



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

Dynamische Selbstassemblierung magnetischer kolloidaler Partikel

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines *Master of Science (M.Sc.)*,

eingereicht von

Fabian Wagle

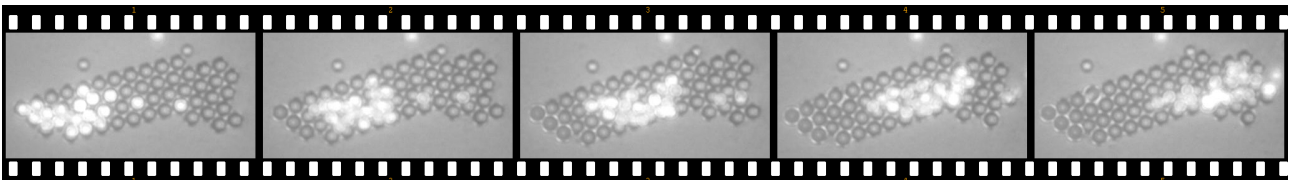
Experimentalphysik V

Universität Bayreuth

Bayreuth, den 15. Oktober 2013

Erstgutachter: Prof. Dr. Thomas M. Fischer

Zweitgutachter: Prof. Dr. Holger Kress



Meinen Eltern gewidmet.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit μm großen para- und effektiv diamagnetischen Partikeln in Flüssigkeit und ist in drei Abschnitte untergliedert. In Abschnitt 4.1 wurden mit einem rotierenden Feld $\mathbf{H}(t) = (H_{xy} \cos \omega t, H_{xy} \sin \omega t, 0)^T$ zweidimensionale, paramagnetische Cluster erzeugt und deren frequenzabhängige Winkelgeschwindigkeit bestimmt. Um Frequenzen im Kilohertz-Bereich zu erreichen, wurde dafür eine Apparatur mit triaxialen, resonant betriebenen Helmholtzspulenpaaren konstruiert.

Der Abschnitt 4.2 handelt von paramagnetischen Partikeln, die sich in einem elliptischen Feld $\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \sin \omega t, 0)^T$ zu Ketten anordnen. Abhängig von der Exzentrizität der Modulation stehen die Symmetrieachsen der Ketten in einem endlichen Winkel φ zu den Hauptachsen des externen Feldes, was durch ein dynamisches Gleichgewicht von einem dissipativen Drehmoment proportional zu χ''_{iso} und einem anisotropen Drehmoment verursacht wird.

In Abschnitt 4.3 wurde aus paramagnetischen Partikeln und nichtmagnetischen Teilchen in Ferroflüssigkeit eine dynamisch selbstassemblierte, kolloidale Organelle erzeugt. Diese ist dadurch charakterisiert, dass sich effektiv diamagnetische Partikel auf einem kolloidalen Kristall aus Paramagneten anordnen und sich gerichtet und vollkommen kontrollierbar auf ihm bewegen. Computersimulationen zeigen, dass eine zeitabhängige Dipol-Dipol-Wechselwirkung die Oberflächenströme erklärt.

The experimental work done in this thesis is about micron-sized para- and effective diamagnetic particles in a liquid and consists of three major sections. In section 4.1, we measure the frequency-dependent angular velocity of two-dimensional paramagnetic clusters using a rotating magnetic field $\mathbf{H}(t) = (H_{xy} \cos \omega t, H_{xy} \sin \omega t, 0)^T$. In order to reach frequencies in the kilohertz range, a new apparatus with resonant, triaxial Helmholtz coils has been constructed.

In section 4.2, we observe paramagnetic chains in an elliptic field $\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \sin \omega t, 0)^T$. Dependent on the eccentricity of the modulation, the axes of chain symmetry and the field's principle axes differ in a finite angle φ due to a dynamic equilibrium of a dissipative magnetic torque proportional to χ''_{iso} and an anisotropic magnetic torque.

In section 4.3, a dynamically self-assembled colloidal organelle has been created. It consists of paramagnetic and non-magnetic particles in a ferrofluid and is characterized by effective diamagnets assembling on top of a two-dimensional, paramagnetic crystal. By varying the time-dependent magnetic field, we obtain an entirely controllable movement of the effective diamagnets. Computer simulations show that time-dependent dipole-dipole-interaction is sufficient to explain these surface currents.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	4
2.1	Hydrodynamik	5
2.1.1	Grundlagen der Hydrodynamik	5
2.1.2	Die Stokes–Gleichungen und ihre allgemeine Lösung	6
2.1.3	Gleichförmige Rotation einer Kugel in einer viskosen Flüssigkeit	8
2.1.4	Viskose Dissipation im Falle der rotierenden Kugel	9
2.2	Brown’sche Bewegung	11
2.3	Gerichteter Transport im Ratschenpotential	14
2.4	Stabilisierung von Kolloiden	17
2.5	Magnetische Wechselwirkung	19
2.5.1	Grundlegende Größen und Definitionen	19
2.5.2	Erscheinungsformen des Magnetismus	20
2.5.3	Der Entmagnetisierungsfaktor gestreckter Rotationsellipsoide	22
2.5.4	Dipolare Wechselwirkung	23
2.5.5	Wechselwirkung höherer Multipole	26
2.6	Die Mason–Zahl Mn	28
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Messapparatur für niederfrequente magnetische Wechselfelder	29
3.1.1	Beschreibung der Anordnung	29
3.1.2	Kalibrierung	30
3.2	Resonant betriebene, triaxiale Helmholtzspulen zur Erzeugung hochfrequenter magnetischer Wechselfelder	31
3.2.1	Idee und Konstruktion	31
3.2.2	Resonanzkurven und weitere spezifische Kenngrößen	35
4	Ergebnisse	39
4.1	Rotation paramagnetischer Cluster in rotierenden Feldern hoher Frequenz	39
4.1.1	Erzeugung und Eigenschaften rotierender Cluster	39
4.1.2	Diskussion	39
4.1.3	Schlussfolgerung	43
4.2	Dissipative und anisotrope Suszeptibilität paramagnetischer Ketten	45
4.2.1	Erzeugung und Eigenschaften einer Kettenstruktur	45

