magnetisierungsmessungen vorgestellt.

### 7.5.1 Streufeld



Zur Messung der Streufelder, wurden ein Axialkomposit und ein Planarkomposit zwischen zwei gläsernen Objektträgern fixiert und die Oberfläche mit einer Hallsonde (*Lakeshore HMMA*), die an einer über *Labview* steuerbaren linearen Verschiebeeinheit fixiert ist, zeilenförmig abgerastert. Als Schrittweite wurde dazu  $250\ \mu\text{m}$  gewählt und die Messwerte anschließend linear interpoliert. Durch die Einbettung des Hallsensors in die Epoxidmantelung der Sonde und das Trägerglas ergibt sich ein Minimalabstand von  $450\ \mu\text{m}$  zwischen Sensor und Kompositoberfläche. Die Normalkomponente  $B_z$  der Streufeldflussdichte des Axialkomposits ist in Abbildung 7.13a dargestellt und zeigt objektiv eine hohes Maß an Symmetrie, das sich in der 2-dimensionalen Darstellung 7.13b bestätigt. Wie erwartet weist  $|B_z|$  einen Maximalwert im Mittelpunkt der Probe auf und fällt radialsymmetrisch ab.

Die Messdaten der Normalkomponente des Streufeldes des Planarkomposits sind in den Abbildungen 7.14a und 7.14b in 3D- und 2D-Darstellung gezeigt. Die radiale Symmetrie des Axialkomposits ist offensichtlich gebrochen. Stattdessen zeigen sich zwei Pole an den gegenüberliegenden Rändern.



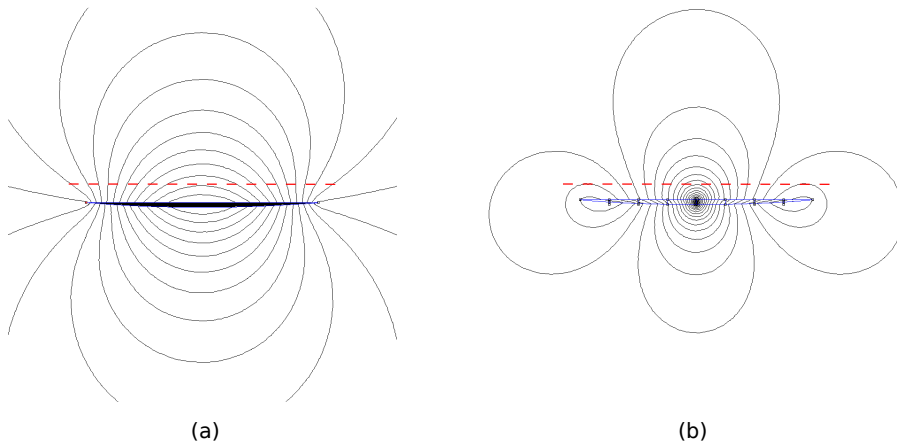
**Abb. 7.14:** Messung der Normalkomponente  $B_z$  des Streufeldes des Planarkomposits  $450\ \mu\text{m}$  über der Oberfläche (a) 3D-Darstellung (b) 2D-Darstellung. Es zeigen sich zwei Pole an den gegenüberliegenden Seiten der Probe.

Anhand dieser Messdaten lässt sich keine Aussage treffen, ob die Anisotropieachsen der Nanostäbe tatsächlich in der Kompositebene liegen. Wird die Axialtextur zur Herstellung des Planarkomposits, wie in Abbildung 7.12 skizziert, einem orthogonalen homogenen Feld ausgesetzt, sind prinzipiell zwei Prozesse denkbar, die in einem ähnlichen Streufeld resultieren:

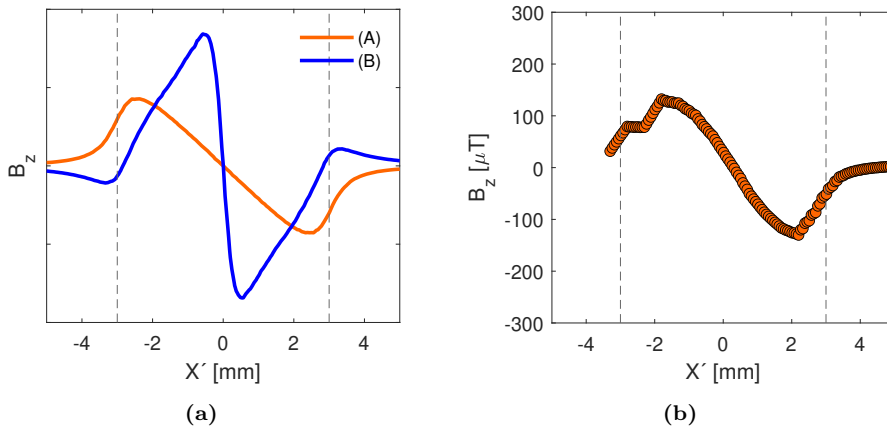
- A Die Nanostäbe rotieren in Feldrichtung und liegen abschließend in der Kompositebene. Dies stellt den gewünschten Endzustand dar 
- B Die Nanostäbe können innerhalb des Komposits nicht mehr frei drehen, weil sie durch benachbarte Partikel behindert werden. Die Stäbe mit Achsenwinkeln  $> 90^\circ$  zum externen Feld werden irreversibel ummagnetisiert. 

Um die experimentellen Daten interpretieren zu können, wurden die Streufelder der beiden oben rechts skizzierten hypothetischen Endzustände A und B des Planarkomposits mittels einer *FEMM*-Simulation berechnet<sup>20</sup>. Mit *FEMM* sind 3-dimensionale Simulationen nur für rotationssymmetrische Probleme möglich, was bei keinem der Endzustände A und B der Fall ist. Daher wurde eine 2-dimensionale Simulation vorgenommen und auf eine quantitative Analyse verzichtet. Die simulierten Streufelder sind

<sup>20</sup> Der Winkel der Magnetisierung des Komposits (B) wurde zur Simulation in 8 Abschnitte unterteilt und steigt linear zum Rand bis auf  $10^\circ$  an. In der Skizze wurde der Winkel zur Verdeutlichung größer eingezeichnet.



**Abb. 7.15:** FEMM-Simulationen der Streufelder der planaren Textur (a) im Fall rotierter Nanostäbe (Prozess A) (b) und im Fall irreversibel ummagnetisierter Stäbe (Prozess B).



**Abb. 7.16:** (a) Normalkomponente  $B_z$  der simulierten Streufeldflussdichte eines Planarkomposits nach Prozess A (rot) und B (blau) entlang der in Abbildung 7.15 rot eingezeichneten Konturlinie parallel zur Oberfläche. Nach Prozess A liegen die Extremstellen an den Kompositrändern (schwarz gestrichelt), nach Prozess B nahe der Zentralachse. (b) Normalkomponente der gemessenen Streufeldflussdichte des Planarkomposits entlang der in Abbildung 7.14b rot gestrichelt eingezeichneten Symmetrieachse. Die Lage der Extrema deutet darauf hin, dass die Nanostäbe rotiert wurden.

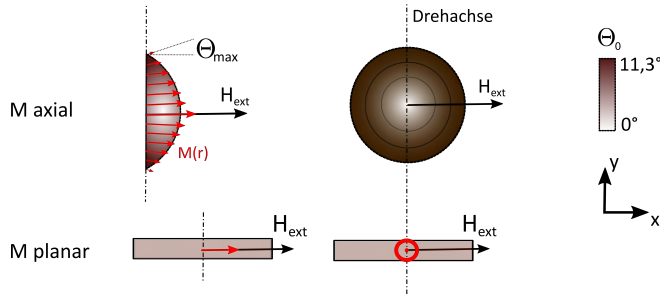
zusammen mit dem Kompositquerschnitt in Abbildung 7.15(a) und 7.15(b) gezeigt. Um einen Vergleich mit den Messdaten zu ermöglichen, wurde die Normalkomponente der simulierten Streufeldflussdichten entlang einer Kontur 450  $\mu\text{m}$  oberhalb der Probe ausgelesen (rot gestrichelt). Diese Daten sind in Abbildung 7.16a gezeigt. Qualitativ sind die Extremstellen im Fall rotierter Stäbe (A) deutlich weiter am Rand der Probe

bei  $x = \pm 3$  mm angesiedelt, während sie im Fall irreversibel ummagnetisierter Nanostäbe (B) nahe der Zentralachse liegen. Absolut sind die Streufelder nach Prozess B größer, da die Magnetisierungskomponente orthogonal zur Kompositebene einen größeren Entmagnetisierungsfaktor nach sich zieht (siehe Kapitel 2.2.4.2).

Die Messdaten des Planarkomposits wurden entlang einer äquivalenten Symmetrieachse ausgelesen, die in Abbildung 7.14b rot gestrichelt eingezeichnet ist. Die Daten sind in Abbildung 7.16b gezeigt und weisen bis auf eine leichte Unebenheit zwischen -3 und -2 mm eine fast perfekte Punktsymmetrie auf. Im direkten Vergleich zur *FEMM*-Simulation in Abbildung 7.16a deutet der relativ flache Übergang zwischen den Extrema und ihre Lage nahe der Kompositränder darauf hin, dass die Anisotropieachsen bei der Herstellung gemäß Prozess A rotiert wurden. Die Aussagekraft der *FEMM*-Simulationen ist jedoch wegen der Einschränkung auf 2D beschränkt. Zudem wurde bei der Vorgabe der Magnetisierung nach Prozess B davon ausgegangen, dass alle Nanostäbe in der linken Halbebene ummagnetisiert werden. Eine teilweise Ummagnetisierung, das heißt ein Mischzustand zwischen A und B, kann anhand der Streufelder nicht ausgeschlossen werden. Eine bessere Möglichkeit um den Grad der Uniaxialität des Planarkomposits zu quantifizieren sind Magnetometermessungen, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden. Sie liefern außerdem Kenntnisse über die winkelabhängigen Magnetisierungseigenschaften der Komposite, den magnetischen Volumenanteil und dipolare Wechselwirkungen.

## 7.5.2 Orientierungsabhängige magnetische Charakterisierung

Die Magnetisierungsmessungen der Gelatine-Nanostab-Komposite wurden mit einem Vibrating-Sample-Magnetometer (VSM, siehe Abschnitt 3.3) durchgeführt. Zur Interpretation bietet sich ein Vergleich mit einer uniaxialen Referenzprobe an, deren Synthese in Abschnitt 7.4.2 beschrieben wurde. Das Referenzgel wurde aus Nanostäben derselben Kolloidprobe Ni/G1 hergestellt (siehe Tabelle 4.1, Seite 70), die in den Kompositschichten verwendet wurde. Die auf einen Durchmesser von 6 mm ausgestanzten Kompositschichten wurden zwischen zwei Teflonplättchen geklebt und zwischen den Helmholtz-Spulen des VSM befestigt. Die Anordnung in Bezug zur externen Feldrichtung ist sowohl für das axial (oben), als auch für das planar magnetisierte Komposit (unten) schematisch in Abbildung 7.17 skizziert, links für einen Inklinationwinkel von  $\Theta_0 = 0^\circ$  und rechts für  $\Theta_0 = 90^\circ$ . Im Fall der axial texturierten Probe mit leichter radialer Zunahme des Texturwinkels auf  $\Theta_{\max} \simeq 11^\circ$  bezieht sich die Angabe des Inklinationwinkels stets auf die Zentralachse bei  $r = 0$ . Die Komposite werden um die  $y$ -Achse gedreht und die Parallelkomponente des Gesamtmoments als Funktion der externen Feldstärke in  $\Delta\Theta_0 = 15^\circ$  Schritten gemessen.



**Abb. 7.17:** Anordnung des Axialkomposits (oben) und Planarkomposits (unten) bei der VSM-Messung: 0° (links) und 90° (Mitte). Die Farbskala des Texturwinkels ist rechts abgebildet.

	Einheit	$M$ axial	$M$ planar	Referenz
$m_s$	$10^{-5} \text{ Am}^2$	1,64	1,50	1,0
$d_K$	$\mu\text{m}$	166	135	–
$V_K$	$\text{mm}^3$	1,63	3,8	160
$N$	$10^{19}/\text{m}^3$	20	8	0,013
$\varphi_{\text{vol}}$	$10^{-2}$	2,1	0,8	0,013

**Tabelle 7.1:** Maximale Dicke  $d_K$  und Volumen  $V_K$  der Gelatine-Nanostab-Kompositschichten aus optischen Aufnahmen, Gesamtmoment  $m_s$  aus VSM-Messung, berechnete Volumendichte  $N$  der Nanostäbe und magnetischer Volumenanteil  $\varphi_{\text{vol}}$  für Axial- und Planarkomposit sowie Referenzgel.

Das Sättigungsmoment  $m_s$  der Komposite wurde aus der 0°-Messung bestimmt (siehe Tabelle 7.1) und ist beim Planarkomposit ca. 10% kleiner als beim Axialkomposit, was auf den geringen Materialverlust beim Ausstanzen der Proben zurückgeht. Zur Berechnung der Volumina  $V_K$  wurde beim Axialkomposit die leichte Kuppelform des Sedimentes berücksichtigt, beim Planarkomposit die optisch vermessene fast gleichförmige Dicke<sup>21</sup>. Die Anzahldichte  $N = m_s/(m \cdot V_K)$  bzw. der magnetische Volumenanteil  $\varphi_{\text{vol}} = m_s/(V_K \cdot M_s)$  der Komposite und der Referenzprobe wurden aus dem mittleren magnetischen Moment pro Einzelstab,  $m = 5 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$  (SF-OT), und der Sättigungsmagnetisierung von Nickel,  $M_s = 488 \text{ kA/m}$ , berechnet. Wie Tabelle 7.1 zeigt, liegt der Volumenanteil beim Planarkomposit bedingt durch sein größeres Volumen bei knapp unter 1 vol% und beim Axialkomposit bei ca. 2 vol%. Der Anteil der magnetischen Phase übersteigt den der PAM-Nanostab-Komposite somit um einen Faktor  $\simeq 50\text{--}200$ . Der magnetische Volumenanteil des Referenzgels beträgt lediglich  $\varphi_{\text{vol}} = 0,013 \text{ vol\%}$ , womit die Referenzprobe wie erwartet als wechselwirkungsfreies Ensemble von Nickelnanostäben angesehen werden kann.

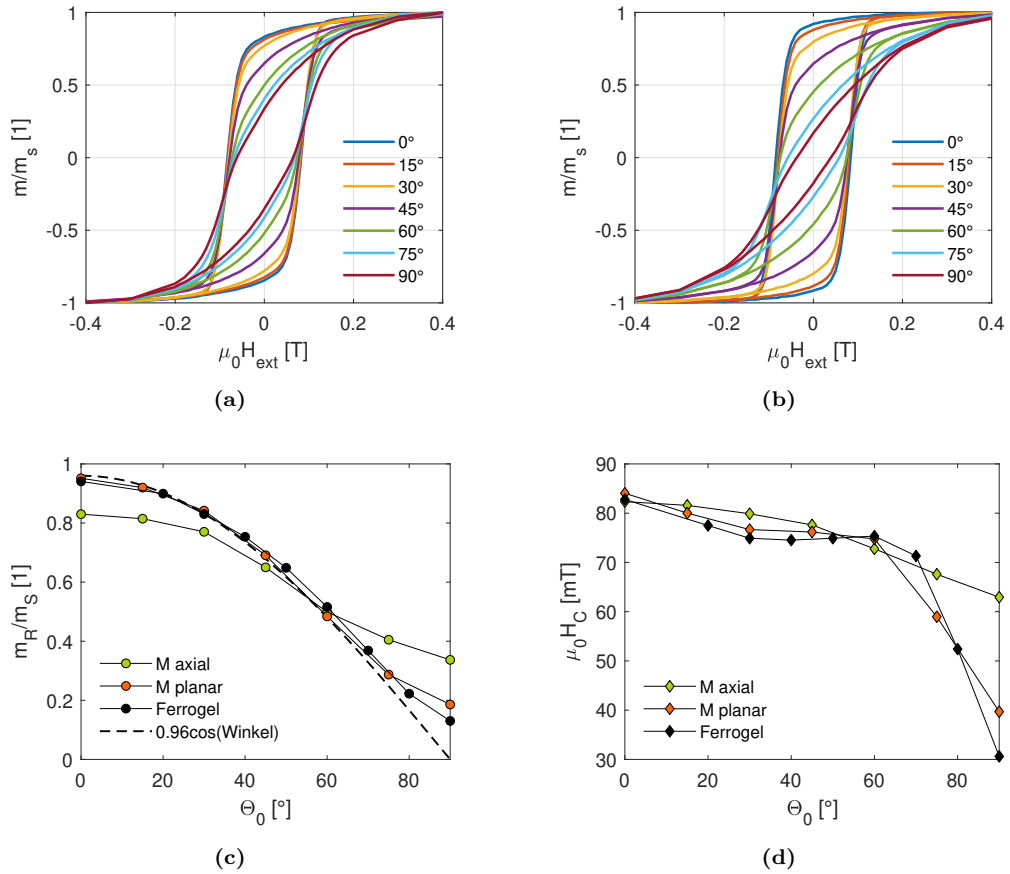
<sup>21</sup> Da die Komposite nach der Klebung an den VSM-Halter nicht wieder gelöst werden können, wurden die Maße eines vergleichbaren Komposits verwendet.

Magnetisierungsmessungen lassen auch einen begrenzten Rückschluss auf die umgebende Gelmatrix der Nanostäbe zu. Bender [35] konnte zeigen, dass die Anfangsuszeptibilität  $\chi_0 = \frac{dm/m_s}{dH}$  bei einem Inklinationwinkel von  $\Theta_0 = 90^\circ$  indirekt proportional zum Schermodul ist (siehe Abschnitt 2.1.2.1). Für eine 10 g/dl Gelatine, woraus auch die Referenzprobe besteht, leitete er daraus ab, dass es sich mit  $\chi_0 = 4,5 \text{ T}^{-1}$  um ein mechanisch hartes Gel im Sinne einer nicht messbaren lokalen Partikelrotation im Sinne des eSW-Modells handelt. Um die Rotationsfreiheit der Nanostäbe in den chemisch vernetzten Glycerolgelatinekompositen zu beurteilen, wurde dieselbe Methode angewendet und  $\chi_0$  aus einer linearen Anpassung der  $90^\circ$ -Hysteresen zwischen  $-20 \text{ mT}$  und  $20 \text{ mT}$  bestimmt. Die Werte für Axialkomposit,  $\chi_0^{\text{ax}} = 4,9 \text{ T}^{-1}$ , und Planarkomposit,  $\chi_0^{\text{pl}} = 4,3 \text{ T}^{-1}$ , variieren um 12 %, liegen jedoch beide im Bereich des von Bender bestimmten Wertes. Das heißt, die Glycerolgelatine fungiert als elastische Matrix innerhalb derer keine lokale Rotation der Nanostäbe messbar ist.

Die vollständigen winkelabhängigen, normierten und um den diamagnetischen Anteil korrigierten Magnetisierungskurven der Komposite sind in Abbildung 7.18a für das Axial- und in Abbildung 7.18b für das Planarkomposit gezeigt. Beide Scharen weisen schon auf den ersten Blick ein signifikant abweichendes Erscheinungsbild auf. So sättigt die  $0^\circ$ -Hysterese des Axialkomposits erst bei deutlich höheren Feldern als die des Planarkomposits und die  $90^\circ$ -Hysterese ist deutlich weiter geöffnet, um nur die zwei prägnantesten Auffälligkeiten zu nennen. Um diese Unterschiede zu quantifizieren, bietet sich eine Analyse der normierten Remanenzen  $m_R/m_s$  und Koerzitivfeldstärken  $H_c$  und der direkte Vergleich mit dem Referenzkörper an, wie in Abschnitt 2.2.1, Abbildung 2.9b<sup>22</sup>. Die Remanenzen der Referenzprobe (schwarz) und des Planarkomposits (orange) in Abbildung 7.18c unterscheiden sich nur marginal und lassen sich gut mit einem leicht angepassten Verlauf des Stoner-Wohlfahrt-Modells  $m_R/m_s = 0.96 \cos(\Theta_0)$  anpassen (schwarz gestrichelt). Daraus kann geschlussfolgert werden, dass beide Proben ein hohes Maß an uniaxialer Ausrichtung aufweisen. Die Kippung der Anisotropieachsen bei der Herstellung des Planarkomposits scheint demnach erfolgreich gewesen zu sein, was sich schon bei der Messung des Streufeldes im vorigen Abschnitt andeutete (Prozess A). Auch die winkelabhängigen Koerzitivfeldstärken der Referenzprobe und des Planarkomposits in Abbildung 7.18d decken sich und zeigen den erwarteten charakteristischen Verlauf, der u. a. in [25, 27] nachgewiesen wurde (siehe Abb. 2.9b). Im Gegensatz dazu zeigen sich beim Axialkomposit deutliche Abweichungen (grün): Die Remanenz als Funktion des Inklinationswinkels verläuft wesentlich flacher, die  $0^\circ$ -Remanenz ist gegenüber dem Ferrogel erniedrigt und die  $90^\circ$ -Remanenz erhöht. Die

---

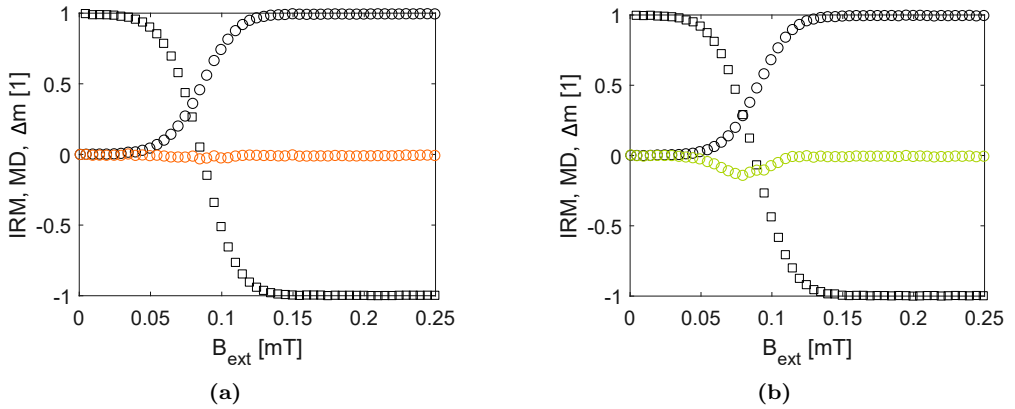
<sup>22</sup> Eine vollständige Abbildung der Hysteresenschar der Magnetisierungsreferenzprobe ist im Anhang A.12 zu finden.