4.2.2	Diskussion	47
4.2.3	Schlussfolgerung	50
4.3	Diamagnetische Oberflächenströme auf paramagnetischen Kristallen	51
4.3.1	Erzeugung und Eigenschaften einer kolloidalen Organelle	51
4.3.2	Vergleich der Winkelmessung	52
4.3.3	Diskussion	54
4.3.4	Schlussfolgerung	57
5	Materialien und Methoden	58
5.1	Materialien	58
5.1.1	Verwendete Kolloide	58
5.1.2	Erzeugung des Magnetfeldes	59
5.1.3	Optische Mikroskopie und Videoanalyse	59
5.2	Methoden	62
5.2.1	Rotation paramagnetischer Cluster in rotierenden Feldern hoher Frequenz	62
5.2.2	Dissipative und anisotrope Suszeptibilität paramagnetischer Ketten	63
5.2.3	Diamagnetische Oberflächenströme auf paramagnetischen Kristallen	63
6	Abschließende Bemerkungen	65
	Literatur	67
	Abbildungsverzeichnis	69
	Tabellenverzeichnis	71
	Danksagungen	A
	Versicherung an Eides Statt	B

1 Einleitung

Für gewöhnlich sind von Menschenhand geschaffene Strukturen nach dem *Top-Down*-Prinzip aufgebaut: Eine Maschine besteht aus funktionsbehafteten Einzelteilen, die gezielt platziert und in Zusammenarbeit mit anderen Bauteilen einen gewünschten Zweck erfüllen. Im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung besteht ein nicht unerheblicher Bedarf an Techniken, mikro- und nanostrukturierte Bauteile, wie integrierte Schaltkreise für informationstechnologische Anwendungen^[1] oder mesoskopische Transportbehältnisse für Anwendungen in der Medizin (*targeted drug delivery*^[2]) zu erzeugen. Mit abnehmender Größe der Strukturen wird es zunehmend schwieriger, mit einer *Top-Down*-Konstruktion erfolgreich zu sein, deshalb ist es Aufgabe der Wissenschaft, die Grundlagen für alternative Konzepte zu erforschen.

Im Gegensatz zur erstgenannten Vorgehensweise gibt es Strukturen, die sich—nach Bereitstellung passender äußerer Bedingungen—spontan aus mehreren wechselwirkenden Einzelkomponenten bilden. Derartige Prozesse nennt man Selbstassemblierung^[3], wobei die genannte Wechselwirkung der Bausteine direkt, zum Beispiel elektrostatisch oder indirekt über ihre Umgebung vermittelt wird. Dabei teilen alle selbstassemblierenden Systeme die Eigenschaft, dass eine Wechselwirkung, bzw. eine Hierarchie von Wechselwirkungen vorgegeben wird und sich infolgedessen die Bausteine von selbst zu einer Struktur zusammenfinden. Die Natur schafft auf diese Weise Strukturen, die sich über viele Größenordnungen erstrecken; angefangen von atomarer Strukturbildung aus Elementarteilchen über die Evolution hochkomplexer Lebewesen bis hin zur Bildung von Galaxien.

Selbstassemblierung lässt sich in zwei Kategorien einteilen: Ein *statisch selbstassembliertes* System befindet sich im stabilen Gleichgewicht, also in einem lokalen oder globalen Minimum des jeweils dem System angepassten thermodynamischen Potentials. Eine fertige Struktur produziert somit keine Entropie. Obgleich der Vorgang der statischen Selbstassemblierung unter Umständen fernab vom Gleichgewicht beginnt, ist das System nach dem Durchlaufen der Energielandschaft auf dem Weg ins nächste Minimum in einem stationären Zustand und dissipiert dann keine Energie mehr. Als Beispiele hierfür sind molekulare Kristalle, Lipid-Doppelschichten in biologischen Zellen, sowie Proteinfaltung zu nennen^[4].

Dem gegenüber stehen *dynamisch selbstassemblierte* Strukturen, die—einen kontinuierlichen Energiestrom vorausgesetzt—im Nichtgleichgewicht stabil sind. Sie dissipieren

dabei Energie und zerfallen, sobald die externe Energieversorgung unterbrochen wird. Lebende Zellen und Zellbausteine sind Beispiele für dynamisch selbstassemblierte Strukturen, ebenso wie durch Rayleigh–Bénard–Konvektion entstehende Muster.

Betrachtet man die dynamische Selbstassemblierung in Hinblick auf die Komplexität der daraus entstehenden Strukturen, beispielsweise die eines Säugetiers, so erahnt man ihr Potential als Konstruktionsprinzip nicht nur biologischer Apparate. Während im Bereich der statischen Selbstassemblierung bereits einige Systeme anwendungsreif sind, liegen im Erkenntnisgewinn über dynamisch selbstassemblierte Systeme noch die größten Herausforderungen und Möglichkeiten.

Als Modelle für kompliziertere Wechselwirkungshierarchien dienen oft kolloidale Systeme und so wurden bereits Kolloide als Modell für Atome und Kristalle in größerem Maßstab verwendet ^[5] ^[6]. Statische Selbstassemblierung wurde anhand von elektrostatisch wechselwirkenden Januspartikeln ^[7] und sogenannten *patchy colloids* ^[8] untersucht, dynamisch selbstassemblierte Strukturen wurden mit magnetischen Mikrosphären in dynamischen Magnetfeldern erzeugt ^[9] ^[10].

Auch die Experimente der vorliegenden Arbeit wurde unter Verwendung von Kolloiden mit Durchmesser der Größenordnung μm durchgeführt, die über induzierte magnetische Dipolmomente miteinander wechselwirken. Aus solchen Teilchen bestehende Systeme haben unter anderem folgende Vorzüge:

- Die Bausteine sind leicht und in verschiedenen Größen kommerziell erhältlich.
- Die Größe der verwendeten Teilchen rechtfertigt die Annahme eines Stokes–Flusses (wie in allen biologischen Systemen derselben Größenordnung) und erlaubt es, sie unter dem Lichtmikroskop zu beobachten.
- Sie zeigen ein reichhaltiges Spektrum an Phänomenen, da ihre Wechselwirkung inhärent anisotrop und durch äußere Magnetfelder gut kontrollierbar ist.

Im Folgenden sollen anhand von para- und diamagnetischen Kolloiden einige Aspekte der dynamischen Selbstassemblierung in Experiment und Theorie beleuchtet werden. Ziel der in Kapitel 4 beschriebenen Experimente ist es, dynamisch selbstassemblierte Systeme aus den oben genannten Kolloiden mit Hilfe von zeitabhängigen Magnetfeldern zu erzeugen und deren Dynamik zu verstehen.

Die weitere Arbeit folgt der nachstehenden Gliederung: Zunächst behandle ich die Theorie der zu Grunde liegenden Physik von kolloidalen Suspensionen und der ma-

genetischen Wechselwirkung, danach werde ich den experimentellen Aufbau beschreiben, daraufhin meine Ergebnisse präsentieren und nach einem Abschnitt über Materialien und Methoden die Arbeit mit einigen Schlussfolgerungen beenden.

2 Theoretischer Hintergrund

Kleine Partikel oder Tröpfchen der Größenordnung nm bis μm , die in einem Dispersionsmedium verteilt sind, werden als Kolloide bezeichnet ^[13] und zeigen ein breites Spektrum an Phänomenen, zu deren Erklärung oft mehrere Teilbereiche der Physik betrachtet werden müssen.

Zunächst wirken auf kolloidale Teilchen in einer Flüssigkeit viskose Kräfte, die einer Relativbewegung von Teilchen und Fluid entgegenwirken. Obwohl die hydrodynamischen Betrachtungen sich oft auf das Verhalten eines Teilchens reduzieren lassen, kann die Wechselwirkung nah benachbarter Kolloide über die umgebende Flüssigkeit groß werden und muss unter Umständen berücksichtigt werden. Im folgenden Abschnitt 2.1 sollen die wichtigsten Grundlagen der Hydrodynamik, mit speziellem Augenmerk auf kleine Kugeln in einer viskosen, inkompressiblen Flüssigkeit in kompakter Form wiedergegeben werden.

Weiterhin zeigen kleine, in einer Flüssigkeit dispergierte Teilchen Brown'sche Bewegung, die ihren Ursprung in der thermischen Bewegung der Lösungsmittelmoleküle hat. Eine statistische Beschreibung hiervon wird in Abschnitt 2.2 folgen. Abschnitt 2.3 handelt von dem sogenannten Ratscheneffekt, der sich die Brown'sche Bewegung zunutze macht, um unter Anwendung eines zeitlich veränderlichen Potentials einen Nichtgleichgewichtstransport von kolloidalen Teilchen zu realisieren.

Um zu verhindern, dass kolloidale Teilchen verklumpen, werden ihre Oberflächen behandelt. Zwei unterschiedliche Möglichkeiten werden in Abschnitt 2.4 vorgestellt.

Kolloide können auch noch zusätzliche Eigenschaften haben, die sie über große Distanzen interagieren lassen. Exemplarisch dafür soll im letzten Abschnitt 2.5 die Theorie der magnetischen Wechselwirkung zusammengefasst werden.