**Abb. 7.18:** Hysteresenscharen der Gelatine-Nanostab-Komposite mit (a) axialer Textur (b) planarer Textur für verschiedene Inklinationenwinkel  $\Theta_0$  (c) Winkelabhängige normierte Remanenzen und (d) Koerzitivfeldstärken als Funktion des Inklinationenwinkels  $\Theta_0$  des axial (grün) und planar magnetisierten Komposits (orange) sowie des uniaxial anisotropen Referenzgeles (schwarz).

Koerzitivfeldstärken liegen beim Axialkomposit für  $\Theta_0 > 80^\circ$  oberhalb der Referenzkurve des Ferrogeles.

Diese Unterschiede können zum Teil durch den radialen Anstieg des Texturwinkels  $\Theta_0(r)$  des Axialkomposits verursacht werden. Insbesondere bei der  $90^\circ$ -Messung weist die Hälfte der Nanostäbe dadurch einen Winkel  $> 90^\circ$  zur Feldrichtung auf. Diese Partikel werden während der Messung irreversibel ummagnetisiert. Bei der  $0^\circ$ -Messung lässt sich anhand der auf  $m_R/m_s = 0,82$  verringerten Remanenz und einem Vergleich mit der Referenzprobe allerdings abschätzen, dass der Texturwinkel  $\simeq 35^\circ$ , also deutlich mehr als  $\Theta_{\text{max}} = 11^\circ$ , betragen müsste, um die abweichende Magnetisierung des Axialkomposits allein durch seine Texturierung erklären zu können. Neben der Tex-



**Abb. 7.19:** Magnetisierungsremanenz (IRM, Quadrate), Entmagnetisierungsremanenz (MD, Kreise) und modifizierter Henkel-Plot für (a) Planarkomposit und (b) Axialkomposit.

turierung könnten dipolare Wechselwirkungen eine weitere Ursache für die reduzierte Remanenz sein. Diese These wird im nächsten Abschnitt anhand von IRM- und DCD-Remanenzmessungen und der daraus abgeleiteten Henkel-Darstellung (vgl. Abschnitt 2.2.4.1) überprüft.

### 7.5.2.1 Henkel-Plot

Die IRM- und die DCD-Remanenzmessungen des Axial- und das Planarkomposits wurden unter einem Inklinationwinkel von  $\Theta = 0^\circ$  durchgeführt und auf den Maximalwert normiert. Die Daten sind für beide Komposite in den Abbildung 7.19a und 7.19b zusammen mit dem modifizierten Henkelplot nach Gleichung 2.39 gezeigt.

Im Henkel-Plot des planar magnetisierten Komposits zeigt sich keine Abweichung von der Nulllinie. Das stimmt mit der Analyse der orientierungsabhängigen Magnetisierungsmessungen überein und bestätigt, dass es sich im Rahmen der Messgenauigkeit um ein wechselwirkungsfreies Nanostabensemble handelt. Beim Axialkomposit zeigt sich ein leichter negativer Dip von  $\Delta m_{\text{min}} \simeq 0,14$ . Verglichen mit dem Henkel-Plot der Monolage axial ausgerichteter Nanostäbe in Abbildung 2.16b mit  $\Delta m_{\text{min}} \simeq 0,55$  [73], fällt dieser deutlich geringer aus, bestätigt aber dennoch die Anwesenheit eines intrinsischen Entmagnetisierungsfeldes.

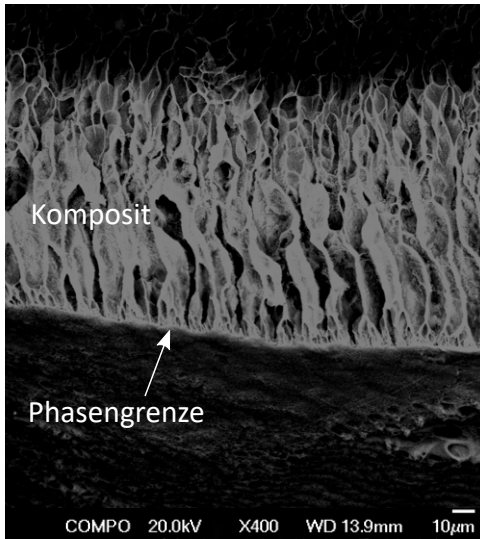
Wie in Abschnitt 2.2.4.2 diskutiert, hängt das statische Entmagnetisierungsfeld magnetischer Komposite vom Volumenanteil der magnetischen Phase und von der Orientierung der Magnetisierungsrichtung ab. Planar- und Axialkomposit unterscheiden sich in ihrem Volumenanteil an Nanostäben nur marginal, aber fundamental in der Ausrichtung der Anisotropieachsen in Bezug zum scheibenförmigen Kompositkörper. Die axiale Magnetisierung erzeugt eine energetisch ungünstige Konstellation, die mit einem



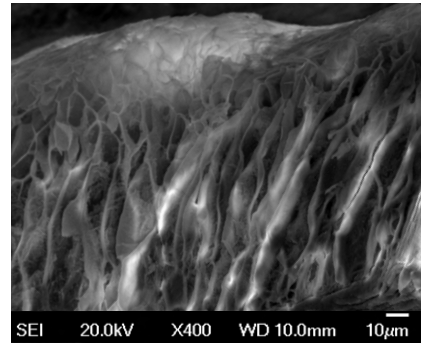
Entmagnetisierungsfeld in axial entgegengesetzter Richtung einhergeht. Unter der Annahme, dass die Nanostäbe homogen im Kompositvolumen dispergiert sind und das scheibenförmige Axialkomposit grob als oblater Ellipsoid mit Aspektverhältnis  $n = 40$  genähert werden kann, ergibt sich jedoch für das Entmagnetisierungsfeld mit den Gleichungen 2.12, 2.13 und 2.15 ein Wert von lediglich  $B_{\text{eff}} \simeq 10 \text{ mT}$ , der weit unterhalb der mittleren Umklappfeldstärken der Nanostäben liegt (siehe Abbildung 2.11b). Unter der Annahme einer homogenen Partikelverteilung würde man eine irreversible Ummagnetisierung einzelner Nanostäbe oder eine Rotation der magnetischen Momente aus den Stabachsen durch das statische Entmagnetisierungsfeld also ausschließen.

Diese Abschätzung steht im Widerspruch zu den experimentell nachweisbaren dipolaren Wechselwirkungen, was die Vermutung nahe legt, dass innerhalb des Komposits Substrukturen mit lokal höherer Partikeldichte vorliegen (siehe Abschnitt 2.2.4.2). Parallelen finden sich beim Magnetisierungsverhalten asphärischer Kobaltferrit-Partikel in Monz et al. [23]. Diese ferromagnetischen Inklusionen wurden in homogenen Magnetfeldern variabler Stärke ausgerichtet, um eine magnetische Anisotropie durch Kettenbildung der Inklusionen herzustellen. Um den Grad der Anisotropie zu beurteilen, wurden winkelabhängige Magnetisierungsmessungen durchgeführt, die Ähnlichkeit zu den in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Messungen der Kompositschichten aufwiesen. Qualitativ zeigte sich eine ähnliche Abflachung des Verlaufs der Remanenzen und ein Anstieg der  $90^\circ$ -Koerzitivfeldstärke, wenn die Feldstärke beim Ausrichten der Partikel auf  $1/10$  der Maximalfeldstärke reduziert wurde. Dieser Effekt wurde von Monz durch unterschiedliche Substrukturbildung kettenförmiger Cluster innerhalb der Gel-Matrix erklärt (siehe Abbildung A.13 und A.14).

Im Gegensatz zu den sphärischen Partikeln in [23] weisen die Nanostäbe mit Aspektverhältnis  $>10$  bereits eine hohe Formanisotropie auf, die durch lineare Kettenbildung nicht weiter vergrößert werden kann (siehe Abbildung 2.3b). Bei der magnetophoretischen Abscheidung im Gradientenfeld ist jedoch nicht nur eine lineare Anordnung der Partikel, sondern auch eine parallele Anordnung der Nanostäbe möglich, wie auf Seite 31 im Kontext dipolarer Wechselwirkungen anhand der Experimente von Gu et al. [84] diskutiert wurde. Hinweise hierauf liefern rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines Axialkomposits in Abbildung 7.20. Bedingt durch den höheren Materialkontrast der Nickelnanostäbe erscheinen diese in der Aufnahme weiß, wohingegen das Gelatine-Netzwerk nicht sichtbar ist. Die Partikeldichte erscheint in der Aufnahme nicht homogen, sondern weist eine in vertikaler Richtung (axial) elongierte Lamellenstruktur auf. Die Porenwände scheinen in Relation zur Fläche relativ dünn zu sein, was insbesondere in der Sekundärelektronenaufnahme 7.20b gut zu erkennen ist. Die Nanostäbe sind demnach in quasi 2-dimensionalen Überstrukturen eingeschlossen. Im Unterschied zu der Arbeit von Gu et al. stellen diese Konfigurationen das Resultat eines komple-



(a)



(b)

**Abb. 7.20:** (a) Rückstreuelektronenbild eines Axialkomposits in 400-facher Vergrößerung. Die Fest-Flüssig-Phasengrenze an der die Partikel abgeschieden wurden befindet sich im unteren Bildbereich. (b) Sekundärelektronenbild in 400-facher Vergrößerung.

den dynamischen Selbstordnungsprozesses eines Vielteilchensystems dar, das nicht nur vom lokalen Wechselspiel zwischen attraktiven und repulsiven magnetischen, sondern durch die Funktionalisierung der Partikeloberflächen mit Gelatine, auch von sterischen Kräften geprägt ist. Allgemein stellen magnetische Strukturbildungsprozesse ein Phänomen dar, das in den letzten Jahren mit magnetischen Partikeln unterschiedlichster Form, Größe und magnetischer Eigenschaften untersucht wurde [38, 39, 179, 180]. Ähnlichkeiten zu den hier beobachteten lateralen Strukturen finden sich u. a. in [181], wo superparamagnetische Kugelketten durch einen externen Gradienten gesteuert der Länge nach zu blattartigen 2-dimensionalen Strukturen vereint werden konnten oder bei Wolf et al. [179], wo der selbstorganisierte Zusammenschluss von Ketten aus sphärischen Eisenpartikel zu 2-dimensionalen hochgeordneten Strukturen beobachtet wurde.

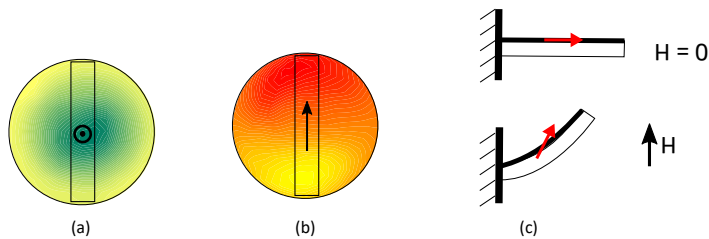
Abbildung 7.20 erhärtet die Vermutung, dass die auf  $m_R/m_s = 0,82$  verringerte Remanenz der  $0^\circ$ -Hysterese und der leichte Dip in der Henkeldarstellung durch dipolare Wechselfelder in heterogenen Clustern hervorgerufen werden. Allerdings darf nicht vergessen werden, dass die Probenpräparation zur Charakterisierung im Ultrahochvakuum des REM (siehe Abschnitt 3.1.2) die Mikrostrukturen verzerren kann. Durch die stark hygroskopischen Eigenschaften des Glycerols wurde der Trocknungsprozess zudem so-

weit erschwert, dass für die Aufnahme 7.20 auf ein normales Gelatine-Hydrogel ohne Additive zurückgegriffen wurde. Der Volumenverlust durch die Trocknung war zwar gering, dennoch kann abschließend nicht ausgeschlossen werden, dass die sichtbaren lamellaren Strukturen zum Teil ein Artefakt der Probenpräparation sind. Auf weitere Analysen der REM-Aufnahmen wird daher verzichtet.

Beim Planarkomposit deutet die Abwesenheit jeglicher Entmagnetisierungseffekte darauf hin, dass eine eventuelle axiale Mikrostruktur nach dem Entfernen des Feldgradienten und der Kippung der Textur wieder aufgebrochen und die Partikeldichte homogenisiert wurde. Dafür spricht auch die Volumenzunahme im Vergleich zum Axialkomposit. Verantwortlich könnten zum Einen repulsive magnetische Kräfte sein. Wie die Adsorptions- und Stabilitätsmessungen der mit Gelatine ummantelten Nanostäbe in Abschnitt 7.3.3 gezeigt haben, tragen aber auch sterische Wechselwirkungen erheblichen zur Repulsion zwischen den Partikeln bei. Insgesamt scheint die Entkopplung der magnetophoretischen Abscheidung von der Texturierung somit nicht nur erfolgreich, sondern mit Hinblick auf die Vermeidung dipolarer Wechselwirkungen ein sehr sinnvoller Prozessschritt gewesen zu sein.

## 7.6 Deformation der Gelatine-Nanostab-Komposite

Die nach der Herstellung kreisrunden Kompositscheiben können grundsätzlich direkt zur Deformationsmessung eingesetzt werden. Das wurde in der Bachelorarbeit von D. Schmid [182] realisiert, deren Ergebnisse kurz im Anhang auf Seite 159 zusammengefasst sind. Durch eine koaxiale NdFeB-Zylinder-Anordnung konnte dort ein kreisrundes Axialkomposit hergestellt werden, dessen Texturwinkel radial auf deutlich größere Werte bis ca.  $\Theta_{\max} \simeq 50^\circ$  anstieg (siehe Abbildung A.15b). Diese Axialkompositscheibe zeigte im homogenen Aktuationsfeld eine kuppelförmige Aufwölbung, siehe Abbildung A.16. Da der Schwerpunkt in dieser Arbeit auf der magnetischen Anisotropie liegt, wird die Komplexität der Deformation auf eine einachsige Biegung reduziert. Dazu wurden mit einem Skalpel schmale Balken aus der Mitte der kreisrunden Komposite geschnitten (siehe Abbildungen 7.21a und b), ein Ende fixiert und die Biegung des Trägers im Querschnitt als Funktion der Flussdichte beobachtet. Die Messanordnung ist schematisch zusammen mit der erwarteten Biegung in Abbildung 7.21c für einen planar texturierten Balken skizziert.



**Abb. 7.21:** Aufsicht auf (a) Axialkomposit mit geringfügiger radialer Texturierung und (b) Planarkomposit mit zentral ausgeschnittenen Biegebalken. (c) Skizze der erwarteten Deformation des Planarbalkens.

Auf diese Weise wurden zwei Planarbalken (PL1 und PL2) und ein axial texturierter Balken (AX) hergestellt, deren physikalische Parameter in Tabelle 7.2 zusammengefasst sind. Der Schermodul der Kompositschicht wurde nicht experimentell gemessen, sondern nach Gleichung 5.14 für einen Zweischichtbalken berechnet<sup>23</sup>. Beim Modul  $G_1$  der Nanostab-Kompositschicht muss dabei die adsorbierte Gelatineschicht mit geschätzter Dichte von  $34(5) \text{ g/dl}$  berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 7.3.2). Durch die erhöhte Gelatinekonzentration im Adsorbat, steigt auch der Schermodul, proportional zum Quadrat der Konzentration, auf  $G_1 = 130 \text{ kPa}$ . Die reine Glycerolgelatine mit Schermodul  $G_0 = 4 \text{ kPa}$  (siehe Abbildung 7.6a, Seite 107) verarmt durch die Adsorption, wodurch ihr Schermodul auf  $G_2 = 3,7 \text{ kPa}$  sinkt. Mit den in Tabelle 7.1 typischen Wer-

<sup>23</sup> Zur Umrechnung zwischen  $E$ - und  $G$ -Modul wurde von einer Poissonzahl von  $\nu = 0,5$  ausgegangen [183].

	Einheit	PL1	PL2	AX
$m$	$10^{-17} \text{ Am}^2$	5(2)	5(2)	5(2)
$K_v$	$10^{-20} \text{ m}^3$	4,3(4)	4,3(4)	4,3(4)
$N$	$10^{19} \text{ m}^{-3}$	7,1	8,8	20(3)
$\varphi_{\text{vol}}$	$10^{-3}$	7,2	9,0	21
$L$	$10^{-3} \text{ m}$	6,0(1)	5,4	5,8(1)
$d$	$10^{-4} \text{ m}$	9,1(3)	9,6	9,0(3)
$b$	$10^{-4} \text{ m}$	7,2(1)	11,2	7,8(2)
$G_{\text{eff}}$	$10^3 \text{ Pa}$	11(1)	11(1)	11(1)
$K_B$	$\text{T}^{-1}$	9(5)	6(4)	12(5)
$C_a$	$\text{T}$	0,26(4)	0,26(4)	0,26(4)
$C_e$	$\text{T}$	115(18)	115(18)	115(18)

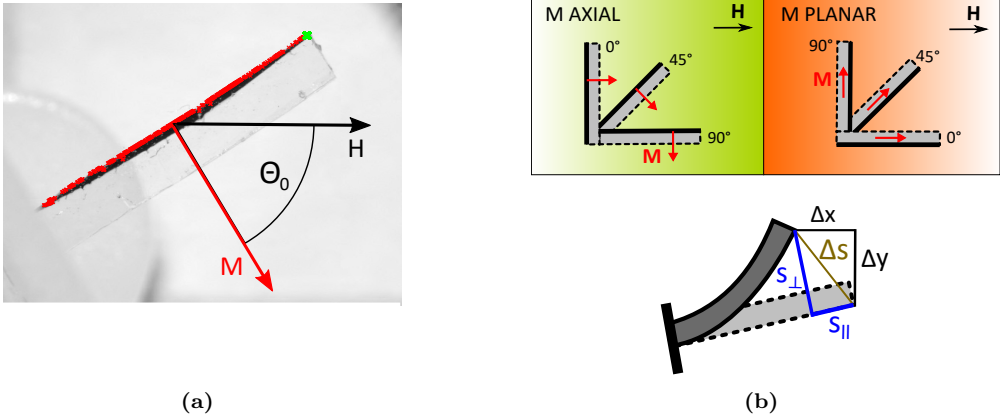
**Tabelle 7.2:** Charakterisierung der Gelatine-Nanostab-Biegebalken: magnetisches Moment  $m$  und Anzahldichte  $N$  der Nanostäbe, hydrodynamischer Geometriefaktor  $K_v$ , Balkenlänge  $L$ , -dicke  $d$  und -breite  $b$ , effektiver Schermodul  $G_{\text{eff}}$  der Doppelschicht und daraus berechnete Werte für  $K_B$ ,  $C_a$  und  $C_e$ .

ten für die Dicke der Kompositschichten, ergeben sich aus Gleichung 5.14 die effektiven Moduln aller Kompositbalken zu  $G_{\text{eff}} \simeq 11(1) \text{ kPa}$ .

Die Modellparameter  $K_B$ ,  $C_a$  und  $C_e$  wurden analog zu den PAM-Kompositen in Kapitel 6 nach den Gleichungen 5.20 bis 5.22 berechnet. Der elastische Parameter  $C_e = K_v G_1 / m = 115 \text{ T}$  ist durch den hohen Schermodul der Nanostabschicht aufgrund der Adsorption deutlich größer als  $C_a$ . Eine lokale elastische Rotation der Nanostäbe in der Matrix ist dadurch ausgeschlossen, wie schon anhand der Anfangssuszeptibilität der  $90^\circ$ -Hysterese in Abschnitt 7.5.2 geschlussfolgert wurde.

### 7.6.1 Aufbau und Auswertung der Deformationsmessung

Zur Fixierung der Biegebalken hat sich als einfachste und effektivste Methode das Anheften des kurzen Balkenquerschnittes auf eine Plexiglasscheibe bewährt. Aufgrund der hohen Adhäsion zwischen den Materialien ist dabei kein zusätzlicher Klebstoff von Nöten. Der selbstgefertigte Halter ist in der Mitte drehbar gelagert und mit einer Winkelskala versehen, so dass der Inklinationswinkel  $\Theta_0$  zwischen Magnetfeld und Magnetisierungsrichtung manuell eingestellt werden kann. Beim Axialbalken, mit zu den Enden ansteigendem Texturwinkel, bezieht sich diese Angabe auf die Magnetisierung in der Mitte des Balkens, die orthogonal zur langen Balkenachse ist. Zur Deformationsmessung wird der Halter im homogenen Feldbereich des Elektromagneten aus Abschnitt 6.3 platziert und die Aktuationsflussdichte in Schritten von  $\simeq 6 \text{ mT}$  mit einer

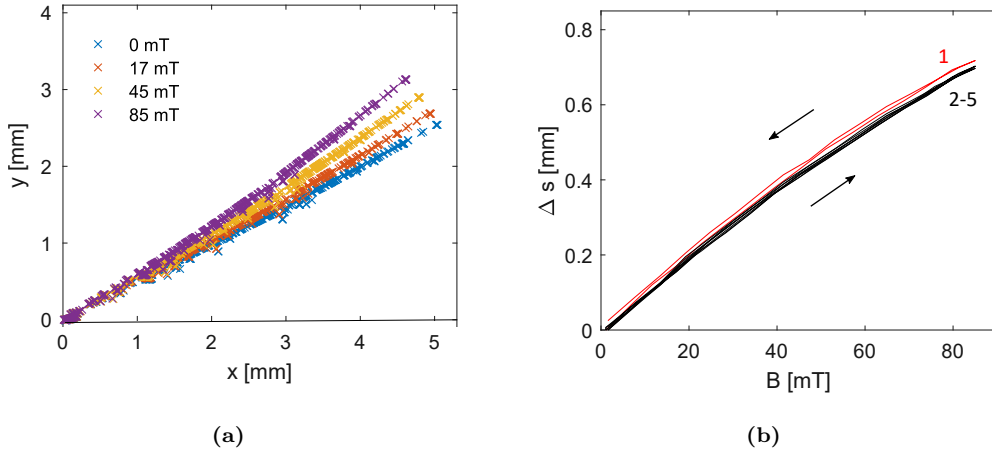


**Abb. 7.22:** (a) Axial texturierter Biegebalken unter  $\Theta_0 = 60^\circ$  sowie Ergebnis der Kantendetektion (rot) und Kantenpixel mit maximaler  $y$ -Komponente am oberen freien Ende (grün). (b) Oben: Anordnung der Biegebalken mit Magnetisierung axial (links) und planar (rechts) im ortsfesten Koordinatensystem. Unten: Transformation ins Koordinatensystem der Biegebalken: Auslenkung senkrecht  $\Delta s_\perp$  und parallel  $\Delta s_\parallel$  zur langen Balkenachse.

Rate von 3,73 mT/s auf  $B_{\max} = 85$  mT erhöht und wieder auf Null verringert. Diese Messung wurde für jeden Inklinationswinkel  $\Theta_0 \in [0^\circ, 90^\circ]$  in  $10^\circ$ -Schritten zehnmal zyklisch wiederholt. Vor jeder Messreihe wurde die Magnetisierung bei  $0^\circ$  und 150 mT gesättigt. Dadurch wird gewährleistet, dass die Messung bei jedem Inklinationswinkel im selben Magnetisierungszustand startet und eine etwaige lokale irreversible Ummagnetisierung von magnetischen Momenten mit Achsenwinkeln  $> 90^\circ$  zum Magnetfeld nicht die Deformation der nächsten Messreihe verfälscht.

Wegen der Trägheit des Magnetfeldes nach jeder Spannungsänderung wurde vor Auslösen der Aufnahme 1500 ms gewartet und der Querschnitt des Kompositbalkens mit einer Kamera (*Pointgrey Grasshopper*) fotografiert. Eine Aufnahme des Axialbalkens unter  $\Theta_0 = 60^\circ$  ist in Abbildung 7.22a gezeigt. Die hochabsorbierende Nanostabschicht und der Hintergrund weisen eine ausgeprägte Schwarz-Weiß-Charakteristik auf, weshalb sich zur Auswertung der Biegelinie ein kanten-gestütztes Segmentierverfahren anbietet<sup>24</sup>. Die Kantendetektion wurde mit *Matlab* vorgenommen, das Ergebnis ist in Abbildung 7.22a durch rote Kreuze dargestellt. Das freie Ende des Biegebalkens wird als Kantenpixel mit maximaler  $y$ -Komponente definiert und ist grün eingezeichnet.

<sup>24</sup> Kanten sind durch eine abrupte Änderung der Helligkeit gekennzeichnet und können durch ein Maximum des Bildgradienten detektiert werden. Zur Approximation des Gradientenoperators können verschiedene Filtermasken herangezogen werden, u. a. der Sobel- oder der in dieser Arbeit verwendete Prewitt-Filter [184]. Die Faltung mit dem ursprünglichen Intensitätsbild  $I(x,y)$  enthält die Pixelwerte der Kanten in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung.



**Abb. 7.23:** (a) Vollständige Biegelinien entlang der Kompositkante des Axialbalkens für ansteigende Flussdichte jeweils bei der 3. zyklischen Verformung. Die Biegelinien zeigen qualitativ einen ähnlichen Verlauf wie die PAM-Komposite. (b) Auslenkung  $\Delta s$  am freien Ende des Axialbalkens für ansteigende und absteigende Flussdichte im Zyklus 1 (rot) und 2–5 (schwarz). Die leichten Hysteresen sind ab Zyklus 3 geschlossen und deckungsgleich.

Die durch die feldinduzierte Biegung erzeugte Verschiebung<sup>25</sup> dieses Punktes in  $x$ - und  $y$ -Richtung ergibt sich als  $\Delta x = |x(B) - x(B = 0)|$  und  $\Delta y = |y(B) - y(B = 0)|$ . Im ortsfesten Koordinatensystem des Elektromagneten sind die Balken wegen ihrer orthogonalen Magnetisierungsrichtungen wie in Abbildung 7.22b(oben) bei gleichem Inklinationswinkel um  $90^\circ$  gedreht.

Um die Deformation der planar und axial texturierten Balken vergleichen zu können, werden die  $x$ - $y$ -Bildkoordinaten in das Koordinatensystem der Biegebalkens transformiert. Die Abszisse  $s_{\parallel}$  wird durch die lange Balkenachse in Ruhelage bestimmt, die Ordinate  $s_{\perp}$  senkrecht dazu, wie in Abbildung 7.22b(unten) skizziert. Dadurch ergeben sich die Deformationskomponenten parallel und senkrecht zur langen Balkenachse

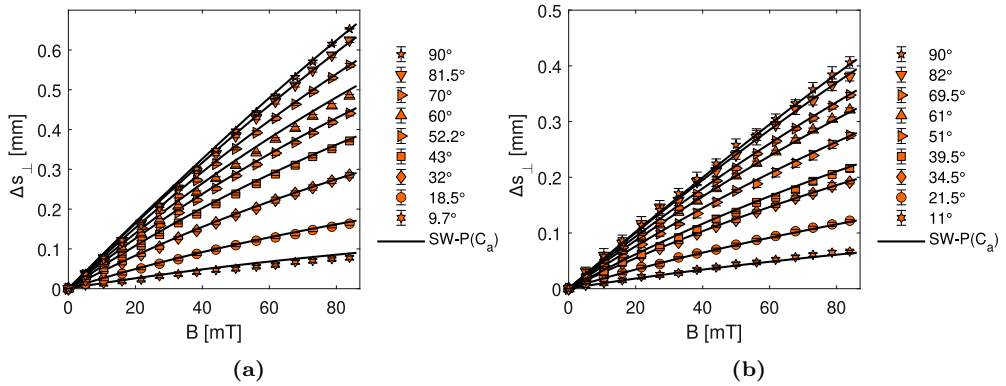
$$\Delta s_{\parallel} = \cos \Theta_0 \Delta x - \sin \Theta_0 \Delta y, \quad (7.7)$$

$$\Delta s_{\perp} = \sin \Theta_0 \Delta x + \cos \Theta_0 \Delta y. \quad (7.8)$$

## 7.6.2 Biegedeformation und Modellierung der Gelatine-Nanostab-Kompositbalken

Die vollständigen Biegelinien entlang der Kompositkante des Axialbalkens bei der 3. zyklischen Verformung sind in Abbildung 7.23a für vier verschiedene Feldstärken gezeigt.

<sup>25</sup> Mit dem verwendeten Objektiv (*Edmund Optics 0,5x*) und einer Auflösung von  $2448 \times 2048$  Pixeln entspricht die theoretisch minimal detektierbare Verschiebung von 1 Pixel  $6,9 \mu\text{m}$ .



**Abb. 7.24:** Deformationskomponente  $\Delta s_{\perp}$  am freien Ende als Funktion der Aktuierungsflussdichte für  $10^{\circ} \leq \Theta_0 \leq 90^{\circ}$  und simultane Anpassung mit dem SW- $P(C_a)$ -Modell, der planar texturierten Biegebalken (a) PL1 und (b) PL2.

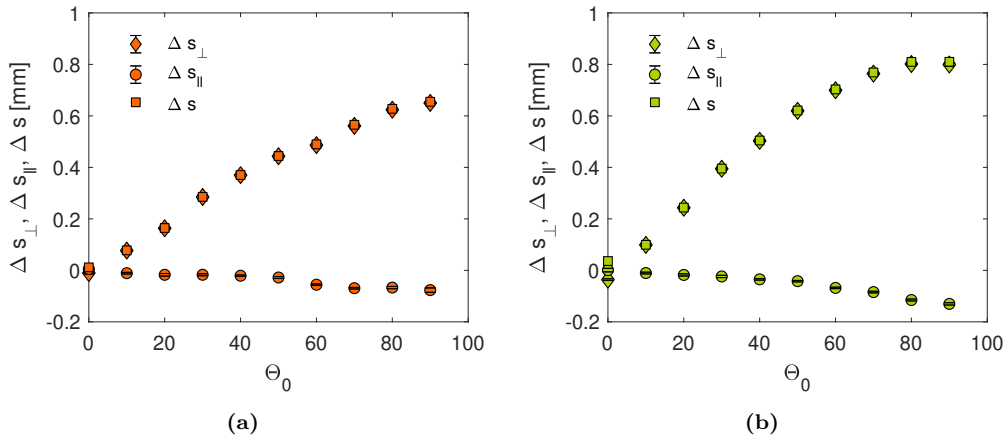
Die Biegung steigt schon bei dem niedrigsten dargestellten Feldwert von 17 mT deutlich messbar an und erreicht bei  $B_{\max} = 85$  mT eine vertikale Verschiebung am freien Ende von  $\Delta y = 700 \mu\text{m}$ . Qualitativ gleichen die Biegelinien der Deformation des PAM-Biegefilaments Ni/PAM1 in Abbildung 6.4, Seite 90: Der Krümmungsbereich erstreckt sich zwischen  $x \simeq 0\text{--}3$  mm, zum freien Ende hin bleibt der Biegewinkel konstant.

Die Gesamtauslenkung am freien Ende  $\Delta s = \sqrt{\Delta s_{\parallel}^2 + \Delta s_{\perp}^2}$  für alle zyklischen Verformungen ist exemplarisch anhand des Axialkomposits bei  $\Theta_0 = 60^{\circ}$  in Abbildung 7.23b gezeigt. Insbesondere im ersten Zyklus zeigt sich eine leichte hysteretische Aufspaltung zwischen Felderhöhung und -senkung. Die Auslenkung läuft nicht auf ihren Ursprungswert zurück. Das deutet auf eine geringe viskoelastische Verformung hin, die auch bei dem scherrheologischen Kriechtest der Glycerolgelatinegele in Abbildung 7.5a, Seite 106, beobachtet wurde. Nach kurzem Einspielen sind die Kurven spätestens ab Zyklus 3 deckungsgleich und die minimale Hysterese geschlossen. Die Deformationsdaten werden im Folgenden über die Zyklen 3–10 gemittelt und nur noch die Auslenkung am freien Ende betrachtet.

		Fit	Modell	berechnet
PL1	$K_B [\text{T}^{-1}]$	8,7(1)	SW- $P(C_a)$	9(4)
	$\tilde{C}_a [\text{T}]$	0,251(3)		0,26(4)
PL2	$K_B [\text{T}^{-1}]$	5,9(1)	SW- $P(C_a)$	6(4)
	$\tilde{C}_a [\text{T}]$	0,257(3)		0,26(4)

**Tabelle 7.3:** Modellierungsparameter  $K_B$  and  $\tilde{C}_a$  der Planarbalken PL1 und PL2 im SW- $P(C_a)$ -Modell und aus den physischen Kenngrößen kalkulierte Werte aus Tabelle 7.2.





**Abb. 7.25:** Gesamtauslenkung bei  $B_{\max} = 85$  mT am freien Ende  $\Delta s(B_{\max})$  (Quadrate) und Einzelkomponenten  $\Delta s_{\perp}$  (Rauten) bzw.  $\Delta s_{\parallel}$  (Kreise) als Funktion des Inklinationwinkels  $\Theta_0$  für den (a) planar texturierten Biegebalken PL1 und den (b) axial texturierten Biegebalken AX. Bei  $\Theta_0 = 0^\circ$  sind keine magnetostriktiven Effekte zu beobachten. Der Axialbalken weist Anomalitäten bei  $0^\circ$  und  $> 80^\circ$  auf, die durch seinen zum Rand hin ansteigenden Texturwinkel erklärt werden können.

Die Auslenkung senkrecht zur langen Balkenachse  $\Delta s_{\perp}$  am freien Ende der Planarbalken PL1 und PL2 sind in Abbildung 7.24a und 7.24b als Funktion der Aktuationsflussdichte dargestellt. Die Inklinationwinkel wurden manuell eingestellt und anschließend anhand der Aufnahmen exakt vermessen. Ein Biegemaximum ist bei den gewählten Flussdichten nicht zu beobachten, die Deformation steigt bei allen Kurven nicht-linear an. Der dünnere Balken PL1 zeigt aufgrund seiner geringeren Biegesteifigkeit (vgl. Abschnitt 5.1, Gleichung 5.14) die größeren Biegungen. Die Messdaten wurden mit dem SW- $P(C_a)$ -Deformationsmodell aus Abschnitt 5.3.2 simultan für alle Inklinationwinkel  $10^\circ \leq \Theta_0 \leq 90^\circ$  mit denselben Fitparametern angepasst. Die Fitparameter sind in Tabelle 7.3 zusammengefasst und zeigen eine exzellente Übereinstimmung mit den berechneten Modellwerten. Für Inklinationwinkel  $\Theta_0 \leq 70^\circ$  lässt sich die feldinduzierte Auslenkung auch im SW-Modell mit einem einzelnen Anisotropieparameter anpassen, die Ergebnisse sind im Anhang auf Seite 160 zu finden.

Die Komponenten  $\Delta s_{\perp}$  senkrecht und  $\Delta s_{\parallel}$  parallel zur langen Balkenachse von PL1 bei  $B_{\max} = 85$  mT sind in Abbildung 7.25a als Funktion des Inklinationwinkels dargestellt. Die Gesamtauslenkung  $\Delta s$  wird durch die Senkrechtkomponente bestimmt, wie es bei kleinen Biegungen erwartet wird. Insbesondere bei  $\Theta_0 = 0^\circ$  verschwindet die  $\Delta s_{\parallel}$ -Komponente, das heißt, es findet keine Elongation oder Kompression des Balkens statt, wie es bei magnetostriktiven Effekten erwartet werden würde [185].

Beim Axialbalken war keine simultante Anpassung der Kurven mit dem SW- $P(C_a)$ -Biegemodell möglich, was angesichts seiner deutlich vom SW-Modell abweichenden orientierungsabhängigen Magnetisierungseigenschaften (siehe Abschnitt 7.5.2) wenig überrascht. Die Komponenten  $\Delta s_{\perp}$  und  $\Delta s_{\parallel}$  bei maximaler Flussdichte sind in Abbildung 7.25b visualisiert. Magnetostriktive Effekte sind auch hier nicht zu beobachten. Im direkten Vergleich mit PL1 in Abbildung 7.25a werden jedoch zwei Besonderheiten deutlich: Erstens zeigt sich bei  $\Theta_0 = 0^\circ$  eine kleine negative  $\Delta s_{\perp}$ -Auslenkung entgegen der Biegerichtung bei höheren Inklinationswinkeln. Zweitens flacht die Biegung bei  $\Theta_0 > 80^\circ$  deutlich ab. Beides kann durch die leichte Texturierung des Balkens zu den Enden hin hervorgerufen werden (siehe Abbildung 7.11b). Diese führt einerseits dazu, dass das Drehmoment bei  $\Theta_0 = 0^\circ$  nicht verschwindet. Andererseits werden Nanostäbe, die durch die Texturierung einen Winkel  $> 90^\circ$  zum Aktuationsfeld einnehmen, irreversibel ummagnetisiert, was zu einem verringerten Drehmoment bei  $\Theta_0 > 80^\circ$  führt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Gelatine-Kompositbalken alle angestrebten Anforderungen erfüllen. Ihr Volumen ist im Vergleich zu den PAM-Kompositen deutlich reduziert, der Volumenanteil mit 1-2 vol% so hoch, dass eine deutliche Biegung von ca. 10 % der Balkenlänge induziert werden konnte. Eine Einschränkung auf eine fluide Umgebung, wie bei den PAM-Kompositen, war dabei nicht erforderlich – die Schichten sind mit einem effektiven Schermodul von ca. 10 kPa unter normalen Umgebungsbedingungen stabil unter ihrem Eigengewicht.

Sowohl die Streufeld- und die VSM-Messungen haben gezeigt, dass die Trennung von magnetophoretischer Abscheidung und Texturierung erfolgreich war und die Orientierung der Partikel nach der Abscheidung nachträglich manipuliert werden konnte. Außerdem hat sich gezeigt, dass dipolare Wechselwirkungen bei den Planarkompositen nicht relevant sind, was sich auch in der guten Übereinstimmung zwischen experimentellen Deformationsdaten und dem SW- $P(C_a)$  Modell widerspiegelt. Dass die lokale Partikelrotation (eSW) bei den Gelatinekompositbalken  $C_e \gg C_a$  vernachlässigt werden kann, stimmt mit dem Befund für die PAM-Komposite überein.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hatte zwei Ziele: Erstens, die Entwicklung eines Modells für die feldinduzierte Verformung ferromagnetischer Nanostab-Hydrogel-Komposite im homogenen Magnetfeld. Dazu wurde das erweiterte Stoner-Wohlfahrth-Modell (eSW) mit empirischen Parametern um eine mechanische Biegetheorie ergänzt und anhand experimenteller Verformungsmessungen überprüft. Und zweitens, ein neues Verfahren mit dem der magnetische Volumenanteil in den Kompositen drastisch erhöht werden kann. Dazu wurde eine magnetophoretische Separationsmethode getestet und die Verformung der hergestellten Komposite ebenfalls mit dem Modell beschrieben.

Die Nickelnanostäbe wurden zunächst mittels AAO-Templatverfahren synthetisiert und ihr mittleres magnetisches Moment, ihre Volumendichte im Kolloid und ihr hydrodynamisches Volumen charakterisiert. Vor ihrem Einsatz als magnetoaktive Kernkomponente in Hydrogelkompositen wurden zudem die Oberflächen funktionalisiert. Anschließend wurden sie in zwei Arten von Kompositen weiter verarbeitet: den Polyacrylamid-Nanostab-Kompositen (PAM) und den Gelatine-Nanostab-Kompositen. Bei den PAM-Kompositen wurde der magnetische Volumenanteil auf  $\lesssim 10^{-4}$  beschränkt, wodurch die Partikel weder kollektiven dipolaren noch elastischen Wechselwirkungen ausgesetzt sind [37], was sie zu idealen Modell-Körpern zur Überprüfung des Deformationsmodells macht. Um den PAM-Kompositen eine magnetische Textur einzuprägen, wurden die Nanostäbe in einer wässrigen Vorstufe mit einem externen Magnetfeld ausgerichtet und durch die Polymerisierung des Hydrogels fixiert. Auf diese Weise wurden zylindrische Kompositfilamente mit Magnetisierung parallel oder senkrecht zur langen Achse hergestellt, bei denen im horizontalen homogenen Aktuationsfeld eine Biege- bzw. eine Torsionsdeformation induziert werden konnte. Ihre modellhaften Eigenschaften gehen allerdings mit einer niedrigen Drehmomentdichte einher, was es erforderlich machte, die Biegedeformation in Wasser zu messen, um die Schwerkraft durch den hydrostatischen Auftrieb zu kompensieren. Mit dem Ziel, die Drehmomentdichte signifikant zu erhöhen, um die Komposite auch unter normalen Umgebungsbedingungen einsetzen zu können, wurde im zweiten Teil der Arbeit ein anderer Ansatz verfolgt, der den Austausch der PAM-Matrix durch ein Material mit stärkerer Stabilisierungswirkung erforderte. Die Wahl fiel dabei auf Gelatine, die eine hohe Affinität zur unspezifischen Adsorption

hat und zudem eine ausgezeichnete Biokompatibilität aufweist, was insbesondere mit Hinblick auf medizintechnische Anwendungen von Interesse ist.