2.1 Hydrodynamik

2.1.1 Grundlagen der Hydrodynamik

Im Gegensatz zur klassischen Mechanik beschäftigt sich die Hydrodynamik nicht mit den Trajektorien diskreter Punktmassen, sondern beschreibt die von ihr untersuchten Phänomene mittels einer Kontinuumstheorie. Man benutzt dabei kontinuierliche, orts- und zeitabhängige thermodynamische Größen wie die Massendichte $\rho(\mathbf{r}, t)$ und den Druck $p(\mathbf{r}, t)$, sowie das Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ¹ zur Beschreibung einer Fluidbewegung². Kennt man diesen fünfkomponentigen Satz von Größen an jedem Raumpunkt, so ist die Bewegung einer Flüssigkeit damit vollständig festgelegt.

Betrachten wir zunächst ein festes Volumen V mit geschlossener Oberfläche ∂V . Aufgrund der Massenerhaltung gilt

$$\underbrace{-\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV}_{\text{Abnahme der Masse in } V} = \underbrace{\oint_{\partial V} \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{A}}_{\text{Fluss durch die Oberfläche } \partial V} . \quad (2.1)$$

Mit dem *Satz von Gauß*³ kann das Oberflächenintegral auf der rechten Seite von Gleichung (2.1) in ein Volumenintegral umgeschrieben werden und man erhält

$$\int_V \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right] dV = 0, \quad (2.2)$$

was für jedes beliebige Volumen gelten muss. Somit muss der Integrand verschwinden und die *Kontinuitätsgleichung* in ihrer differentiellen Form lautet

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \quad (2.3)$$

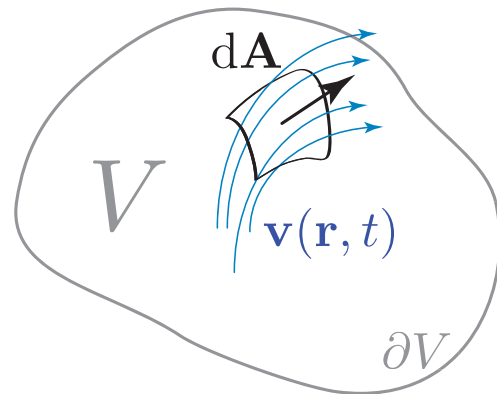


Abbildung 1: Illustration der Massenerhaltung

¹ $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ ist hierbei als Geschwindigkeit an einem festen Raumpunkt \mathbf{r} zu einer Zeit t zu verstehen, *nicht* als Geschwindigkeit eines einzelnen Teilchens, das seinen Ort im Laufe der Zeit ändert. Dasselbe gilt für ρ , p und andere Größen.

²In allgemeiner Form gelten die hydrodynamischen Gleichungen für Flüssigkeiten und Gase

³Johann Carl Friedrich Gauß (1777–1855)

Um nun eine Bewegungsgleichung für viskose Flüssigkeiten zu erhalten, betrachten wir die auf ein ortsfestes Volumen V wirkenden Kräfte und benutzen das zweite Newton'sche Gesetz⁴:

$$\int_V \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] dV = \int_V \mathbf{f} dV + \oint_{\partial V} \underline{\boldsymbol{\sigma}} \cdot d\mathbf{A}, \quad (2.4)$$

wobei \mathbf{f} die Summe aller Volumenkräftedichten, wie etwa durch Gravitation, elektrostatische Kräfte, etc. und $\underline{\boldsymbol{\sigma}}$ ein Spannungstensor ist. Integriert man letzteren über die geschlossene Oberfläche ∂V des Volumens, so erhält man die Summe der über sie auf das Volumen entweder komprimierend oder schierend wirkenden Kräfte. Für Newton'sche Flüssigkeiten⁵ mit einer dynamischen Scherviskosität η hat der Spannungstensor dann die Gestalt

$$\underline{\boldsymbol{\sigma}} = -p\mathbf{1} + \eta \left[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T - \frac{2}{3}(\nabla \cdot \mathbf{v})\mathbf{1} \right]. \quad (2.5)$$

Der Advektionsterm⁶ $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ auf der linken Seite von Gleichung (2.4) trägt der Tatsache Rechnung, dass wir ein ortsfestes Volumenelement betrachten, innerhalb dessen auf das Fluid eine scheinbare Beschleunigung—beispielsweise durch Zufluss schnellerer Teile des Fluids—wirken kann. Die durch die beschleunigenden Kräfte der rechten Seite bedingte Geschwindigkeitsänderung bleibt dadurch unberührt.

2.1.2 Die Stokes–Gleichungen und ihre allgemeine Lösung

In ihrer allgemeinen Form ist Gleichung (2.4) mit der Newton'schen Rheologie (2.5) noch sehr unhandlich, deshalb wollen wir noch einige Vereinfachungen vornehmen. Flüssigkeiten kann man in guter Näherung als inkompressibel betrachten, somit ist die Dichte konstant und die Kontinuitätsgleichung (2.3) vereinfacht sich zu

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (2.6)$$

⁴Isaac Newton (1643–1727)

⁵Als Newton'sche Fluide bezeichnet man Flüssigkeiten oder Gase mit linearem, unelastischen Fließverhalten. Die Schergeschwindigkeit ist hier proportional zur Scherspannung; Beispiele für Newton'sche Fluide sind Wasser und Luft.

⁶lat. advehere, heranbewegen

Mit Hilfe des Gauß'schen Satzes und den oben gemachten Annahmen erhält man die *Navier–Stokes–Gleichung*⁷ für inkompressible, Newton'sche Fluide:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \mathbf{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}. \quad (2.7)$$

Führt man nun dimensionslose Größen wie $\bar{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/u$, mit Referenzgeschwindigkeit u , Länge l und Zeit l/u ein, so lautet die entdimensionalisierte Form von Gleichung (2.7)

$$Re \left[\frac{\partial \bar{\mathbf{v}}}{\partial \bar{t}} + (\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\nabla}) \bar{\mathbf{v}} \right] = \bar{\mathbf{f}} - \bar{\nabla} \bar{p} + \bar{\nabla}^2 \bar{\mathbf{v}}, \quad (2.8)$$

wobei $Re = \rho ul/\eta$ die *Reynoldszahl*⁸ ist, die das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften angibt. Diese liegt bei kolloidalen Kugeln mit Durchmesser der Größenordnung μm in niederviskosen Flüssigkeiten wie Wasser ($\eta = 10^{-3} \text{ Pa s}$, $\rho = 10^3 \text{ kg m}^{-3}$) und bei Geschwindigkeiten von $10 \mu\text{m s}^{-1}$ in der Größenordnung 10^{-5} , daher kann der Trägheitsterm auf der linken Seite von Gleichung (2.7) für solche Systeme vernachlässigt werden. Eine akkurate Beschreibung von inkompressiblen Flüssigkeiten bei niedrigen Reynoldszahlen liefern dann in diesem Fall die *Stokes–Gleichungen*

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{v} &= 0 \\ \mathbf{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} &= 0. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Bei diese Gleichungen fallen zwei Eigenschaften auf: Zum Einen ist im Limes kleiner Reynoldszahlen keine Zeitableitung mehr enthalten und zeitabhängige Randbedingungen führen zu einer pseudo–stationären Beschreibung der Fluidbewegung. Darüber hinaus sind die Gleichungen (2.9) linear, daher kann die Lösung eines komplizierten Problems aus der Superposition von Fundamentallösungen konstruiert werden.

⁷Claude Louis Marie Henri Navier (1785–1836) und George Gabriel Stokes (1819–1903), unabhängig voneinander

⁸Osborne Reynolds (1842–1912)

Nimmt man eine beliebige Kraftdichteverteilung $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ an, so berechnet sich das daraus resultierende Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ und der ortsabhängige Druck $p(\mathbf{r})$ durch eine Faltung der Kraftdichte mit der Green'schen Funktion gemäß

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \int \mathbf{f}(\mathbf{r}') \cdot \underline{\mathbf{I}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

$$p(\mathbf{r}) = \int \frac{\mathbf{f}(\mathbf{r}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d\mathbf{r}'. \quad (2.11)$$

Dabei ist

$$\underline{\mathbf{I}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\mathbb{1} + \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \quad (2.12)$$

ein Tensor zweiter Stufe, der unter dem Namen *Oseen-Tensor*⁹ bekannt ist. Für eine ausführliche Herleitung mit Hilfe von Fourier-Transformationen sei auf das entsprechende Kapitel in Colloidal Dispersions [14] verwiesen.

2.1.3 Gleichförmige Rotation einer Kugel in einer viskosen Flüssigkeit

Die Lösung des Problems im Regime kleiner Reynoldszahlen ist ausführlich im Hydrodynamikband der Landau & Lifschitz-Reihe [12] behandelt und enthält als weiteres Ergebnis einen Ausdruck für das einer Rotation entgegenwirkende viskose Drehmoment.

Eine Kugel mit Radius R rotiere hierbei mit der Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\Omega} \parallel \hat{e}_z$ um eine Achse durch den Mittelpunkt, der sich im Koordinatenursprung befindet. Aufgrund der Zylindersymmetrie um die Rotationsachse kann es keinen Druckgradienten in tangentialer Richtung geben und Gleichung (2.9) reduziert sich zu

$$\Delta \mathbf{v} = 0. \quad (2.13)$$

Unter Einführung einer nur vom Radius abhängenden skalaren Funktion $f(r)$, $r > R$ kann das Geschwindigkeitsfeld der Flüssigkeit um die Kugel in der Form

$$\mathbf{v} = \nabla \times (f(r)\boldsymbol{\Omega}) = \nabla f(r) \times \boldsymbol{\Omega} \quad (2.14)$$

⁹Carl Wilhelm Oseen (1879–1944)

angesetzt werden. Eingesetzt in die Bewegungsgleichung (2.13) sieht man, dass Δf konstant sein muss und nach Integration die folgenden Gleichungen gelten:

$$f(r) = ar^2 + \frac{b}{r} \quad (2.15)$$

$$\mathbf{v} = \left(\frac{b}{r^3} - 2a \right) (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Die Konstanten a und b erhält man aus den Randbedingungen $\mathbf{v} = 0$ für $r \rightarrow \infty$ und $\mathbf{v} = \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$ für $r = R$ und es folgt

$$\mathbf{v} = \frac{R^3}{r^3} (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Das Drehmoment der Reibungskräfte auf die Kugel berechnet sich aus der Summe der pro infinitesimaler Fläche wirkenden Kräfte. Da die relativen Geschwindigkeitskomponenten entlang radialer und polarer Richtung Null sind und die azimutale Komponente sich in der Form $v_\varphi = v = R^3 \Omega r^{-2} \sin \theta$ schreiben lässt, ist die pro Flächeneinheit wirkende Reibungskraft

$$\sigma'_{r\varphi} = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right)_{r=R} = -3\eta \Omega \sin \theta. \quad (2.18)$$