Die Oberflächen der Nanostäbe wurden zuerst mit einer adsorbierten Gelatinephase funktionalisiert und die effektive Volumenzunahme der Partikel während des Adsorptionsprozess anhand einer Änderung ihrer dynamischen Oszillationseigenschaften magneto-optisch bestimmt. Es zeigte sich eine hohe Sensitivität des Adsorbatvolumens auf die externe Gelatinekonzentration, was in einer hohen sterischen Stabilisierung der Partikel mündete. Damit konnte gezeigt werden, dass eine adsorbierte Gelatinehülle als hocheffektiver „Abstandshalter“ zwischen den Nanostäben fungiert, wodurch eine harte Aggregation der ferromagnetischen Partikel, die mit einem Verlust der magnetoaktiven Sensitivität einhergehen würde, verhindert wird. Um den magnetischen Volumenanteil in den Gelatine-Kompositen zu erhöhen wurden die Stäbe nicht wie bei den PAM-Kompositen innerhalb der Suspension ausgerichtet, sondern ein magnetophoretisches Abscheideverfahren in einem magnetischen Gradientenfeld angewendet, bei dem die Nanostäbe aus einer wässrigen Gelatinelösung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche des Gefäßes in einer konzentrierten Schicht abgeschieden wurden. Durch dieses „Bottom-Up-Verfahren“ in Kombination mit einer geschickten Wahl synthetischer Additive, konnten hoch-elastische Kompositkörper hergestellt werden, die temperaturstabil und zudem nicht von Austrocknung bedroht waren, was einerseits die Handhabung erheblich vereinfacht und andererseits ihre potentiellen Einsatzmöglichkeiten erweitert.

Nach dem magnetophoretischen Aufkonzentrieren der Gelatine-Nanostäbe wurde den Gelatine-Kompositen eine Textur eingeprägt, indem die Partikel vor Aushärten der Gelatine in einem homogenen horizontalen Magnetfeld in die Kompositebene gedreht wurden (Magnetisierung planar). Ihr magnetischer Volumenanteil wurde auf ca. 1–2 vol% bestimmt, und liegt damit wie beabsichtigt um einen Faktor  $\simeq 50\text{--}200$  höher als bei den PAM-Kompositen. Diese Planarkomposite wurden mit einem Komposit verglichen, in dem die Nanostäbe direkt nach der Abscheidung fixiert wurden (Axialkomposit). Dieses zeigte bei Magnetisierungsmessungen einen unerwarteten Verlauf von Remanenz und Koerzitivfeldstärke, der möglicherweise auf eine mikroskopische Substrukturierung der magnetischen Phase durch den gradientengetriebenen Syntheseprozess zurück geht, die zu messbaren dipolaren Wechselwirkungen zwischen den Partikeln führt. Die orientierungsabhängigen Magnetisierungseigenschaften des Planarkomposits hingegen zeigten keine Überraschungen, ebensowenig waren dipolare Wechselwirkung nachweisbar. Das wurde dahingehend interpretiert, dass die repulsiven magneto-statischen und sterischen Wechselwirkungen zwischen den Gelatine ummantelten Stäben ohne die externe Zwangskraft des Feldgradienten wieder zum Aufbrechen der Cluster und somit zu einer Homogenisierung der Partikeldichte führen. Darin zeigte sich, dass es sich bei

der Entkopplung von Abscheidung und Texturierung, ebenso wie die Stabilisierung der Partikel mit Gelatine, um entscheidende Schritte handelt.

Um die Verformung der Nanostab-Komposite theoretisch anzupassen, wurde ein Deformationsmodell entwickelt, das auf der Euler-Bernoulli-Biegetheorie bzw. der St. Venant-Torsionstheorie aufbaut. Das feldinduzierte Drehmoment wurde auf Basis des Stoner-Wohlfarth-Modells (SW) modelliert, wozu zwei Modifikationen vorgenommen wurden, um den speziellen magnetischen Eigenschaften der Nanostäbe Rechnung zu tragen. Das ist erstens die Erweiterung des SW-Modells auf weichelastische Matrizen (eSW), innerhalb derer nicht nur das magnetische Moment aufgrund der Endlichkeit der Anisotropie aus der Stabachse dreht, sondern der ganze Partikel eine lokale Rotation ausführen kann [26]. Zweitens wurde eine Verteilungsfunktion  $P(K_a)$  für die Anisotropiekonstanten verwendet [27]. Dieses phänomenologische eSW-Deformationsmodell wurde mit dem Modell harter nicht-rotierender Dipole (HND) verglichen, in dem weder die lokale Rotation des Partikels, noch eine Rotation des magnetischen Moments aus der Stabachse, berücksichtigt werden. Im direkten Vergleich beider Modelle zeigt sich, dass die endliche Anisotropie bei kleinen Feldstärken vernachlässigbar ist und die feldinduzierte Biegung gut mit dem HND-Modell beschrieben werden kann. Bei zwei PAM-Filamenten wurde eine signifikante Charakteristik der endlichen Anisotropie in Form eines Maximums in der Deformation beobachtet, das im HND-Modell nicht existiert. Dieser Effekt konnte mit dem eSW-Deformationsmodell quantitativ korrekt modelliert werden, wenn die Verteilungsfunktion  $P(K_a)$  berücksichtigt wurde. Zur weiteren Überprüfung des Modells wurde eine alternative Texturierungsmöglichkeit angewendet, bei der ein bereits polymerisiertes PAM-Filament partiell irreversibel ummagnetisiert wurde. Dieses abschnittsweise texturierte Filament zeigte eine „U“- bzw. eine „M“-förmige Deformation. Anstelle der Regression mit dem eSW-Deformationsmodell wurde in diesen Fällen eine Simulation der Biegekurven mit den zu erwartenden experimentell bestimmten Parametern gewählt, die sich exzellent mit den Messdaten deckte.

Die Gelatine-Nanostab-Komposite wurden zur Deformationsmessung zu quaderförmigen Balken geschnitten und ihre Biegung systematisch für verschiedene Orientierungen zwischen Magnetisierung und Magnetfeld untersucht. Die Deformation zweier planar texturierter Biegebalken mit unterschiedlichen Abmessungen konnte simultan für alle Orientierungen mit dem SW-Deformationsmodell unter Verwendung der Verteilungsfunktion der Anisotropiekonstanten angepasst werden. Beim Axialkomposit war das nicht möglich, was angesichts der durch die dipolare Wechselwirkungen vom SW-Modell abweichenden Magnetisierungseigenschaften nicht überraschend ist.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass sich die Experimente und das konzipierte Deformationsmodell überaus gut decken, wobei die Verwendung der Verteilungsfunktion eine wichtige Modifikation darstellt. Die Erweiterung auf weichelastische Matrizen (eSW) war in dieser Arbeit nur bei einem der untersuchten Filamente relevant, wird aber umso wichtiger je weicher die Hydrogelmatrix oder je kleiner das hydrodynamische Volumen der Partikel gewählt werden. Bei Kompositen aus sphärischen Nanopartikeln, beispielsweise Cobalt-Ferrit-Kugeln mit  $d_{\text{hyd}} \simeq 20 \text{ nm}$ , kann ein Großteil des magnetisch induzierten Drehmoments in Form einer lokalen Deformation des Hydrogelnetzwerkes verpuffen, was die Effizienz als magnetoaktives Bauteil erheblich mindert. In diesem Sinne liefern formanisotrope Nanostäbe eine deutlich wirkungsvollere Möglichkeit der Drehmomentübertragung, wobei das eSW-Deformationsmodell eine geeignete Wahl der Matrixeigenschaften ermöglicht.

Außerdem scheint die sterische Abstoßung zwischen den Gelatine-Nanostäben eine notwendige Voraussetzung zu sein, um die Textur der Komposite nach der Abscheidung noch manipulieren zu können. Diese These könnte leicht anhand eines Experimentes mit nicht-funktionalisierten Nanostäben überprüft werden. Sollten weitere Komposite hergestellt werden, wäre zudem die Frage interessant, ob die dipolaren Wechselwirkungen verschwinden, wenn das Axialkomposit nicht im Gradientenfeld, sondern in einem homogenen Vertikalfeld polymerisiert wird. Unabhängig davon konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass das Verfahren grundsätzlich funktioniert, womit sich vielfältige Möglichkeiten ergeben, um das Nanostabsediment nach der magnetophoretischen Abscheidung auf komplexere Art zu texturieren. So könnte die Magnetisierung beispielsweise lokal mit einer dünnen magnetisierten Nadel quasi in das Material „geschrieben“ werden.







# A Anhang

## A.1 Exkurs 1: „Nanoviskosität“

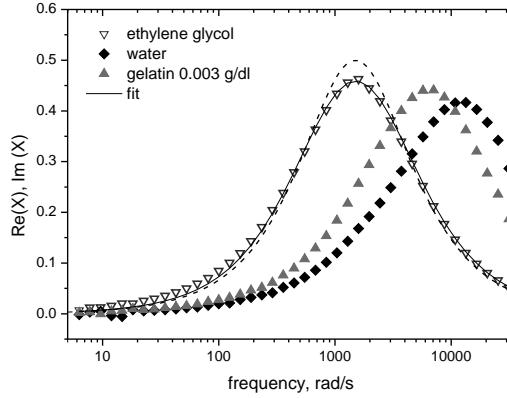
Die Verwendung der makroskopisch gemessenen Viskosität bei der Berechnung der Schichtdicke setzt voraus, dass dieser Wert auch auf der mikroskopischen Längenskala der Nanostäbe Gültigkeit hat. Theoretisch kann eine Verringerung der charakteristischen Frequenz jedoch auch durch eine lokal um die Nanostäbe erhöhte „Nanoviskosität“ zustande kommen. Ein solcher Effekt konnte beispielsweise von Gutsche et al. [172] nachgewiesen werden, die mittels optischer Pinzette die Zugkraft bestimmten, die aufgebracht werden muss, um ein kolloidales Teilchen durch eine DNA-Lösung zu ziehen. Die Tatsache, dass die nötige Kraft größer war als erwartet, wurde auf eine Akkumulation der Makromoleküle vor dem Teilchen in Zugrichtung mit einhergehender Verarmung dahinter zurückgeführt und konnte theoretisch untermauert werden.

Um die Problematik der Diskriminierung von Viskosität und Geometriefaktor zu verdeutlichen, sind die Imaginärteile der OF-OT-Responsefunktion in drei verschiedenen Medien in Abbildung A.1 gezeigt. In Relation zur Messung in Wasser (schwarze Rauten) ist  $\text{Im}(X)$  sowohl in Ethylenglykol (EG) als auch in Gelatine zu kleineren Frequenzen verschoben. Die Relaxationsverzögerung kommt durch einen Anstieg des Rotationsreibungskoeffizienten  $\xi_R = \eta \cdot K_v$  zustande, der direkt proportional zu Viskosität  $\eta$  und hydrodynamischem Geometriefaktor  $K_v$  ist. Welcher Faktor für die Verschiebung verantwortlich ist, kann anhand einer einfachen OF-OT-Messung nicht festgestellt werden.

Zur Diskriminierung beider Faktoren wurde in dieser Arbeit daher eine skalenabhängige Methode angewandt, die sich zunutze macht, dass der Geometriefaktor  $K_v$  eine Funktion der mittleren Stablänge  $L$  der Nanostäbe, die Viskosität aber unabhängig davon ist<sup>26</sup>. Für den Quotienten der charakteristischen Frequenzen in der Gelatinelösung

---

<sup>26</sup> Die letzte Annahme fußt auf der Dissertation von M. Gratz [122], der die Nanostäbe als Viskositätssonden in PEG-Lösungen mit ähnlichem Molekulargewicht verwendete und unterhalb der sog. „Entangled“-Konzentration, ab der die intermolekularen Wechselwirkungen im Sinne von Überlappungen und Verschlaufungen der Einzelmoleküle relevant werden, keine Längenabhängigkeit der Viskosität nachweisen konnte [31]. Die in dieser Arbeit verwendeten Gelatinekonzentrationen liegen



**Abb. A.1:** OF-OT-Messungen in Wasser, Gelatine und Ethylenglykol (v.r.n.l.). Die Verschiebung des Relaxationspeaks im Vergleich zu Wasser kommt in beiden Fällen durch einen Anstieg des Rotationsreibungskoeffizienten  $\xi_R = \eta \cdot K_v$  zustande.

und in Wasser gilt somit

$$\frac{\omega_c}{\omega_c^{H_2O}} = \underbrace{\frac{\eta^{H_2O}}{\eta}}_{:=\epsilon=\text{konst.}} \cdot \underbrace{\frac{K_v(L,D)}{K_v(L+2\Lambda,d(2\Lambda))}}_{=f(L)}, \quad (\text{A.1})$$

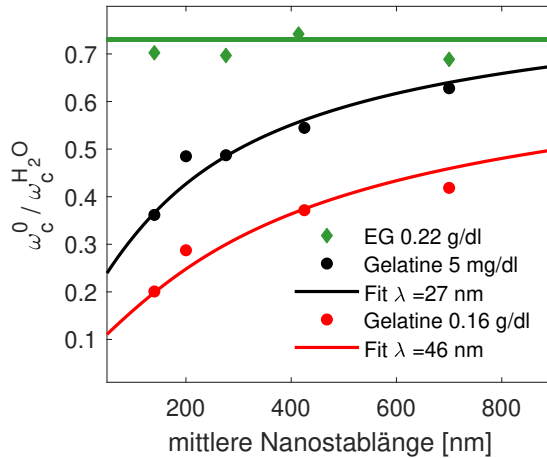
mit dem stablängenunabhängigen Viskositätsquotienten  $\epsilon$ .

Im Experiment wurden wässrige Proben mit Nanostäben der Chargen Ni/Ads1 bis Ni/Ads4 hergestellt ( $\varphi_{vol} \simeq 10^{-7}$ , siehe Tabelle 4.1) und mittels OF-OT-Messung die charakteristische Frequenz in Wasser, in Ethylenglykol (EG) und in zwei Gelatinelösungen unterschiedlicher Konzentration bestimmt. Der auf den Wert in Wasser normierte Frequenzquotient  $\omega_c/\omega_c^{H_2O}$  ist in Abbildung A.2 als Funktion der mittleren Länge der verwendeten Nanostabcharge gezeigt. Während die Messwerte in EG konstant sind, weisen die Daten in Gelatine eine deutliche Abhängigkeit von der Sondenlänge auf.

Die charakteristische Änderung der Nanostabdynamik durch eine Adsorbatschicht lässt sich wie in Kapitel 7.3.1 durch numerisches Lösen von Gleichung 7.6 in eine effektive additive Schichtdicke  $\Lambda$  zu Länge und Durchmesser der Nanostäbe umrechnen. Bei der Anpassung der stablängenabhängigen Messdaten in Abbildung A.2 dienen der Viskositätsquotient  $\epsilon$  und die effektiven Schichtdicke  $\Lambda$  als freie Fitparameter. Die Ergebnisse dieser Ausgleichsrechnung sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Bei der EG-Messung wurde wegen der fehlenden Stablängenabhängigkeit die Schichtdicke  $\Lambda$  gleich Null gesetzt und der Mittelwert des gemessenen Viskositätsquotienten  $\epsilon = \eta_{H_2O}/\eta$

---

deutlich unterhalb dieser Entangled-Konzentration, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Viskosität auf der Nanoskala nicht von der Größe der Sonden abhängt.



**Abb. A.2:** Charakteristischer Frequenzquotient in EG und Gelatine als Funktion der mittleren Stablänge des verwendeten Nanostabensembles.

	$\Lambda$ [nm] (fit)	$\epsilon$ (fit)	$\epsilon_m$
EG 0,22 g/dl	-	0,71	0,73
Gelatine 5 mg/dl	27	-	1,0
Gelatine 0,16 g/dl	46	-	0,92

**Tabelle A.1:** Adsorbatsdicke  $\Lambda$  und Viskositätsquotient  $\epsilon = \eta_{H_2O}/\eta$  aus Anpassung der Daten in Abb.A.2 und scherrheologisch gemessener makroskopischer Quotient  $\epsilon_m$ .

gebildet, der in guter Übereinstimmung mit dem scherrheologisch bestimmten makroskopischen Wert von  $\epsilon_m = 0,73$  liegt. Bei den OF-OT-Messungen in Gelatine wurde der scherrheologisch gemessene Viskositätsquotient  $\epsilon_m$  verwendet, um die Adsorbatsdicke  $\Lambda$  anzupassen. Bei beiden Gelatinekonzentrationen wird der nicht-lineare Anstieg des Frequenzquotienten passend wiedergegeben. Der Fitparameter  $\Lambda$  steigt mit zunehmender Gelatinekonzentration von 27 nm ( $c = 5$  mg/dl) auf 46 nm ( $c = 0,16$  g/dl) an. Diese Abhängigkeit der Adsorbatschichtdicke von der umgebenden Bulk-Konzentration wurde mehrfach in der Literatur nachgewiesen, u.a. in [54, 55, 174] und deckt sich zudem mit den Ergebnissen aus Abschnitt 7.3.2. Insgesamt bestätigt sich damit die Annahme, dass der dominante Beitrag der Relaxationsverzögerung in Gelatinelösungen durch die Adsorption der Moleküle an der Oberfläche zustande kommt und eine lokal erhöhte Nanoviskosität nicht nachweisbar ist.

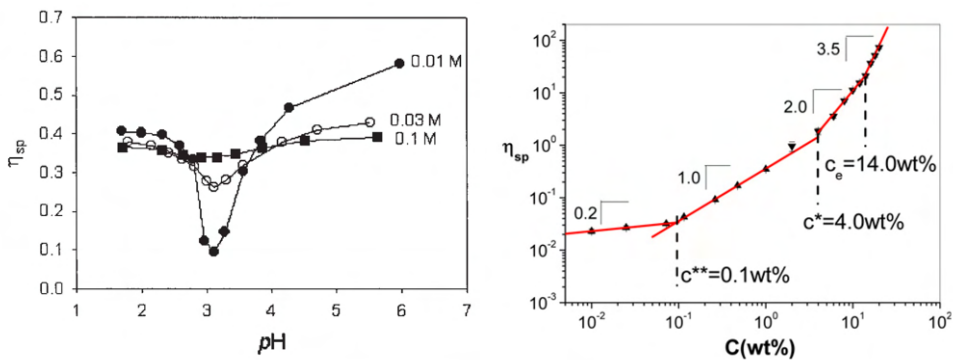
## A.2 Exkurs 2: Einfluss von pH-Wert und Leitfähigkeit auf die Adsorption

Gelatine enthält herstellungsbedingt eine Reihe monovalenter und divalenter Ionen, wie Calcium, Kupfer, Eisen oder Magnesium, die sich auf die intermolekularen Wechselwirkungen auswirken [147, 148]. Das führt dazu, dass bei Messreihen mit steigender Gelatinekonzentration in Abschnitt 7.3.2 auch die Ionenstärke der Lösung ansteigt. Das wiederum bewirkt eine Änderung der polymerphysikalischen Eigenschaften der Gelatine sowohl in Lösung, als auch im Adsorbat. Nach einer kurzen Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen und der Charakterisierung der Gelatinelösungen werden Messungen vorgestellt, bei denen sowohl pH- als auch Leitfähigkeit über die gesamte Messreihe konstant gehalten wurde. Die OF-OT-Methode mit ihrer hohen Sensitivität auf kleinste Änderungen der Oszillationsdynamik, gibt dabei einen Einblick in die Konformationsänderungen der adsorbierten Gelatinemoleküle.

### A.2.1 Theoretische Grundlagen

Gelatine ist ein Polyampholyt, eine Spezialform der elektrisch geladenen Polyelektrolyte. Polyampholyte tragen dabei sowohl positive als auch negative Ladungen. Zusätzlich fungieren Aminosäuren als schwache Säuren bzw. Basen, das heißt, in Abhängigkeit des pH-Wertes der Lösung können sie protoniert oder deprotoniert werden. Dadurch variiert der Anteil positiver und negativer Monomere als Funktion des pH-Wertes, weshalb Gelatine zu den schwachen Polyampholyten gezählt wird. Der Grenz-pH-Wert, bei dem die Nettoladung des Proteines gleich Null ist, wird als isoelektrischer Punkt (IEP) bezeichnet. Bei Typ A Gelatine, liegt der IEP wie bei Kollagen bei ca. 8 – 9, unterhalb dieses Wertes trägt ein Gelatinemolekül eine positive Nettoladung, oberhalb eine negative. Die Ladungsasymmetrie ist umso größer, je weiter der pH-Wert der Lösung vom IEP des Polyampholyten entfernt ist.

Neben dem pH-Wert werden die physikalischen Eigenschaften elektrisch geladener Polymere durch die Ionenstärke der Lösung beeinflusst. Freie Ionen bilden eine Wolke von Gegenionen um die Ladungen, wodurch sie gegeneinander abgeschirmt werden. Die Debye-Länge nach Gleichung 3.4 ist indirekt proportional zur Ionenstärke und liegt z. B. in einer 1mM Kochsalz-Lösung bei  $\simeq 10$  nm, das heißt zwei gleichnamig geladene Monomere, die sich innerhalb dieses Abstandes befinden, erfahren eine repulsive Kraftwirkung. Steigt die Ionenstärke, verringert sich das Ausmaß der Repulsion und die Molekülgröße sinkt. Sinkt die Ionenstärke, stoßen sich die Ladungen innerhalb der Molekülkette stärker ab, was zu einer Streckung mit einhergehender Versteifung der Molekülkette führt. Dieser sogenannte Polyelektrolyt-Effekt wird in stark entionisierten Lösungen beobachtet und wurde mehrfach experimentell nachgewiesen, u. a.