Das gesamte, über den vollen Raumwinkel integrierte Drehmoment lautet damit

$$\tau = \int_0^\pi \sigma'_{r\varphi} R \sin \theta \cdot 2\pi R^2 \sin \theta d\theta = -8\pi \eta R^3 \Omega. \quad (2.19)$$

2.1.4 Viskose Dissipation im Falle der rotierenden Kugel

Ändert man die Form oder das Volumen eines Flüssigkeitsvolumenelements, so wird Arbeit verrichtet. Die Rate, mit der sie verrichtet wird, ist definiert als

$$\dot{w}dV = \underline{\boldsymbol{\sigma}} : \nabla \mathbf{v}, \quad (2.20)$$

wobei der Spannungstensor $\underline{\boldsymbol{\sigma}}$ bereits zuvor in Gleichung (2.5) definiert wurde und „:“ als Kontraktion¹⁰ zu verstehen ist.

¹⁰In Indexschreibweise: $(A^{\alpha\beta}) : (B_{\alpha\beta}) = A^{\alpha\beta} B_{\alpha\beta}$, wobei über beide Indices summiert wird.

Explizite Ausdrücke für den spurfreien Anteil von Gleichung (2.20) in kartesischen, Zylinder- und Kugelkoordinaten findet man in [15].

Die gesamte Energie, die pro Zeit durch ein allgemeines Geschwindigkeitsfeld in einer viskosen Flüssigkeit dissipiert wird ist also

$$\dot{E} = \int \dot{w} dV \quad (2.21)$$

und reduziert sich mit dem Geschwindigkeitsfeld (2.17) zu

$$\dot{E} = 8\pi\eta R^3 \Omega^2. \quad (2.22)$$

Die in der Flüssigkeit dissipierte Leistung ist also proportional zum Volumen der rotierenden Kugel und skaliert quadratisch mit ihrer Winkelgeschwindigkeit.

2.2 Brown'sche Bewegung

In Suspensionen mikroskopischer Teilchen kann man eine zufällig erscheinende Bewegung feststellen, die mit abnehmender Viskosität, abnehmender Partikelgröße und steigender Temperatur zunimmt. Als Entdecker dieser Bewegung gilt der schottische Botaniker Robert Brown¹¹, der 1827 Pollen in einem Wassertropfen unter dem Mikroskop beobachtete. Erst im frühen zwanzigsten Jahrhundert erklärten die fast zeitgleich publizierten Arbeiten von Einstein¹², Smoluchowski¹³ und Langevin¹⁴ die Theorie zu diesem Phänomen^[17].

Um den Einfluss eines viskosen Lösungsmittels auf ein kolloidales Teilchen der Masse m zu modellieren, wird—im Gegensatz zu den deterministischen Kräften im Abschnitt zuvor—eine auf das Teilchen wirkende, zeitabhängige Zufallskraft $\delta\mathbf{F}(t)$ angenommen. Diese sei in Betrag und Richtung zufällig und nicht gezwungenermaßen zu jeder Zeit bekannt, sie muss aber im zeitlichen Mittel verschwinden. Für den einfachsten Fall, dass das System kein Gedächtnis besitzt, ist sie zudem zu verschiedenen Zeiten unkorreliert und ihr zweites Moment nur für ein und dieselbe Zeit endlich. Die Eigenschaften dieser Zufallskraft sind also durch ihre ersten beiden Momente zusammengefasst und gilt für jede ihrer Komponenten:

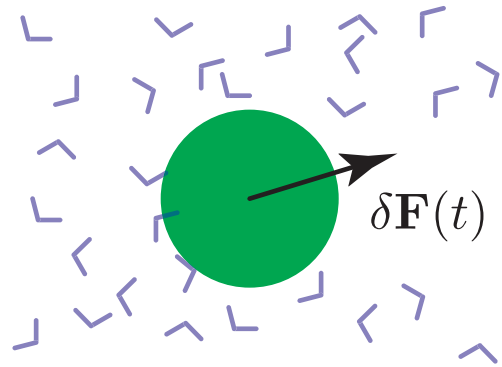


Abbildung 2: Illustration eines kolloidalen Teilchens in einem Lösungsmittel

$$\langle \delta F(t) \rangle = 0 \quad (2.23)$$

$$\langle \delta F(t) \delta F(t') \rangle = 2B\delta(t - t') \quad (2.24)$$

Hierbei bedeuten die spitzen Klammern eine Mittelung über eine ausreichend große Anzahl an Realisierungen. B ist ein Maß für die Stärke der Fluktuationen und $\delta(t - t')$

¹¹1773–1858

¹²Albert Einstein (1879–1955)

¹³Marian von Smoluchowski (1872–1917)

¹⁴Paul Langevin (1872–1946)

die Dirac'sche Delta-Distribution. Bei der Implementierung in numerischen Simulationen wird für die Zufallskraft oft Gauß'sches weißes Rauschen¹⁵ verwendet [18].