(a)

(b)

**Abb. A.3:** (a) Spezifische Viskosität einer Polyampholyt-Lösung als Funktion des pH-Wertes und der Salzkonzentration (aus [188], adaptiert von [189]). In pH-Bereichen, in denen die Polyampholyte eine große Nettoladung tragen ( $\text{pH} < 2$  und  $\text{pH} > 4,5$ ) verhalten sie sich wie Polyelektrolyte, das heißt Viskosität und Molekülgröße steigen mit sinkender Salzkonzentration durch die zunehmende Streckung der Moleküle (Polyelektrolyteffekt). (b) Spezifische Viskosität einer Gelatinelösung als Funktion der Konzentration [190]. Die Skalenfaktoren  $\alpha$  aus Gleichung A.3 entsprechen den Steigungen der vier eingezeichneten Konzentrationsbereiche. In extrem verdünnter Lösung ( $c < 0,1 \text{ wt\%} = 10^{-1} \text{ g/dl}$ ) zeigt sich auch hier der Polyelektrolyt-Effekt.

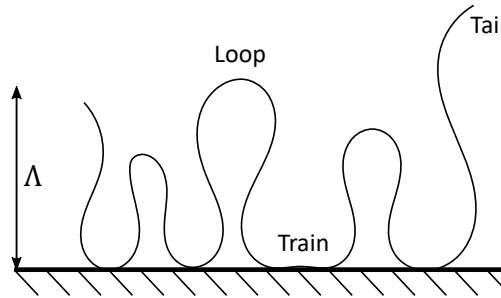
in [186, 187]. Polyampholyte zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn die Ladungsverteilung stark asymmetrisch ist, das heißt bei pH-Werten fernab des IEP.

Eines der einfachsten Verfahren um solche pH- und salzinduzierte Konformationsänderungen bei Polyampholyten zu messen ist die Viskosimetrie. Um Aussagen über die Molekülgröße zu treffen, wird die relative Änderung der Viskosität  $\eta$  einer Polymerlösung in Bezug auf die Viskosität des Lösungsmittels  $\eta_0$  betrachtet, die sogenannte spezifische Viskosität

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (\text{A.2})$$

die direkt proportional zur Ausdehnung eines gelösten Polymeres ist. Abbildung A.3a zeigt exemplarisch die spezifische Viskosität eines cellulosen schwach hydrophoben Polyampholyten als Funktion des pH-Wertes für verschiedene Konzentrationen an Kochsalz [189]. Der Verlauf zeigt einige für Polyampholyte charakteristische Merkmale [188]: Die Viskosität am IEP ( $\text{pH} \approx 2,8 - 3,7$ ) weist ein Minimum auf, das mit zunehmender Salzkonzentration verschwindet. In pH-Bereichen, in denen die Polyampholyte eine große Nettoladung tragen ( $\text{pH} < 2$  und  $\text{pH} > 4,5$ ) verhalten sie sich wie Polyelektrolyte, das heißt Viskosität und Molekülgröße sinken mit steigender Salzkonzentration.

Neben pH-Wert und Ionenstärke wird die Viskosität von Polyampholyten durch ihre



**Abb. A.4:** Schematische Darstellung der Struktur eines adsorbierten Polymeres: Die Relation von Trains zu Loops bestimmt die Dicke der Adsorbatschicht  $\Lambda$ .

Konzentration beeinflusst. Den physikalischen Zusammenhang liefert die Skalentheorie, die auf P.-G. de Gennes zurückgeht [191], der dafür 1991 mit dem Nobelpreis gewürdigt wurde. Die spezifische Viskosität ist hiernach proportional zur Konzentration der Lösung  $c$

$$\eta_{\text{sp}} \propto c^\alpha, \quad (\text{A.3})$$

potenziert mit einem Skalenfaktor  $\alpha$ , der in den verschiedenen Konzentrationsregimen charakteristische Werte annimmt [192].

Experimentell kann der Übergang zwischen den einzelnen Regimen durch Viskositätsmessungen bestimmt werden. Von Guo et al. [157] wurden die Skalenfaktoren in Gleichung A.3 von Gelatinelösungen im stark verdünnten Regime zu  $\alpha = 1$ , im mäßig verdünnten Regime zu  $\alpha = 2$  und im entangled Regime zu  $\alpha = 3,5$  bestimmt, was in einer späteren Arbeit von Quiao et al. [190] nicht nur bestätigt, sondern auch um einen extrem verdünnten Bereich für  $c < 10^{-1}$  g/dl mit  $\alpha = 0,2$  erweitert wurde, in dem sich die zunehmende Versteifung der Gelatinemoleküle durch den Polyelektrolyt-Effekt wieder spiegelt. Diese Daten sind in Abbildung A.3b wiedergegeben. Der Polyelektrolyt-Effekt konnte von Quiao nach einer Zugabe von 100 mM NaCl-Lösung nicht mehr nachgewiesen werden.

Das komplexe Wechselspiel elektrostatischer, pH-, und konzentrationsabhängiger molekularer Eigenschaften in Lösung spiegelt sich auch in den adsorptiven Eigenschaften wider. Die Struktur adsorbierter Polyelektrolyte wird in der Polymerphysik in Trains, Loops und Tails eingeteilt. Trains sind zusammenhängende Polymersegmente, die in direktem Kontakt zur Oberfläche stehen. Zwischen zwei solcher Trains bildet die Polymerkette Schleifen oder Loops. Die Enden der Kette, die nur durch einen Kontaktpunkt an die Oberfläche gebunden sind, werden als Tails bezeichnet. Die Strukturierung eines adsorbierten Polymeres ist schematisch in Abbildung A.4 gezeichnet. Die Schichtdicke des Adsorbates hängt in diesem Modell von der Relation zwischen Loops und Trains ab.

Polyelektrolyte, die bei niedriger Ionenstärke aufgrund von repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen eine gestreckte Konformation einnehmen, bilden nur sehr flache Adsorbatschichten mit vielen Trains aus, während die Anzahl der Loops zunimmt, wenn die Abschirmlänge durch Zugabe von Salz verringert wird [193].

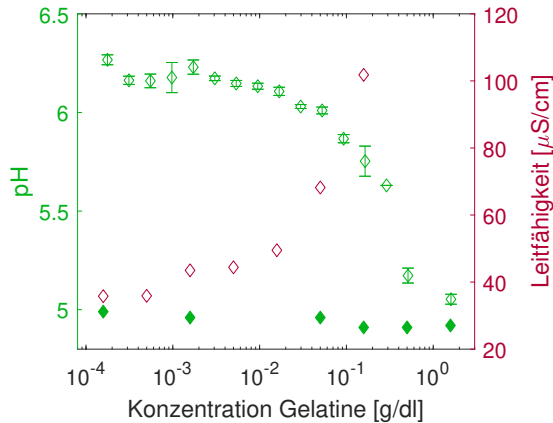
## A.2.2 Charakterisierung von Ionengehalt, pH-Wert und Isoelektrischem Punkt der verwendeten Gelatine

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes (IEP) der verwendeten Gelatine wurde eine simple Methode nach Janus und Kenchington [194] angewendet, die darauf beruht, dass sich in einer nahezu ionenfreien Gelatinelösung ( $c < 1$  g/dl) der pH-Wert einstellt, der dem isoelektrischen Punkt entspricht. Dazu wurde eine 0,8 g/dl Gelatinelösung mit einem Ionenaustauscher (*Amberlite MB20*) versetzt und ca. 12 Stunden gerührt. Die enthaltene Gelatine flockt durch die Abnahme der Leitfähigkeit aus und kann durch Zentrifugation vom Überstand getrennt werden. Der pH-Wert des Überstandes und somit der isoelektrische Punkt der verwendeten Gelatine wurde zu  $\text{IEP}_G = 8,13$  gemessen. Für die Ni-Nanostäbe gilt  $\text{IEP}_{\text{Ni}} \simeq 8,8$  [32, 107], was bedeutet, dass in pH-neutralem Wasser sowohl die Gelatine, als auch die Nickelstäbe eine positive Nettoladung aufweisen. Die Adsorption von Gelatine auf den Nanostäben findet demnach „auf der falschen Seite des IEP“ statt, d. h. trotz gleichnamiger Nettoladung von Adsorbens und Adsorbat, wie in Abschnitt 7.1.1 diskutiert wurde.

Die elektrische Leitfähigkeit in reinen Gelatine-Wasserlösungen ohne Nanostäbe wurde mit Hilfe eines Leitfähigkeitsdetektors (*Greisinger GLF 100 RW*) in Abhängigkeit der Gelatinekonzentration gemessen (siehe rote Rauten in Abbildung A.5). Bei einer Konzentration von  $2 \cdot 10^{-1}$  g/dl hat sich der Ausgangswert von  $40 \mu\text{S}/\text{cm}$  auf  $\simeq 100 \mu\text{S}/\text{cm}$  bereits mehr als verdoppelt. Bei Extrapolation auf eine Gelatinekonzentration von 2 g/dl erwartet man eine Leitfähigkeit von etwa  $800 \mu\text{S}/\text{cm}$ , also das Zwanzigfache des Ursprungswertes<sup>27</sup>. Die mittels pH-Sonde (*Thermo Scientific Orion Star A211*) gemessenen pH-Werte sind ebenfalls in Abbildung A.5 dargestellt (grün, offen). Der pH-Wert sinkt von 6,3 auf 5. Das ist auf die Dissoziation einzelner Aminosäurestränge zurückzuführen, durch die  $\text{H}^+$ -Ionen freigesetzt werden, wie im vorigen Abschnitt für schwache Polyampholyte diskutiert wurde.

Um bei einer OF-OT-Messreihe mit zunehmender Gelatinekonzentration einen konstanten pH-Wert und eine konstante Ionenstärke zu gewährleisten, muss das Suspensionsmedium der Nanostäbe so eingestellt werden, dass beide Parameter dem Wert bei der Endkonzentration von 2 g/dl an Gelatine entsprechen. Dazu wird eine Dialyse der Gelatinelösungen in einem Medium mit  $800 \mu\text{S}/\text{cm}$  und pH 5 durchgeführt. Zur

<sup>27</sup> Aufgrund des begrenzten Messbereichs des verwendeten Leitfähigkeitsmessgerätes wurden dieser Wert aus einer linearen Anpassung extrapoliert.



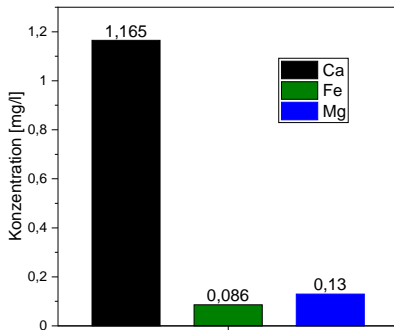
**Abb. A.5:** pH-Wert (grün, offen) und Leitfähigkeit (rot) von Gelatinelösungen als Funktion der Konzentration. Ab  $10^{-2}$  g/dl sinkt der pH-Wert, während die Leitfähigkeit stark ansteigt. Extrapoliert man die Daten, ergibt sich bei einer Konzentration von 2/g/dl eine Leitfähigkeit von  $\simeq 800 \mu\text{S/cm}$ . In 5mM-MES Pufferlösung (grün) bleibt der pH-Wert stabil bei  $\simeq 5$ .

pH-Stabilisierung wird eine 5 mM 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES) als Puffer-Lösung verwendet. Zur Kontrolle der pH-Stabilisierung wurde eine identische pH-Messreihe mit steigender Gelatinekonzentration durchgeführt. Wie die Daten (grün) in Abbildung A.5 zeigen, liegt der pH-Wert dabei konstant bei  $\simeq 5$ . Eine Leitfähigkeit von  $800 \mu\text{S/cm}$  kann über die Zugabe von 0,35 g/l Kochsalz (6 mM) erzielt werden<sup>28</sup>. Zur Dialyse werden 5 ml Gelatinelösung (10 g/dl) in eine schlauchförmige Dialysmembran (*ZelluTrans/ROTH*) gefüllt, verschlossen und in 2l NaCl-MES-Pufferlösung gegeben. Die Dialysmembran ist semi-permeabel in Bezug auf die Molekülgröße. Konkret passieren Teilchen leichter als 10 kDa (kleinere Gelatinemoleküle, Salze) die Membran, wohingegen die schwereren Gelatinemoleküle innerhalb der Membran bleiben. Das mittlere Molekulargewicht der in dieser Arbeit verwendeten Gelatine beträgt 43 kDa, jedoch mit einem nicht zu vernachlässigenden hochmolekularen Anteil  $> 100$  kDa [195]. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Gelatinemenge im Dialyseschlauch nur minimal sinkt. Diffusionsgetrieben stellt sich nach einigen Stunden ein Konzentrationsgleichgewicht ein: Die in der Gelatinelösung enthaltenen Ionen diffundieren aus dem Schlauch und werden durch das deutlich größere externe Volumen stark verdünnt. Da während des Prozesses Wasser in den Dialyseschlauch eindringt, wird die enthaltene Masse vor und nach der Dialyse gewogen, um die Gelatinekonzentration nach der Dialyse berechnen zu können.

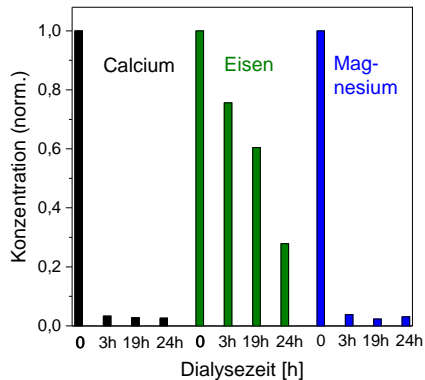
Zur Kontrolle des Dialysevorganges wurde die Konzentration der Elemente Calcium,

<sup>28</sup> Die nötige Konzentration der Kochsalzlösung lässt sich über die molare Grenzleitfähigkeit  $\Lambda_0 = 126,5 \frac{\text{S}\cdot\text{cm}^2}{\text{mol}}$  berechnen zu  $c = \frac{800 \text{ S/cm}}{\Lambda_0} \simeq 6 \text{ mM}$ .





(a)



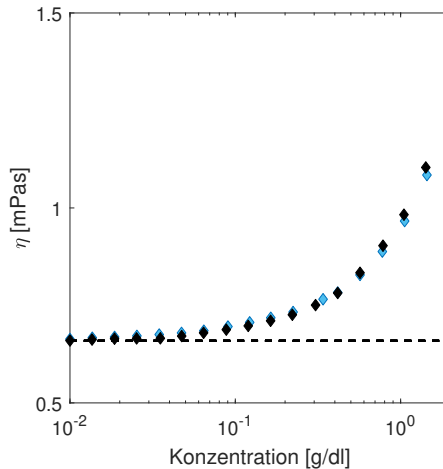
(b)

**Abb. A.6:** Massenspektrometrische Analyse der Calcium-, Eisen- und Magnesium-Ionenkonzentration in 2 g/dl Gelatine: (a) absolute Werte vor der Dialyse, (b) relative Änderung nach 3, 19 und 24 Stunden Dialyse in 6 mM-NaCl/5 mM-MES-Puffer.

Eisen und Magnesium in einer 0,5 g/dl-Gelatinelösung zu Beginn und nach einer Dialysezeit von 3, 19 und 24 Stunden mittels optischer Emissionsspektrometrie (ICP OES, *Horiba Jobin Yvon Ultima2*) bestimmt<sup>29</sup>. Die absoluten Konzentrationen einer nicht dialysierten Gelatine sind in Abbildung A.6a und die relative Abnahme der Konzentrationen für verschiedene Dialysezeiten in Abbildung A.6b dargestellt. Den größten Anteil höherwertiger Ionen bildet Calcium, gefolgt von Magnesium und Eisen. Wie erwartet sinken die Konzentrationen mit zunehmender Dialysedauer. Im Fall von Calcium und Magnesium bereits nach drei Stunden rapide, im Fall von Eisen deutlich langsamer, jedoch sind auch hier nach 24 Stunden 60 % der enthaltenen Ionen aus dem Dialyseschlauch diffundiert. Die Absolutwerte der höherwertigen Ionen sind gegenüber NaCl vernachlässigbar.

Die Viskosität der in NaCl/MES dialysierten Gelatine wurde mit einem Kugelroll-Viskosimeter gemessen (vgl. Abschnitt 3.4.1) und ist in Abbildung A.7 zusammen mit den Messwerten in wässrigen Gelatinelösungen gezeigt. Die Messwerte in beiden Medien unterscheiden sich nur geringfügig ab Konzentrationen > 1 g/dl. Die Daten werden im folgenden Abschnitt zur Bestimmung der Adsorbatschichtdicke verwendet.

<sup>29</sup> Die Analyse wurde im Labor für chemische Analytik des Instituts für Neue Materialien durchgeführt.



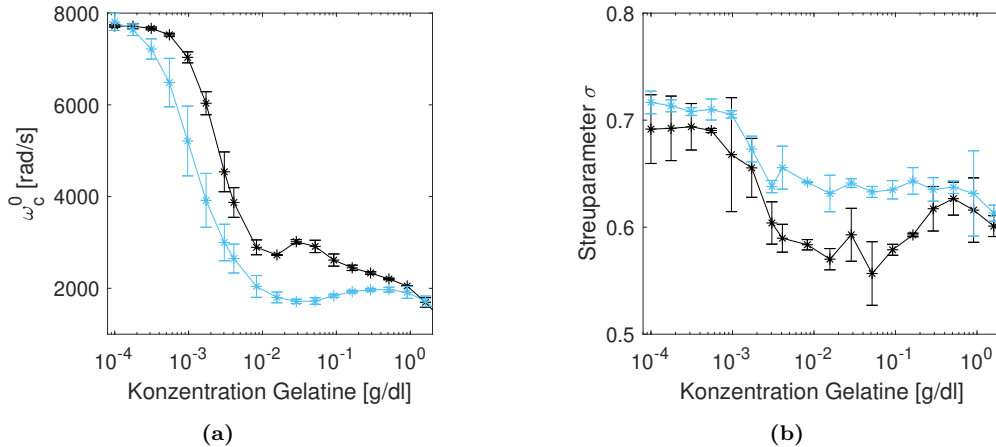
**Abb. A.7:** Mit Kugelroll-Viskosimeter gemessene Viskositäten bei 40° als Funktion der Gelatinekonzentration in verschiedenen Lösungsmitteln: e.i. Wasser (schwarz) und dialysiert in 6 mM-NaCl/5 mM-MES (blau). Die Daten unterscheiden sich ab 1 g/dl nur minimal.

### A.2.3 Einfluss von Gelatine-Bulk-Konzentration, pH-Wert und Ionenstärke auf die Adsorbatbildung

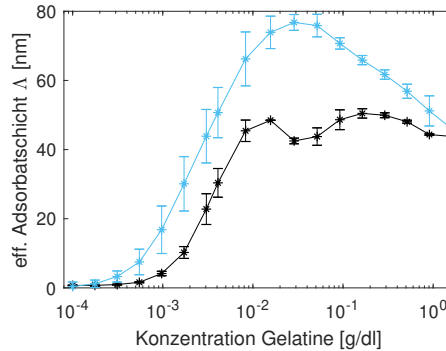
Die Charakterisierung der verwendeten Gelatine hat gezeigt, dass bei einer Erhöhung der Gelatinekonzentration ab ca.  $10^{-2}$  g/dl die Leitfähigkeit stark ansteigt und der pH-Wert von ca. 6,3 auf 5 abzusinken beginnt (siehe Abbildung A.5). Bei niedrigeren pH-Werten, das heißt je weiter der pH-Wert vom isoelektrischen Punkt der Gelatine von 8,13 entfernt ist, desto mehr Seitenketten tragen eine positive Ladung.

Um die Adsorption während der gesamten Konzentrationsreihe bei konstanter Ionenstärke und pH-Wert untersuchen zu können, wurden die OF-OT-Messungen aus Abschnitt 7.3.2 wiederholt, wobei nicht in e.i. Wasser gestartet wurde, sondern die pH 5 stabilisierte Kochsalzlösung (NaCl/MES) mit dialysierter Gelatine verwendet wurde. Die charakteristischen Frequenzen dieser stabilisierten OF-OT-Messreihen in NaCl/MES-Pufferlösung sind in Abbildung A.8a (blau) zusammen mit den bereits in Abschnitt 7.3.2 gezeigten Daten in e.i. Wasser (schwarz) dargestellt, die Streuparameter in Abbildung A.8b. Die Stabilisierung der Leitfähigkeit und des pH-Wertes führt dazu, dass  $\omega_c^0$  zu deutlich kleineren Werte absinkt, wohingegen der Streuparameter deutlich weniger fällt als in e.i. Wasser.

Um aus  $\omega_c^0$  eine effektive Adsorbatdicke  $\Lambda$  zu berechnen, wurden die Viskositäten der wässrigen und der pH/NaCl-stabilisierten Gelatinelösungen aus Abbildung A.7 verwendet und  $\Lambda$  nach demselben Vorgehen wie in Abschnitt 7.3.1 unter Verwendung des Endtermes nach Aragon numerisch berechnet. Die Daten sind in Abbildung A.9



**Abb. A.8:** (a) Charakteristische Frequenz und (b) Streuparameter der Anpassung der OF-OT Relaxationspeaks als Funktion der Gelatinekonzentration in zwei Suspensionsmedien: Wasser (schwarz) und pH5-stabileres Wasser mit konstanter Leitfähigkeit 6 mM NaCl (blau).



**Abb. A.9:** Effektive Adsorbatdicke  $\Lambda$  berechnet nach Gl. 2.62 als Funktion der Gelatinekonzentration in Wasser (schwarz) und in pH5-stabilisiertem Wasser mit 6 mM NaCl (blau).

zeigt. Bei den niedrigsten 2–3 Konzentrationen lässt sich in keinem der beiden Lösungsmittel eine Adsorbatbildung beobachten, d. h., die Gelatinemengen scheinen zu gering zu sein, um eine messbare Erhöhung der hydrodynamischen Schicht erzeugen zu können. Danach beginnen beide Kurven zuerst leicht, dann immer steiler anzusteigen. Dieser Anstieg setzt in e.i. Wasser deutlich später ein, als in NaCl/MES. Hier spiegelt sich wahrscheinlich der Polyelektrolyteffekt wieder, der in Abschnitt A.2.1 beschrieben wurde: Bei einer sehr niedrigen Ionenstärke wie in entionisiertem Wasser expandieren die Gelatinemoleküle in Lösung durch die elektrostatische Repulsion. Die Fläche, die ein adsorbiertes Molekül auf der Oberfläche einnimmt ist zwar groß, die Schichtdicke dadurch aber sehr gering [193], was sich mit Adsorptionsmessungen von Gelatine auf Polystyrene-Latex-Kolloiden in [55] deckt. Im Bild des „Train-Loop“-Modells (siehe

Abbildung A.4) dominieren hier die Kontaktpunkte über die Schlaufen, die ins Lösungsmittel ragen. In NaCl/MES ist dieser Effekt durch die stärkere Abschirmung der Ladungen aufgrund der höheren Ionenstärke geringer ausgeprägt und die Schichtdicke steigt schon bei sehr kleinen Gelatinezugaben an.

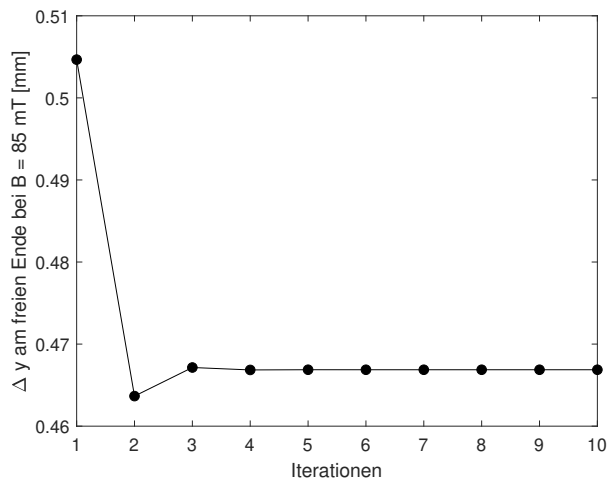
In beiden Lösungsmitteln zeigen sich die maximalen Schichtdicken bei einer Gelatinekonzentrationen von  $\simeq 1 - 5 \cdot 10^{-2}$  g/dl. In e.i. Wasser liegt der Maximalwert bei ca. 45 nm, in der NaCl/MES-Lösung steigt die Schichtdicke bis auf 75 nm an. Das höhere hydrodynamische Volumen kann entweder zu stande kommen, weil mehr Moleküle adsorbieren oder weil sie eine ausgedehntere, lockerere Konformation an der Oberfläche einnehmen. Für letzteres spricht, dass die Anzahl positiver Seitenketten bei einem pH-Wert von 5 größer ist als in e.i. Wasser (pH 6). Diese Bereiche werden von der gleichnamig geladenen Oberfläche der Nanostäbe stärker abgestoßen, was die Ausbildung von Tails und Loops begünstigt, die in das umgebende Lösungsmittel ragen. Derselbe pH-Effekt wurde in [55] beobachtet. Bezüglich der Adsorbatsmasse wurde in [176] berichtet, dass die adsorbierte Menge nicht signifikant durch den pH-Wert beeinflusst wird, wohl aber die Schichtdicke mit steigender Ladungsasymmetrie ferner des IEP ansteigt. Das stützt die Annahme einer lockereren Konformation des Adsorbates.

In e.i. Wasser bleibt die Schichtdicke nach Erreichen ihres Maximalwertes konstant, wohingegen sie in NaCl/MES-Lösung danach wieder sinkt. Da sich während dieser Abnahme außer der steigenden Anzahl an Gelatinemolekülen in der Lösung kein weiterer Parameter ändert, liegt es nahe eine erneute Konformationsänderung zu vermuten. Hone et al. [55] beobachten eine ähnliche Verringerung der Adsorbatschichtdicke, jedoch erst bei Gelatinekonzentrationen oberhalb von 2 g/dl im entangled Regime. Hier ist die Konzentration der gelösten Gelatinemoleküle so hoch, dass sie überlappen. Hone et al. bringen zusätzlich zur Elektrostatik noch osmotische Ursachen ins Spiel und vergleichen den Effekt mit der Kontraktion von neutralen Polymeren im Entangled-Regime. Da die in dieser Arbeit beobachtete Abnahme der Adsorbatschichtdicke jedoch bei stark verdünnten Gelatinekonzentrationen beobachtet wird, die in [55] nicht untersucht wurden, kann nur vermutet werden, dass ein Umordnungsprozess innerhalb der Schicht vonstatten geht, dessen genauer Ursprung anhand der OF-OT-Daten nicht nachvollzogen werden kann.

Bei der Endkonzentration der Messreihen von 2 g/dl nähern sich die Adsorbatschichtdicken sowohl in e.i. Wasser als auch in NaCl/MES-Lösung einem Wert von ca. 42 nm an. Das überrascht nicht, da die Parameter der pH- und Leitfähigkeitsstabilisierung so gewählt wurden, dass sie über die ganze Konzentrationsreihe hinweg den Werten dieser Konzentration entsprechen und bestätigt indirekt das gewählte Vorgehen.

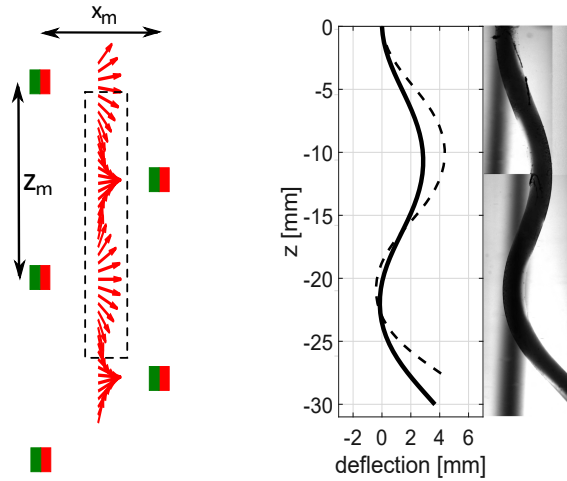
## A.3 Weitere Anhänge

### Konvergenz der Fixpunktiteration



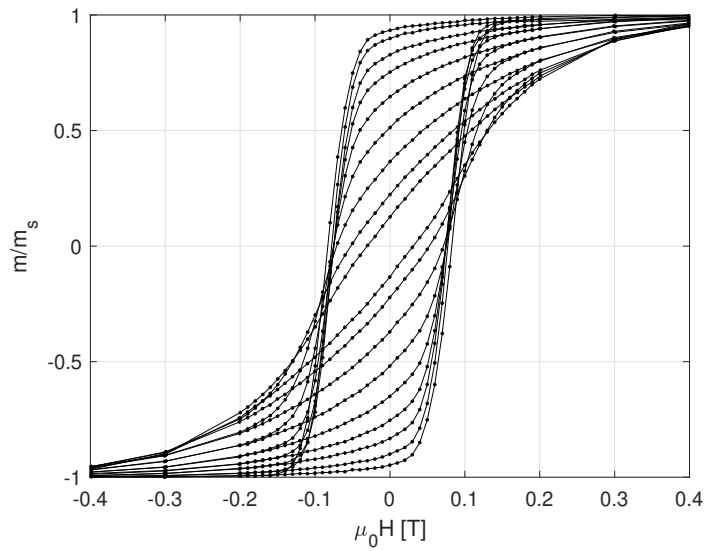
**Abb. A.10:** Lösung von Gleichung 5.19 mittels Fixpunktiteration: Auslenkung am freien Ende des Filaments bei der maximalen Feldstärke  $B = 85 \text{ mT}$  als Funktion der Iterationsschritte,  $\Theta_0 = 60^\circ$ . Die Lösung konvergiert alternierend gegen einen konstanten Wert.

## S-Deformation eines PAM-Komposites



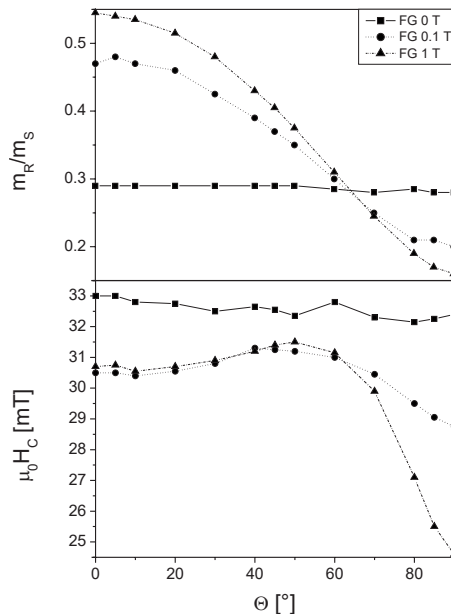
**Abb. A.11:** (links) Zweireihige Anordnung von Permanentmagneten zur Herstellung eines S-Biegefilaments. Das PAM-Nanostab-Komposit polymerisiert im gestrichelt eingezeichneten Bereich. Die Richtung der Flusslinien und somit die magnetische Texturrichtung des Kompositzylinders, ist als rote Pfeile eingezeichnet. (rechts) Fotografie des S-Biegefilaments und Biegelinie im HND-Modell (gestrichelt) und im eSW-Modell (schwarz,  $m = 1,7 \cdot 10^{-17} \text{ Am}^2$ ,  $K_a = 63 \text{ kJ/m}^3$ ,  $K_v = 3,5 \cdot 10^{-19} \text{ m}^3$ ,  $L = 32 \text{ mm}$ ,  $D = 0,84 \text{ mm}$ ,  $E = 350 \text{ Pa}$ ). Das eSW-Modell gibt die Verformung passend wieder, während das HND-Modell die Biegung überschätzt. Aus [102].

## Hysteresenschar des Referenzgeles

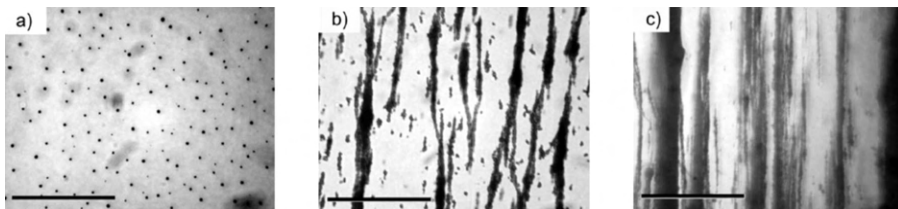


**Abb. A.12:** Orientierungsabhängige Hysteresenschar des Magnetisierungsreferenzkörpers, Kolloid Ni/G1 in 10 g/dl Gelatine.

Gesamte Seite aus [23]: *Magnetic properties of isotropic and anisotropic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based ferrogels and their applications torsional and rotational actuators*, S. Monz and A. Tschöpe and R. Birringer, *Phys.Rev.E* 78, 021404, 2008



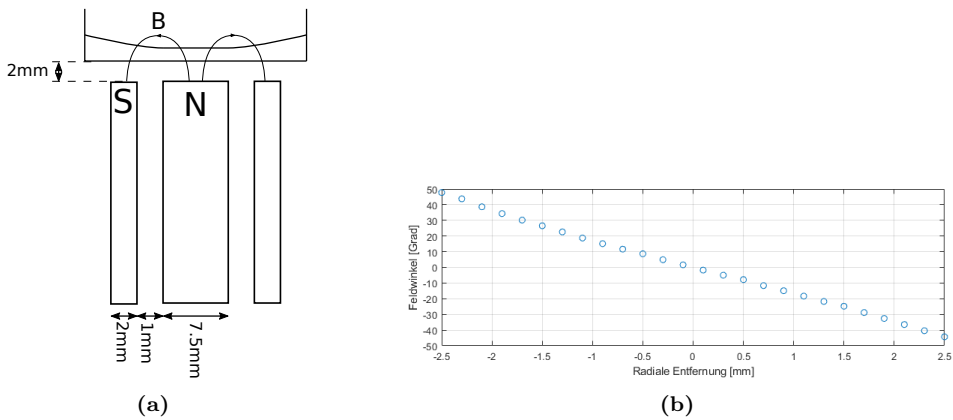
**Abb. A.13:** Winkelabhängige Remanenz und Koerzitivfeldstärke eines isotropen und zweier anisotroper Ferrogele aus Kobalt-Ferrit-Partikeln: Der Verlauf der Remanenz der bei 0,1 T ausgerichteten Partikel flacht im Vergleich zu 1 T ab, die Koerzitivfeldstärke bei hohen  $\Theta$  steigt [23].



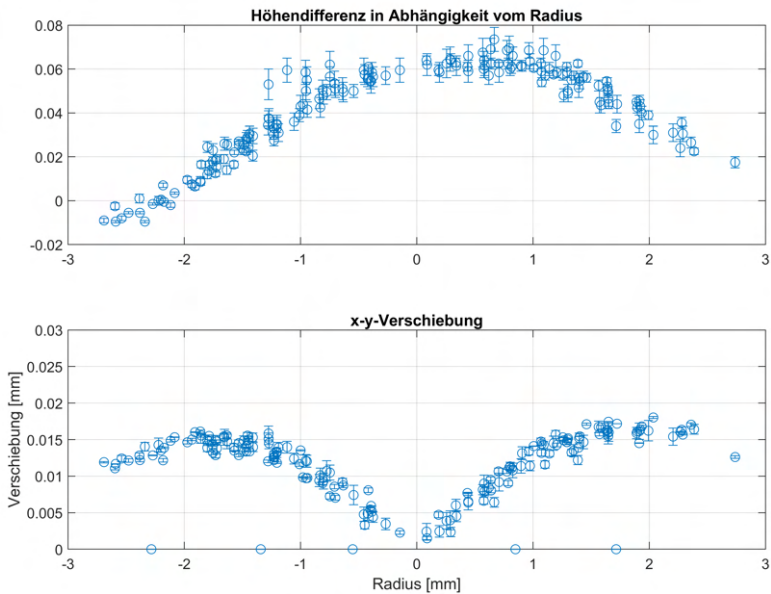
**Abb. A.14:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Ferrogele aus A.13: (a) isotrope Verteilung kugelförmiger Cluster (b) 0,1 T: Substrukturbildung (c) 1 T: ebenfalls Substrukturbildung, jedoch mit anderer Ausprägung [23].



Gesamte Seite aus [182]: *Drehmomentbasierte feldinduzierte Deformation eines zweidimensionalen Gelatine-Nanostab-Komposits*, D. Schmid, Bachelorarbeit 2019, Universität des Saarlandes

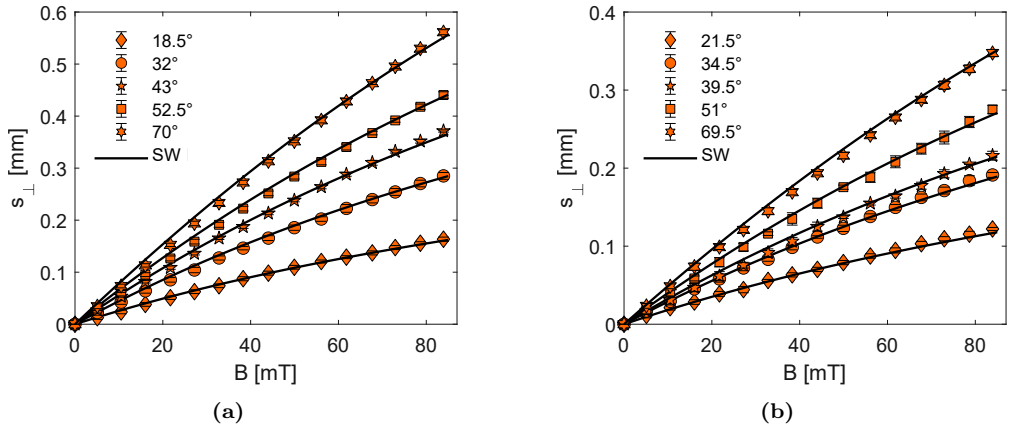


**Abb. A.15:** (a) Querschnitt durch die Anordnung von NdFeB-Zylinder und koaxialem Hohlzylinder zur Abscheidung eines texturierten Axialkomposits. (b) Gemessener Feldwinkel in der Abscheideebene (beide aus [182]).



**Abb. A.16:** Höhendifferenz  $H(B) - H(0)$  der kuppelförmigen Aufwölbung (oben) und radiale Verschiebung (unten) der deformierten 2-dimensionalen Kreisscheibe im homogenen Aktuationsfeld [182].

## Modellierung mit SW-Modell



**Abb. A.17:** Deformationskomponente  $s_{\perp}$  am freien Ende als Funktion der Aktuationsflussdichte für  $\Theta_0 < 70^\circ$  und simultane Anpassung mit dem SW-Modell, der planar texturierten Biegebalken (a) PL1 und (b) PL2. Fitparameter siehe Tabelle A.2.

		Fit	Modell	berechnet
PL1	$K_B$ [T <sup>-1</sup> ]	4,24(5)	SW	9(4)
	$C_a$ [T]	0,259(5)		0,26(4)
PL2	$K_B$ [T <sup>-1</sup> ]	2,95(3)	SW	6(4)
	$C_a$ [T]	0,263(4)		0,26(4)

**Tabelle A.2:** Modellierungsparameter  $K_B$  und  $C_a$  der Planarbalken PL1 und PL2 im SW-Modell und aus den physischen Kenngrößen kalkulierte Werte aus Tabelle 7.2.

## A.4 Publikationen

- A. Tschöpe, K. Birster, B. Trapp, P. Bender, R. Birringer: *Nanoscale rheometry of viscoelastic soft matter by oscillating field magneto-optical transmission using ferromagnetic nanorod colloidal probes*, Journal of applied Physics 116 (2014), S. 184305.
- A. Tschöpe, F. Krämer, K. Birster, M. Gratz, R. Birringer: *Quantification of magneto-optically active nanorods and inactive aggregates in nickel nanorod colloids*, Colloids and Interface Science Communications 10-11 (2016), S. 11-14.
- C. Schopphoven, K. Birster, R. Schweitzer, C. Lux, S. Huang, M. Kästner, G. Auerhammer, A. Tschöpe: *Elastic deformations in semi-dilute Ni nanorod/hydrogel composites*, Archive of Applied Mechanics 89 (2019), Nr. 1, S. 119-132.
- K. Birster, R. Schweitzer, C. Schopphoven, A. Tschöpe: *Magnetic torque-driven deformation of Ni-nanorod/hydrogel nanocomposites*, Physical Science Reviews [Online] (2020), <https://doi.org/10.1515/9783110569636-016>.
- K. Birster, R. Schweitzer, C. Schopphoven, A. Tschöpe: *Field-induced deformation of ferromagnetic soft nanocomposites*, Journal of Physics D: Applied Physics 55 (2022), S. 075003.



## Literaturverzeichnis

- [1] STOYCHEV, G. ; KIRILLOVA, A. ; IONOV, L.: Light-Responsive Shape-Changing Polymers. *Advanced Optical Materials* 7 (2019), S. 1900067.
- [2] LI, Y. ; RIOS, O. ; KEUM, J. ; CHEN, J. ; KESSLER, M. R.: Photoresponsive Liquid Crystalline Epoxy Networks with Shape Memory Behavior and Dynamic Ester Bonds. *ACS Applied Materials Interfaces* 8 (2016), S. 15750–15757.
- [3] CARPI, F. ; SALARIS, C. ; ROSSI, D. D.: Folded dielectric elastomer actuators. *Smart Materials and Structures* 16 (2007), Nr. 2, S. S300–S305.
- [4] KNAIAN, A. N.: *Electropermanent magnetic connectors and actuators: devices and their application in programmable matter*, Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Electrical Engineering and Computer Science, Dissertation, 2010.
- [5] SZABÓ, D. ; SZEGHY, G. ; ZRÍNYI, M.: Shape Transition of Magnetic Field Sensitive Polymer Gels. *Macromolecules* 31 (1998), Nr. 19, S. 6541–6548.
- [6] TOKAREV, I. ; MINKO, S.: Stimuli-responsive hydrogel thin films. *Soft Matter* 5 (2009), S. 511–524.
- [7] KIM, J. ; CHUNG, S. E. ; CHOI, S.-E. ; LEE, H. ; KIM, J. ; KWON, S.: Programming magnetic anisotropy in polymeric microactuators. *Nature Materials* 10 (2011), S. 747–752.
- [8] DILLER, E. ; ZHUANG, J. ; ZHAN LUM, G. ; EDWARDS, M. R. ; SITTI, M.: Continuously distributed magnetization profile for millimeter-scale elastomeric undulatory swimming. *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014), Nr. 17, S. 174101.
- [9] LUM, G Z. ; YE, Z. ; DONG, X. ; MARVI, H. ; ERIN, O.r ; HU, W. ; SITTI, M.: Shape-programmable magnetic soft matter. *Proc. Nat. Acad. Sci.* 113 (2016), Nr. 41, S. E6007–E6015.
- [10] HUANG, H.-W. ; SAKAR, M. S. ; PETRUSKA, A.J. ; PANÉ, S. ; NELSON, B. J.: Soft micromachines with programmable motility and morphology. *Nature Comm.* 7 (2016), S. 12263.
- [11] KIM, Y. ; YUK, H. ; ZHAO, R. ; CHESTER, S. A. ; ZHAO, X.: Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials. *Nature* 558 (2018), S. 274–279.
- [12] SONG, H. ; LEE, H. ; LEE, J. ; CHOE, J. K. ; LEE, S. ; YI, J. Y. ; PARK, S. ; YOO, J.-W. ; KWON, M. S. ; KIM, J.: Reprogrammable Ferromagnetic Domains for Reconfigurable Soft Magnetic Actuators. *Nano Letters* 20 (2020), Nr. 7, S. 5185–5192.
- [13] VARGA, Z. ; FILIPCSEI, G. ; ZRINYI, M.: Magnetic field sensitive functional elastomers with tuneable elastic modulus. *Polymer* 47 (2006), Nr. 1, S. 227 – 233.