Dieser Ansatz umgeht das tatsächliche, deterministische Vielteilchenproblem, das durch die Wechselwirkung zwischen dem Kolloid und vielen, wiederum untereinander wechselwirkenden Lösungsmittelmolekülen gegeben wäre.

Nimmt man zusätzlich eine geschwindigkeitsproportionale Reibungskraft an, ergibt sich aus dem zweiten Newton'schen Axiom die *Langevin-Gleichung* in einer Dimension:

$$m \frac{dv}{dt} = -\zeta v + \delta F(t) \quad (2.25)$$

Da die Inhomogenität $\delta F(t)$ nur durch ihre statistischen Eigenschaften bestimmt ist, handelt es sich dabei um eine lineare, gewöhnliche, stochastische Differentialgleichung in v , deren Lösung durch

$$v(t) = v(0)e^{-\frac{\zeta}{m}t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt' e^{-\frac{\zeta}{m}(t-t')} \delta F(t') \quad (2.26)$$

gegeben ist.

Um das Ergebnis mit der mittleren thermischen Energie pro Freiheitsgrad

$$\langle E_{th} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (2.27)$$

vergleichen zu können, bestimmen wir nun das gemittelte Quadrat der Geschwindigkeit. Von den drei Termen verschwindet der Mischterm wegen Gleichung (2.23) und nach kurzer Rechnung erhält man unter Verwendung von Gleichung (2.24) den folgenden Ausdruck:

$$\langle v(t)^2 \rangle = v(0)^2 e^{-2\frac{\zeta}{m}t} + \frac{B}{\zeta m} \left(1 - e^{-2\frac{\zeta}{m}t} \right) \quad (2.28)$$

Betrachtet man letzteren im Limes langer Zeiten und vergleicht es mit (2.27), so findet man das *Fluktuations-Dissipations-Theorem*

$$B = \zeta k_B T, \quad (2.29)$$

¹⁵Hiermit ist gemeint, dass die Zufallsvariable normalverteilt ist.

das die Stärke der Zufallskraftfluktuationen B mit der Reibungskonstanten ζ verknüpft. Beide Größen sind spezifische Eigenschaften des Lösungsmittels und wegen (2.29) nicht unabhängig voneinander.

Für die im Mittel zurückgelegte, quadrierte Weglänge eines Brown'schen Teilchens entlang einer Dimension gilt mit den Gleichungen (2.26), (2.23), (2.24) und (2.29):

$$\begin{aligned}\langle \Delta x(t)^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t ds v(s) \int_0^t ds' v(s') \right\rangle = \\ &= \frac{2k_B T}{\zeta} \left(t - \frac{m}{\zeta} + \frac{m}{\zeta} e^{-\frac{\zeta}{m}t} \right)\end{aligned}\quad (2.30)$$

Wegen der in der vorliegenden Arbeit betrachteten niedrigen Reynoldszahlen ist m/ζ eine viel kleinere Zeit als jede natürliche Zeitskala des Systems, daher ist in diesem Fall die im Mittel zurückgelegte quadratische Weglänge proportional zur Zeit. Ein Vergleich mit der Einstein-Formel in einer Dimension $\langle \Delta x(t)^2 \rangle = 2Dt$ ^[19] mit dem Diffusionskoeffizienten D liefert

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}.\quad (2.31)$$

Dieser ist ebenfalls in der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x, t)\quad (2.32)$$

enthalten, wobei hier $P(x, t)$ die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung für ein Teilchen in einer Dimension ist. Gleichung (2.32) ist bei einer gegebenen Anfangsverteilung in der Lage, freie Diffusion—also ungerichteten Transport, wie etwa durch Brown'sche Bewegung—zu beschreiben.

2.3 Gerichteter Transport im Ratschenpotential

Möchte man gerichtete Transportvorgänge in einem System ohne makroskopische, äußere Kräfte beschreiben, so muss es sich aufgrund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik im Nichtgleichgewicht befinden. Eine Realisierung des gerichteten Nichtgleichgewichtstransports Brown'scher Partikel wurde von Reimann et. al.^[18] analysiert und soll hier in knapper Form als begleitendes Modell für das in Kapitel 4.3 beschriebene Experiment vorgestellt werden.

In der genannten Arbeit wird ein eindimensionales Brown'sches Teilchen bei kleinen Reynoldszahlen, also im überdämpften Grenzfall der Langevin-Gleichung (2.25) betrachtet. Es befindet sich in einem periodischen Potential U mit räumlich gebrochener Symmetrie und unterliegt zeitlich periodischen Fluktuationen der Temperatur. In ihrer verallgemeinerten Form enthält die Langevin-Gleichung (2.25) noch den Beitrag einer externen Potentialkraft $-V'(x)$ und lautet mit vernachlässigtem Trägheitsterm und eingesetztem Fluktuations-Dissipations-Theorem

$$\dot{x}(t) = -V'(x(t)) + \sqrt{2D(t)}\xi(t), \quad (2.33)$$

wobei $V(x+L) = V(x)$ ein periodisches Potential mit räumlicher Asymmetrie, $D(t+\tau) = D(t) > 0 \forall t$ die reskalierte, zeitlich periodische Temperatur¹⁶, $\tau = 2\pi/\omega$ deren Periodendauer und $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t-t')$ der fluktuierende Beitrag zur Zufallskraft ist.