- [14] GUNDERMANN, T. ; GÜNTHER, S. ; BORIN, D. ; ODENBACH, S.: A comparison between micro- and macro-structure of magnetoactive composites. *Journal of Physics Conference Series* 412 (2013), S. 012027.
- [15] ZRINYI, M. ; BARSÍ, L. ; BUKI, A.: Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *J. Chem. Phys.* 104 (1996), Nr. 21, S. 8750–8756.
- [16] COLLIN, D. ; AUERNHAMMER, G. ; GAVAT, O. ; MARTINOTY, P. ; BRAND, H. R.: Frozen-In Magnetic Order in Uniaxial Magnetic Gels: Preparation and Physical Properties. *Macromolecular Rapid Communications* 24 (2003), Nr. 12, S. 737–741.
- [17] ZUBAREV, A.: On the theory of the magnetic deformation of ferrogels. *Soft Matter* 8 (2012), S. 3174–3179.
- [18] MOROZOV, Konstantin ; SHLIOMIS, Mark ; YAMAGUCHI, Hiroshi: Magnetic deformation of ferrogel bodies: Procrustes effect. *Physical Review E* 79 (2009), S. 040801.
- [19] IVANEYKO, D. ; TOSHCHEVIKOV, V. ; SAPHIANNIKOVA, M. ; HEINRICH, G.: Mechanical properties of magneto-sensitive elastomers: unification of the continuum-mechanics and microscopic theoretical approaches. *Soft Matter* 10 (2014), S. 2213–2225.
- [20] ZUBAREV, A.: Magnetodeformation of ferrogels and ferroelastomers: Effect of microstructure of the particles' spatial disposition. *Physica A* 392 (2013), Nr. 20, S. 4824–4836.
- [21] STOLBOV, O. V. ; RAIKHER, Y. L.: Magnetostriction effect in soft magnetic elastomers. *Archive of Applied Mechanics* 89 (2019), Nr. 1, S. 63–76.
- [22] METSCH, P. ; KALINA, K. A. ; SPIELER, C. ; KÄSTNER, M.: A numerical study on magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. *Comput. Mater. Sci.* 124 (2016), S. 364–374.
- [23] MONZ, S. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Magnetic properties of isotropic and anisotropic  $CoFe_2O_4$  -based ferrogels and their application as torsional and rotational actuators. *Phys. Rev. E* 78 (2008), S. 021404.
- [24] STONER, E. C. ; WOHLFARTH, E. P.: A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 240 (1948), Nr. 826, S. 599–642.
- [25] GÜNTHER, A. ; MONZ, S. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R. ; MICHELS, A.: Angular dependence of coercivity and remanence of Ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320 (2008), Nr. 7, S. 1340–1344.
- [26] BENDER, P.: *Untersuchung der elastischen Eigenschaften von Gelatine-Gelen mittels Magnetisierungsmessungen unter Verwendung von Nickelnanostäben als Sonden*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2012.
- [27] SCHOPPHOVEN, C.: *Quantitative Modellierung der Rotation ferromagnetischer Nanostäbe in elastischen Matrizen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2018.
- [28] GÜNTHER, A. ; BENDER, P. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Rotational diffusion of magnetic nickel nanorods in colloidal dispersions. *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011), S. 325103.

- [29] GRATZ, M. ; TSCHÖPE, A.: Optical transmission versus ac magnetization measurements for monitoring colloidal Ni nanorod rotational dynamics. *J. Phys. D: Applied Physics* 50 (2016), S. 015001.
- [30] TSCHÖPE, A. ; BIRSTER, K. ; TRAPP, B. ; BENDER, P. ; BIRNINGER, R.: Nanoscale rheometry of viscoelastic soft matter by oscillating field magneto-optical transmission using ferromagnetic nanorod colloidal probes. *Journal of applied Physics* 116 (2014), S. 184305.
- [31] GRATZ, M. ; TSCHÖPE, A.: Size Effects in the Oscillatory Rotation Dynamics of Ni Nanorods in Poly(ethylene oxide) Solutions. *Macromolecules* 52 (2019), S. 6600–6612.
- [32] SCHRITTWIESER, S. ; LUDWIG, F. ; DIECKHOFF, J. ; TSCHÖPE, A. ; GÜNTHER, A. ; RICHTER, M. ; HUETTEN, A. ; BRÜCKL, H. ; SCHOTTER, J.: Direct Protein Detection in the Sample Solution by Monitoring Rotational Dynamics of Nickel Nanorods. *Small Biosensors* 10 (2013), S. 407–411.
- [33] BENDER, P. ; GÜNTHER, A. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Synthesis and characterization of uniaxial ferrogels with Ni nanorods as magnetic phase. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011), Nr. 15, S. 2055 – 2063.
- [34] BENDER, P. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Determination of the shear modulus of gelatine hydrogels by magnetization measurements using dispersed nickel nanorods as mechanical probes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 346 (2013), S. 152–160.
- [35] BENDER, P. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Magnetization measurements reveal the local shear stiffness of hydrogels probed by ferromagnetic nanorods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 372 (2014), S. 187–194.
- [36] PULJIZ, M. ; MENZEL, A. M.: Forces and torques on rigid inclusions in an elastic environment: Resulting matrix-mediated interactions, displacements, and rotations. *Physical Review Letters E* 95 (2017), S. 053002.
- [37] SCHOPPHOVEN, C. ; BIRSTER, K. ; SCHWEITZER, R. ; LUX, C. ; HUANG, S. ; KÄSTNER, M. ; AUERNHAMMER, G. ; TSCHÖPE, A.: Elastic deformations in semi-dilute Ni nanorod/hydrogel composites. *Archive of Applied Mechanics* 89 (2019), Nr. 1, S. 119–132.
- [38] WANG, M. ; HE, L. ; YIN, Y.: Magnetic field guided colloidal assembly. *Materials Today* 16 (2013), Nr. 4, S. 110–116.
- [39] TOKAREV, A. ; GU, Y. ; ZAKHARCHENKO, A. ; TROTSSENKO, O. ; LUZINOV, I. ; KORNEV, K. G. ; MINKO, S.: Reconfigurable Anisotropic Coatings via Magnetic Field-Directed Assembly and Translocation of Locking Magnetic Chains. *Advanced Functional Materials* 24 (2014), S. 4738–4745.
- [40] MIROWSKI, E. ; MORELAND, J. ; RUSSEK, S. E. ; DONAHUE, M. J.: Integrated microfluidic isolation platform for magnetic particle manipulation in biological systems. *Applied Physics Letter* 84 (2004), S. 1786–1788.
- [41] LIU, C. ; STAKENBORG, T. ; PEETERS, S. ; LAGAE, L.: Cell manipulation with magnetic particles toward microfluidic cytometry. *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 102014.

- [42] DENG, T. ; WHITESIDES, G. M. ; RADHAKRISHNAN, M. ; ZABOW, G. ; PRENTISS, M.: Manipulation of magnetic microbeads in suspension using micromagneticsystems fabricated with soft lithography. *Applied Physics Letters* 78 (2001), S. 1775–1777.
- [43] YELLEN, B. B. ; FRIDMAN, G. ; FRIEDMAN, G.: Ferrofluid lithography. *Nanotechnology* 15 (2004), S. 562–565.
- [44] CZESLIK, C.: Proteinadsorption an festen Grenzflächen. *Chemie in unserer Zeit* 40 (2006), S. 238–245.
- [45] *Kapitel Proteins at Interfaces - An Overview.* In: BRASH, J. L. ; HORBETT, T. A.: *Proteins ant Interfaces II.* ACS Symposium Series, 1995.
- [46] ECHAVE, M.C ; BURGO, S. del ; PEDRAZ, J.L. ; ORIVE, G.: Gelatin as Biomaterial for Tissue Engineering. *Current Pharmaceutical Design* 23 (2017), S. 3567–3584.
- [47] GHASEMI-MOBARAKEH, L. ; PRABHAKARAN, M. P. ; MORSHED, M. ; NASR-ESFAHANI, M. ; RAMAKRISHNA, S.: Electrospun poly( $\epsilon$ -caprolactone)/gelatin nanofibrous scaffolds for nerve tissue engineering. *Biomaterials* 29 (2008), S. 4532–4539.
- [48] LAI, J.: Biocompatibility of chemically cross-linked gelatin hydrogels for ophthalmic use. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 21 (2010), S. 1899–1911.
- [49] LIESEGANG, J. F.: *Die Gelatine in der Medizin*, Universität Heidelberg, Dissertation, 2007. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.11588/heidok.00007757>. – DOI <https://doi.org/10.11588/heidok.00007757>.
- [50] BORGINON, H.: Photographic Properties of the Gelatin Macromolecule. *The Journal of Photographic Science* 15 (1967), S. 207–214.
- [51] BERENDSEN, R. ; BORGINON, H.: The Adsorption of Gelatin on Silver Bromide. *The Journal of Photographic Science* 16 (1968), S. 194–198.
- [52] MATERNAGHAN, T. J. ; BANGHAM, O. B. ; OTTEWILL, R. H.: The Adsorbed Layer of Gelatin on Silver Bromide - Its Nature and Photographic Significance. *The Journal of Photographic Science* 28 (1980), S. 1–14.
- [53] KAWANISHI, N. ; CHRISTENSON, H. K. ; NINHAM, B. W.: Measurement of the Interaction between Adsorbed Polyelectrolytes: Gelatin on Mica Surfaces. *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), S. 4611–4617.
- [54] VAYNBERG, K. A. ; WAGNER, N. J. ; SHARMA, R. ; MARTIC, P.: Structure and Extent of Adsorbed Gelatin on Acrylic Latex and Polystyrene Colloidal Particles. *Journal of Colloid and Interface Science* 205 (1998), S. 131–140.
- [55] HONE, J. H. E. ; HOWE, A. M. ; WHITESIDES, T. H.: Structure and Extent of Adsorbed Gelatin on Acrylic Latex and Polystyrene Colloidal Particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 161 (2000), S. 283–306.
- [56] HE, L. ; HU, Y. ; HAN, X. ; LU, Y. ; LU, Z. ; YIN, Y.: Assembly and Photonic Properties of Superparamagnetic Colloids in Complex Magnetic Fields. *Langmuir* 27 (2011), Nr. 22, S. 13444–13450.



- [57] SKOMSKI, R.: Nanomagnetism. *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003), S. R841.
- [58] SKOMSKI, R. S. ; COEY, J.M.D.: *Permanent Magnetism*. 6. Auflage. Institute of Physics Publishing, 1999.
- [59] AHARONI, A.: *Introduction to the Theory of Ferromagnetism, (1996)*. 2. Auflage. Oxford University Press: New York, 1996.
- [60] BLUNDELL, S.: *Magnetism in Condensed Matter*. 1. Auflage. Cambridge University Press New York, 2009.
- [61] SKOMSKI, R. ; COEY, J. M. D.: *Permanent Magnetism*. Institute of Physics Publishing, London, 1999. – ISBN 0750304782.
- [62] TANNOUS, C. ; GHADDAR, A. ; GIERALTOWSKI, J.: Geometric signature of reversal modes in ferromagnetic nanowires. *Europhysics Letters* 91 (2010), S. 17001.
- [63] MEEKER, D. C.: *Finite Elemente Magnetism*. <http://www.femm.info>. – Version 4.2, 21.4.2019.
- [64] ROSS, C. A. ; HWANG, M. ; SHIMA, M. ; CHENG, J. Y. ; FARHOUD, M. ; SAVAS, T. A. ; SMITH, H. I. ; SCHWARZACHER, W. ; ROSS, F. M. ; REDJDAL, M. ; HUMPHREY, F. B.: Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays. *Physical Review B* 65 (2002), S. 144417.
- [65] NIELSCH, K. ; WEHRSPHON, R. B. ; BARTHEL, J. ; KIRSCHNER, J. ; GÖSELE, U. ; FISCHER, S. F. ; KRONMÜLLER, H.: Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 9, S. 1360–1362.
- [66] AG2GAEH: *Ellipsoid-rot-ax.svg*. <https://de.wikipedia.org/wiki/Rotationsellipsoid#/media/Datei:Ellipsoid-rot-ax.svg>. – Version 17.8.2018.
- [67] OSBORN, J. A.: Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review* 67 (1945), S. 11–12.
- [68] SKOMSKI, R. ; HADJIPANAYIS, G. C. ; SELLMYER, D. J.: Effective Demagnetizing Factors of Complicated Particle Mixtures. *IEEE Transactions on Magnetism* 43 (2007), Nr. 6, S. 2956–2958.
- [69] NETZELMANN, U.: Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes. *Journal of Applied Physics* 68 (1990), S. 1800–1807.
- [70] TANNOUS, C. ; GIERALTOWSKI, J.: The Stoner–Wohlfarth model of ferromagnetism. *European Journal of Physics* 29 (2008), mar, Nr. 3, S. 475–487. <http://dx.doi.org/10.1088/0143-0807/29/3/008>. – DOI 10.1088/0143-0807/29/3/008.
- [71] AHARONI, Amikam: Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid. *J. Appl. Phys.* 82 (1997), S. 1281. <http://dx.doi.org/10.1063/1.365899>. – DOI 10.1063/1.365899.
- [72] CHIPPADE, U. ; LANGRANA, N. ; YURKE, B.: Complete mechanical characterization of soft media using nonspherical rods. *Journal of Applied Physics* 106 (2009), Nr. 6, S. 063528.

- [73] BENDER, P. ; KRÄMER, F. ; TSCHÖPE, A. ; BIRNINGER, R.: Influence of dipolar interactions on the angular-dependent coercivity of nickel nanocylinders. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015), Nr. 14, S. 145003.
- [74] SCHOPPHOVEN, C. ; TSCHÖPE, A.: Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical torque in an elastic environment. *Journal of Physics D: Applied Physics* 51 (2018), S. 115005.
- [75] BIRSTER, K. ; SCHWEITZER, R. ; SCHOPPHOVEN, C. ; TSCHÖPE, A.: Field-induced deformation of ferromagnetic soft nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics* 55 (2022), S. 075003.
- [76] CHANTRELL, R W. ; O'GRADY, K: Magnetic characterization of recording media. *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 (1992), Nr. 1, S. 1.
- [77] IVANOV, Y. P. ; VAZQUEZ, M. ; CHUBYKALO-FESENKO, O.: Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (2013), Nr. 48, S. 485001.
- [78] BRAUN, Hans-Benjamin: Nucleation in ferromagnetic nanowires—magnetostatics and topology. *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 8, S. 6172–6174.
- [79] EDWARDS, B. F. ; RIFFE, D. M. ; JI, J.-Y. ; BOOTH, W. A.: Interactions between uniformly magnetized spheres. *American Journal of Physics* 85 (2017), Nr. 2, S. 130–134.
- [80] KANTOROVICH, S. ; PYANZINA, E. ; SCIORTINO, F.: The influence of shape anisotropy on the microstructure of magnetic dipolar particles. *Soft Matter* 9 (2013), S. 6594.
- [81] VARÓN, M. ; BELAGGIA, M. ; KASAMA, T. ; HARRISON, R. J. ; DUNIN-BORKOWSKI, R. E. ; PUNTES, V. F. ; FRANSEN, C.: Dipolar Magnetism in Ordered and Disordered Low-Dimensional Nanoparticle Assemblies. *Scientific Reports* 3 (2013), S. 1234.
- [82] VARÓN, M. ; PENA, L. ; BALCELLS, L. ; SKUMRYEV, V. ; MARTINEZ, B. ; PUNTES, V.: Dipolar driven spontaneous self assembly of superparamagnetic Co Nanoparticles into micrometric rice-grain like structures. *Langmuir* 26 (2009), Nr. 1, S. 109–116.
- [83] ALVAREZ, C. E. ; KLAPP, S. H. L.: Translational and rotational dynamics in suspensions of magnetic nanorods. *Soft Matter* 9 (2013), S. 8761.
- [84] GU, Y. ; RUTOVYY, R. ; CUSTER, J. ; LUZINOV, I. ; KORNEV, K. G.: A gradient field defeats the inherent repulsion between magnetic nanorods. *Royal Society Open Science* 1 (2014), S. 140271.
- [85] NIELSCH, K. ; WEHRSPHON, R.B. ; BARTHEL, J. ; KIRSCHNER, J. ; FISCHER, S.F. ; KRONMÜLLER, H. ; SCHWEINBÖCK, T. ; WEISS, D. ; GÖSELE, U.: High density hexagonal nickel nanowire array. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 249 (2002), Nr. 1-2, S. 234 – 240.
- [86] CHANDRASEKHAR, S.: Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of Modern Physics* 15 (1943), S. 1–89.

- [87] WOHLFARTH, E. P.: Relations between Different Modes of Acquisition of the Remanent Magnetization of Ferromagnetic Particles. *Journal of Applied Physics* 29 (1958), Nr. 3, S. 595–596.
- [88] WEHLAND, F. ; STANCU, A. ; ROCHETTE, P. ; DEKKERS, M.J. ; APPEL, E.: Experimental evaluation of magnetic interaction in pyrrhotite bearing samples. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* 153 (2005), Nr. 4, S. 181–190.
- [89] GAO, R. W. ; CHEN, W. ; ZHANG, J. C. ; FONG, W. C. ; LI, W. ; LI, X. M.: Intergrain interaction, coercivity and Henkel plot for NdFeB magnets. *Journal of Materials Science Technology* 17 (2001), Nr. Suppl. 1, S. S93–S96.
- [90] FEARON, M. ; WOHLFARTH, E. P.: A theoretical study of interaction effects on the remanence curves of particulate dispersions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 86 (1990), S. 197–206.
- [91] CHANTRELL, R. W. ; FEARON, M. ; WOHLFARTH, E. P.: The time-dependent magnetic behaviour of fine particle systems. *physica status solidi (a)* 97 (1986), Nr. 1, S. 213–221.
- [92] SKOMSKI, R. ; H.-P.-OEPEN ; KIRSCHNER, J.: Micromagnetics of ultrathin films with perpendicular magnetic anisotropy. *Physical Review B* 58 (1998), Nr. 6, S. 3223–3227.
- [93] COUELLE, E. ; BOSSIS, G.: Magnetostriction and piezoresistivity in elastomers filled with magnetic particles. *Journal of Advanced Science* 17 (2005), Nr. 1+2, S. 132–138.
- [94] STEPANOV, G. V. ; BORIN, D. Y. ; RAIKHER, Yu. L. ; MELENEV, P. V. ; PEROV, N. S.: Motion of ferroparticles inside the polymeric matrix in magnetoactive elastomers. *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), S. 204121.
- [95] MATTEI, J.-L. ; FLOC'H, M. L.: Percolative behaviour and demagnetizing effects in disordered heterostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 257 (2003), S. 335–345.
- [96] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Adsorption and Scattering of Light by Small Particles*. 1. Auflage. John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [97] KRÄMER, F.: *Quantitative modeling of the magnetic field-dependent optical transmission of silica coated nickel nanorod colloids*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2017.
- [98] KLEIN, T. ; LAPTEV, A. ; GÜNTHER, A. ; BENDER, P. ; TSCHÖPE, A.: Magnetic-field-dependent optical transmission of nickel nanorod colloidal dispersions. *Journal of Applied Physics* 106 (2009), S. 114301.
- [99] TSCHÖPE, A. ; KRÄMER, F. ; BIRSTER, K. ; GRATZ, M. ; BIRINGER, R.: Quantification of magneto-optically active nanorods and inactive aggregates in nickel nanorod colloids. *Colloids and Interface Science Communications* 10-11 (2016), S. 11–14.
- [100] GÜNTHER, A.: *Hydrodynamische Eigenschaften von magnetischen Nickelnanostäben in kolloidaler Suspension*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2011.
- [101] WELZEL, P. B. ; PROKOPH, S. ; ZIERIS, A. ; GRIMMER, M. ; ZSCHOCHE, S. ; FREUDENBERG, U. ; WERNER, C.: Modulating Biofunctional starPEG Heparin Hydrogels by Varying Size and Ratio of the Constituents. *Polymers* 3 (2011), S. 602–620.

- [102] BIRSTER, K. ; SCHWEITZER, R. ; SCHOPPHOVEN, C. ; TSCHÖPE, A.: Magnetic torque-driven deformation of Ni-nanorod/hydrogel nanocomposites. *Physical Sciences Reviews [online]* (2020). <https://doi.org/10.1515/9783110569636-016>.
- [103] RAIKHER, Yu. L. ; RUSAKOV, V. V. ; COFFEY, W. T. ; KALMYKOV, Yu. P.: Dynamic susceptibilities of an assembly of dipolar particles in an elastic environment. *Physical Review E* 63 (2001), S. 031402.
- [104] ORTEGA, A. ; TORRE, J. G. I.: Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solutions. *Journal of Chemical Physics* 119 (2003), S. 9914.
- [105] TIRADO, M.M. ; TORRE, J. G. I.: Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders. *Journal of Chemical Physics* 73 (1980), S. 1986.
- [106] ARAGON, S.R ; FLAMIK, D.: High Precision Transport Properties of Cylinders by the Boundary Element Method. *Macromolecules* (2009), Nr. 42, S. 6290–6299.
- [107] MORIWAKI, H. ; YOSHIKAWA, Y. ; MORIMOTO, T.: Oxide Films on Iron and Nickel Ultrafine Particles Studied with Zero Point of Charge Measurements. *Langmuir* 6 (1990), S. 847–850.
- [108] SESTÁK, J. ; AMBROS, F.: On the use of the rolling-ball viscometer for the measurement of rheological parameters of power law fluids. *Rheologica Acta* 12 (1973), S. 70–76.
- [109] NIELSCH, K.: *Hochgeordnete ferromagnetische Nano-Stabensembles*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2002.
- [110] FRANKLIN, Richard W.: Structure of Non-porous Anodic Films on Aluminium. *Nature* 180 (1957), S. 1470–1471.
- [111] LAPTEV, A.: *Magnetfeldabhängige optische Transmission von Nanostab-Ferrofluiden*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2009.
- [112] KELLER, F. ; HUNTER, M. S. ; ROBINSON, D. L.: Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society* 100 (1953), Nr. 9, S. 411–419.
- [113] LI, A. P. ; MULLER, F. ; BIRNER, A. ; NIELSCH, K. ; GOSELE, U.: Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 11, S. 6023–6026.
- [114] G. E. THOMPSON, G. C. W.: Porous anodic film formation on aluminium. *Nature* 290 (1981), S. 230–232.
- [115] JESSENSKY, O. ; MULLER, F. ; GOSELE, U.: Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* 72 (1998), Nr. 10, S. 1173–1175.
- [116] LI, Feiyue ; ZHANG, Lan ; METZGER, Robert M.: On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chemistry of Materials* 10 (1998), Nr. 9, S. 2470–2480.
- [117] J. P. O’SULLIVAN, G. C. W.: The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. *Proc. R. Soc. Lond. A* 317 (1970), S. 511–543.
- [118] MASUDA, H. ; FUKUDA, F.: Ordered Metal Nanohole Arrays by a Two-Step Replication of Honeycombstructures of Anodic Alumina. *Science* 268 (1995), S. 1466.

- [119] MASUDA, Hideki ; SATOH, Masahiro: Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. *Japanese Journal of Applied Physics* 35 (1996), Nr. Part 2, No. 1B, S. L126–L129.
- [120] BENDER, P.: *Templatbasierte Synthese formanisotroper magnetischer Partikel und Untersuchung ihrer magnetischen Eigenschaften in Ferrogelen*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2008.
- [121] WATTS, O. P.: Rapid nickel plating. *Transactions of The American Electrochemical Society* 19 (1916), S. 395.
- [122] GRATZ, M.: *Untersuchung der Rotationsdynamik von ferromagnetischen Nanostäben in Polyethylenoxid-Lösungen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2020.
- [123] COSSERAT, E. ; COSSERAT, F.: *Théorie des corps déformables*. A. Hermann et fils, 1909.
- [124] SCHÄFER, H.: Das Cosserat-Kontinuum. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Mechanik* 47 (1967), Nr. 8, S. 485–498.
- [125] ERINGEN, A. C.: Linear theory of micropolar elasticity. *Journal of Mathematics and Mechanics* 15 (1966), Nr. 6, S. 909–923.
- [126] ERINGEN, A. C.: Linear theory of micropolar viscoelasticity. *International Journal of Engineering Science* 5 (1967), Nr. 2, S. 19–204.
- [127] LAKES, R. ; DRUGAN, W. J.: Bending of a Cosserat Elastic Bar of Square Cross Section: Theory and Experiment. *Journal of Applied Mechanics* 82 (2015), Nr. 9.
- [128] KOTERA, H. ; SAWADA, M. ; SHIMA, S.: Magnetic Cosserat Continuum Theory to Simulate Behavior of Magnetic Powder during Compaction in Applied Magnetic Field. *Metals and Materials* 4 (1998), S. 354–358.
- [129] KOTERA, H. ; SAWADA, M. ; SHIMA, S.: Cosserat continuum theory to simulate microscopic rotation of magnetic powder in applied magnetic field. *International Journal of Mechanical Sciences* 42 (2000), S. 129–145.
- [130] TOUPIN, R.: Elastic materials with couple-stresses. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 11 (1962), S. 385–414.
- [131] MINDLIN, RD ; TIERSTEN, HF: Effects of couple-stresses in linear elasticity. *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 11 (1962), S. 415–488.
- [132] HADJESFANDIARI, A. R. ; DARGUSH, G. F.: Couple stress theory for solids. *International Journal of Solids and Structures* 48 (2011), Nr. 18, S. 2496 – 2510.
- [133] ZHAO, R. ; KIM, Y. ; CHESTER, S. A. ; SHARMA, P. ; ZHAO, X.: Mechanics of hard-magnetic soft materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 124 (2019), S. 244–263.
- [134] *Kapitel 8 - Balken mit Schubanteil*. In: MERKEL, M. ; ÖCHSNER, A.: *Eindimensionale Finite Elemente*. Springer, 2010.
- [135] DANKERT, J. ; DANKERT, H.: *Technische Mechanik*. Springer Vieweg, 2013.

- [136] SCHMID, P.: *Antriebsprinzipien für aktive mikromechanische Bauelemente auf der Basis polykristalliner Diamantfilme*, Universität Ulm, Dissertation, 2007.
- [137] CLELAND, A. N.: *Foundations of Nanomechanics*. Springer Vieweg, 2003.
- [138] TAKIGAWA, T. ; MORINO, Y. ; URAYAMA, K. ; MASUDA, T.: Poisson's ratio of polyacrylamide (PAAm) gels. *Polymer Gels and Networks* 4 (1996), Nr. 1, S. 1 – 5.
- [139] *Kapitel Polyacrylamid-Gel-Elektrophorese*. In: WESTERMEIER, R.: *Lexikon der Medizinischen Laboratoriumsdiagnostik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019, S. 1910–1911.
- [140] MATZELLE, T. R. ; GEUSKENS, G. ; KRUSE, N.: Elastic properties of poly(*n*-isopropylacrylamide) and poly(acrylamide) hydrogels studied by scanning force microscopy. *Macromolecules* 36 (2003), S. 2926–2931.
- [141] SEHGAL, A. ; LALATONNE, Y. ; BERRET, J.-F. ; MORVAN, M.: Precipitation-Redispersion of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly(acrylic acid): Toward Stable Dispersions. *Langmuir* 21 (2005), S. 9359–9364.
- [142] SCHWEITZER, R.: *Drehmomentbasierte Aktoren aus Ni-Nanostab/Hydrogel Kompositen*. Universität des Saarlandes, Bachelorarbeit, 2017.
- [143] *Kapitel Marine Collagen: Extraction and Applications*. In: BERILLIS, P.: *Research Trends in Biochemistry, Molecular Biology and Microbiology*. SMGroup, 2015.
- [144] SZPAK, P.: Fish bone chemistry and ultrastructure: implications for taphonomy and stable isotope analysis. *Journal of Archaeological Science* 37 (2011), S. 3348–3372.
- [145] *Kapitel Collagen and gelatin from marine by-products*. In: REGENSTEIN, J. M. ; ZHOU, P.: *Maximising the Value of Marine By-Products*. Woodhead Publishing Series in Food Science, 2007.
- [146] FOOX, M. ; ZILBERMAN, M.: Drug delivery from gelatin-based systems. *Expert Opinion on Drug Delivery* 12 (2015), Nr. 9, S. 1547–1563.
- [147] XING, Q. ; YATES, K. ; VOGT, C. ; QUIAN, Z. ; FROST, M. C. ; ZHAO, F.: Increasing Mechanical Strength of Gelatin Hydrogels by Divalent Metal Ion Removal. *Nature Scientific Reports* 4 (2013), S. 4706.
- [148] KARTHIKA, A. ; KAVITHA, L. ; SURENDIRAN, M. ; KANNAN, S. ; GOPI, D.: Fabrication of divalent ion substituted hydroxyapatite/gelatin nanocomposite coating on electron beam treated titanium: mechanical, anticorrosive, antibacterial and bioactive evaluations. *RSC Advances* 5 (2015), S. 47314–47352.
- [149] HAFIDZ, R. M. ; YAAKOB, C. M. ; ISMAIL, A. ; NOORFAIZAN, A.: Chemical and functional properties of bovine and porcine skin gelatin. *International Food Research Journal* 18 (2011), S. 787–791.
- [150] NORDE, W.: My voyage of discovery to proteins in flatland ... and beyond. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 61 (2008), S. 1–9.
- [151] VOS, W. M. ; LINDHOUD, S.: Overcharging and charge inversion: Finding the correct explanation(s). *Advances in Colloid and Interface Science* 274 (2019), S. 102040.

- [152] NORDE, W.: Driving forces for protein adsorption at solid surfaces. *Advances in Materials Science - ICAMS 2020 Part II* 103 (1996), Nr. 1, S. 5–18.
- [153] BREMER, M. ; DUVAL, J. ; NORDE, W. ; LYKLEMA, J.: Electrostatic interactions between immunoglobulin molecules and a charged sorbent. *Colloids and Surfaces A* 250 (2004), S. 29–42.
- [154] DEMANÈCHE, S. ; CHAPEL, J. P. ; MONROZIER, L. J. ; QUIQUAMPOIX, H.: Dissimilar pH-dependent adsorption features of bovine serum albumin and alpha-chymotrypsin on mica probed by AFM. *Colloids and Surfaces B* 70 (2009), S. 226–232.
- [155] LYKLEMA, J.: Proteins at solid–liquid interfaces A colloid-chemical review. *Colloids and Surfaces* 10 (1984), S. 33–42.
- [156] BOHIDAR, H. B. ; JENA, S.: Study of sol-state properties of aqueous gelatin solutions. *Journal of Chemical Physics* 100 (1994), S. 6888–6895.
- [157] GUO, L. ; COLBY, H. ; LUSIGNAN, C. P. ; HOWE, A. M.: Physical Gelation of Gelatin Studied with Rheo-Optics. *Macromolecules* 36 (2003), S. 10009–10020.
- [158] OLIVARES, M. L. ; PEIROTTI, M. B. ; DEIBER, J. A.: Analysis of gelatin chain aggregation in dilute aqueous solutions through viscosity data. *Food Hydrocolloids* 20 (2006), S. 1039–1049.
- [159] DJABOUROV, M.: Architecture of gelatin gels. *Contemporary Physics* 29 (1988), S. 273–297.
- [160] NORMAND, V. ; MULLER, S. ; RAVEY, J.-C. ; PARKER, A.: Gelation Kinetics of Gelatin: A Master Curve and Network Modeling. *Macromolecules* 33 (1999), S. 1063–1071.
- [161] DJABOUROV, M. ; MAQUET, J. ; THEVENEAU, H. ; LEBLOND, J. ; PAPON, P.: Kinetics of gelation of aqueous gelatin solutions. *British Polymer Journal* 17 (1985), S. 169–174.
- [162] DAMINK, L. ; DIJKSTRA, P. ; LUYN, M. V. ; WACHEM, P. V. ; NIEUWENHUIS, P. ; FEIJEN, J.: Glutaraldehyde as a crosslinking agent for collagen-based biomaterials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 6 (1995), S. 460–472.
- [163] FARRIS, S. ; SONG, J. ; HUANG, Q.: Alternative Reaction Mechanism for the Cross-Linking of Gelatin with Glutaraldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58 (2010), Nr. 2, S. 998–1003.
- [164] BIGI, A. ; COJAZZI, G. ; PANZAVOLTA, S. ; RUBINI, K. ; ROVERI, N.: Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials* 22 (2001), S. 763–768.
- [165] HIGGS, P. G. ; ROSS-MURPHY, S. B.: Creep measurements on gelatin gels. *International Journal of Biological Macromolecules* 12 (1990), S. 233–240.
- [166] MARTUCCI, J. F. ; RUSECKAITE, R. A. ; VÁZQUEZ, A.: Creep of glutaraldehyde-crosslinked gelatin films. *Materials Science and Engineering: A* 435-436 (2006), S. 681–686.
- [167] THOMAZINE, M. ; CARVALHO, R. A. ; SOBRAL, P. J. A.: Physical Properties of Gelatin Films Plasticized by Blends of Glycerol and Sorbitol. *Journal of Food Science E: Food Engineering and Physical Properties* 70 (2005), S. 172–176.

- [168] AL-HASSAN, A. A. ; NORIZIAH, M. H.: Starch-gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. *Food Hydrocolloids* 26 (2012), S. 108–117.
- [169] REZAEI, M. ; MOTAMEDZADEGAN, A.: The Effect of Plasticizers on Mechanical Properties and Water Permeability of Gelatin-Based Edible Films Containing Clay Nanoparticles. *World Journal of Nano Science and Engineering* 5 (2015), S. 178–193.
- [170] SUDERMAN, N. ; ISA, M.I.N. ; SARBON, N.M.: The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based films - A Review. *Food Bioscience* 25 (2018), S. 111–119.
- [171] BARNES, H.A.: Shear-thickening (dilatancy) in suspensions of nonaggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *Journal of Rheology* 33 (1989), S. 329–366.
- [172] GUTSCHE, C. ; KREMER, F. ; KRÜGER, M. ; RAUSCHER, M. ; WEEBER, R. ; HARTING, J.: Colloids dragged through a polymer solution: Experiment, theory, and simulation. *Journal of Chemical Physics* 129 (2008), S. 084902.
- [173] BIRSTER, K.: *Untersuchung der Oszillationsdynamik magnetischer Nanostäbe in Gelatinelösungen mit Hilfe magneto-optischer Transmissionsmessungen*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2014.
- [174] HU, T. ; GAO, J. ; AUWETER, H. ; IDEN, R. ; LUEDDECKE, E. ; WU, C.: Adsorption of gelatins on surfactant-free PS nanoparticles. *polymer* 43 (2002), S. 5545–5550.
- [175] HOWE, A. M. ; CLARKE, A.: Viscosity of Emulsions of Polydisperse Droplets with a Thick Adsorbed Layer. *Langmuir* 13 (1997), S. 2617–2626.
- [176] TURNER, S. F. ; CLARKE, S. M. ; RENNIE, A. R. ; THIRTLE, P. N. ; LI, Z. X. ; THOMAS, R. K. ; LANGRIDGE, S. ; PENFOLD, J.: Adsorption of Gelatin to a Polystyrene/Water Interface as a Function of Concentration, pH, and Ionic Strength. *Langmuir* 21 (2005), S. 10082–10088.
- [177] MALYEVYEV, A.: *Colloidal stability of gelatin coated Ni nanorods*, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, September 2017.
- [178] AI, H. ; MILLS, D. ; JONATHAN, A. S. ; JONES, S. A.: Gelatin-Glutaraldehyde Cross-Linking on Silicone Rubber to increase endothelial cell adhesion and Growth. *In Vitro Cellular & Developmental Biology Anima* 38 (2002), S. 487–492.
- [179] WOLF, H. ; SAUER, H. M. ; BIRNINGER, R.: Magnetic-field-induced spontaneous pattern formation in aerosol-particle deposits. *Europhysics Letters* 60 (2002), Nr. 4, S. 573–579.
- [180] GHOSH, S. ; PURI, I. K.: Soft polymeric magnetic nanocomposites: microstructure patterning by magnetophoretic transport and self-assembly. *Soft Matter* 9 (2013), S. 2024.
- [181] ZHANG, Q. ; JANNER, M. ; HE, L. ; WANG, M. ; HU, Y. ; LU, Y. ; YIN, Y.: Photonic Labyrinths: Two-Dimensional Dynamic Magnetic Assembly and in Situ Solidification. *Nano Letters* 13 (2013), S. 1770–1775.
- [182] SCHMID, D.: *Drehmomentbasierte feldinduzierte Deformation eines zweidimensionalen Gelatine-Nanostab-Komposites*. Universität des Saarlandes, Bachelorarbeit, 2019.



- [183] SHINTAKE, J. ; SONAR, H. ; PISKAREV, E. ; PAIK, J. ; FLOREANO, D.: Soft pneumatic gelatin actuator for edible robotics. *IEEE/RSJ International Conference on Intelligent Robots and Systems (IROS)* (2017), S. 6221–6226.
- [184] HANDELS, H.: *Medizinische Bildverarbeitung: Bildanalyse, Mustererkennung und Visualisierung für die computergestützte ärztliche Diagnostik und Therapie*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009 (Leitfäden der Informatik). – ISBN 9783835100770.
- [185] GINDER, JM ; CLARK, SM ; SCHLOTTER, WF ; NICHOLS, ME: Magnetostrictive phenomena in magnetorheological elastomers. *International Journal of Modern Physics B* 16 (2002), Nr. 17n18, S. 2412–2418.
- [186] KATCHALSKY, A.: Solutions of polyelectrolytes and mechanochemical systems. *Journal of Polymer Science* 7 (1951), S. 393–412.
- [187] SHARMA, R. B. D. ; NANDI, P. ; DAS, C.: Viscosity of sodium carboxymethylcellulose in ethylene glycol–water mixed solvent media: Separation of the influences of polyion conformation and electrostatic interactions on the reduced viscosity. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* 48 (2010), S. 1196–1202.
- [188] DOBRYNIN, A. ; COLBY, R. ; RUBINSTEIN, M.: Polyampholytes. *Journal of Polymer Science* 42 (2004), S. 3513–3538.
- [189] ZHENG, G.-Z. ; MESHITSUKA, G. ; ISHIZU, A.: Properties of An Amphoteric Cellulose Derivative Containing Anionic Carboxymethyl and Cationic 2-Hydroxy-3-(trimethylammonio)propyl Substituents. *Journal of Polymer Science B: Polymer Physics* 33 (1995), S. 867–877.
- [190] QUIAO, C. ; CHEN, G. ; LI, Y. ; LI, T.: Viscosity properties of gelatin in solutions of monovalent and divalent Salts. *Korea-Australia Rheology Journal* 25 (2013), S. 227–231.
- [191] DEGENNES, P.-G.: *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Bd. 1. 1. Auflage. Cornell University Press, 1979.
- [192] DOBRYNIN, A. ; COLBY, R. ; RUBINSTEIN, M.: Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions. *Macromolecules* 28 (1995), S. 1859–1871.
- [193] STEEG, H. van d. ; STUARD, M. A. ; KEIZER, A de ; BIJSTERBOSCH, B. H.: Polyelectrolyte Adsorption: A Subtle Balance of Forces. *Langmuir* 8 (1992), S. 2538–2546.
- [194] JANUS, J. W. ; KENCHINGTON, A. W. ; WARD, A. G.: A Rapid Method for the Determination of the Isoelectric Point of Gelatin Using Mixed Bed Deionization. *Research* 4(5) (1951), S. 247–8.
- [195] FRAUNHOFER, W. ; WINTER, G. ; COESTER, C.: Asymmetrical flow field-flow fractionation and multiangle light scattering for analysis of gelatin nanoparticle drug carrier systems. *Anal. Chem.* 76 (2004), S. 1909–1920.



## Danksagung

Ein Herzliches Danke geht an alle, die in den letzten Jahren zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben!

Prof. Dr. Rainer Birringer, der mit gutem Rat und frischem Input zur Stelle war, wenn es nötig war und insgesamt für die gute Atmosphäre in seiner Arbeitsgruppe.

Dr. Andreas Tschöpe. Für die hervorragende Betreuung und die vielen Freiheiten während der Promotion.

Prof. Dr. Uwe Hartmann, der sich bereit erklärt hat das Zweitgutachten zu übernehmen

Jörg Schwarz, der mit seinem technischen Know-How bei vielen experimentellen Aufbauten geholfen hat

Jörg Schmauch. Für die elektronenmikroskopische Unterstützung.

Christine Jörg. Die bei allen organisatorischen Problemen geholfen hat.

Christoph Schopphoven, Micha Gratz, Christian Braun, Michael Deckarm und Andreas Leibner für die letzten gemeinsamen Monate in der immer kleiner werdenden Arbeitsgruppe. Und allen anderen, die während meiner Promotion Teil der Arbeitsgruppe waren, gilt mein Dank. Es war eine gute Zeit.

Der DFG für die Finanzierung und den Doktoranden des SPP1681 für viele erkenntnisreiche Diskussionen. Insbesondere Hilke Remmer für viele schöne Stunden in den bayrischen Bergen.

Philipp Müller für Inspiration, Geduld und Ruhe. Du bist der Anker, ohne den meine Gedanken längst in den Wolken davon gesegelt wären.

Meiner Familie. Die allem erst einen Sinn gibt und mich daran erinnert, was im Leben wirklich wichtig ist.