Blickt man auf die durch Gleichung (2.33) beschriebene Dynamik aus einer anderen Perspektive und betrachtet die Wahrscheinlichkeit dafür, ein Teilchen zur Zeit t am Ort x zu finden $P(x,t)dx$, so gilt die *Fokker-Planck-Gleichung*¹⁷:

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) + \frac{\partial}{\partial x}j(x,t) = 0, \quad (2.34)$$

wobei die Wahrscheinlichkeitsstromdichte $j(x,t)$ gegeben ist durch

$$j(x,t) := - \left(V'(x) + D(t) \frac{\partial}{\partial x} \right) P(x,t). \quad (2.35)$$

¹⁶Diese entspricht dem Diffusionskoeffizienten aus Gleichung (2.31) $D(t) = \frac{k_B T(t)}{\zeta}$, wobei die Zeitabhängigkeit in der Temperatur stecken soll.

¹⁷Adriaan Daniël Fokker (1887–1972) und Max Planck (1858–1947)

Die physikalische Größe von Interesse ist die über eine ausreichend lange Zeit τ gemittelte Stromdichte

$$J := \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} j(x, t) dt. \quad (2.36)$$

Der Transport Brown'scher Teilchen mit endlichem J ist durch die folgende Überlegung zu verstehen: In Analogie zu einer *flashing ratchet*¹⁸ ist im Falle sehr großer $D(t)$ die Potentialkraft V' zu vernachlässigen und Gleichung (2.34) wird zu einer Gleichung für freie Diffusion¹⁹. Wird $D(t) \frac{\partial}{\partial x}$ wieder vergleichbar mit V' , hat sich aufgrund der Asymmetrie des Potentials ein größerer Anteil der zerfließenden Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung im näheren Minimum gesammelt als im fernerer und es entsteht ein Nettostrom. In Abbildung 3 (a) ist dieser Vorgang illustriert.

Reimann et. al. benutzten für die numerische Bestimmung des Wahrscheinlichkeitstroms (2.36) ein Ratschenpotential der Gestalt

$$V(x) = \frac{1}{2\pi} \left[\sin(2\pi x) + \frac{1}{4} \sin(4\pi x) \right] \quad (2.37)$$

und eine oszillierende Temperatur der Form

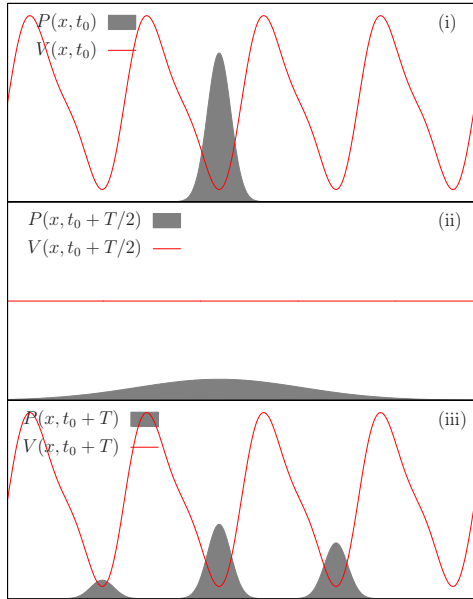
$$D(t) = D_0 [1 + A \sin(\omega t)]^2. \quad (2.38)$$

Diese Definitionen erfüllen die oben genannten Anforderungen und sind numerisch effizient handhabbar, da sie durch nur wenige Fourierkomponenten darstellbar sind.

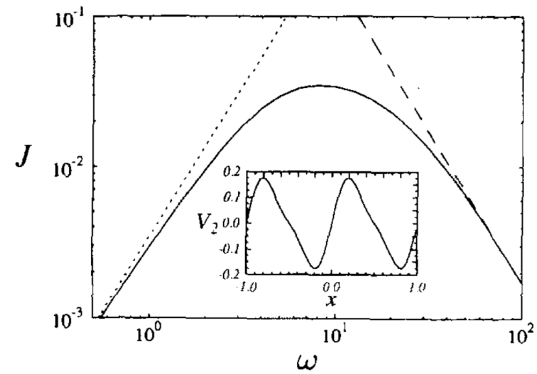
Abbildung 3 (b) zeigt die numerisch bestimmte Frequenzabhängigkeit von J (durchgezogene Linie), sowie dessen analytisch bestimmte Asymptotik gegen hohe und niedrige Frequenzen (gestrichelte Linien). Regt man ein Brown'sches Teilchen zu schnell an, so hat es keine Zeit dazu, durch freie Diffusion einen signifikanten Anteil seiner Aufenthaltswahrscheinlichkeit in das nächste Potentialminimum zu verlegen. Im Grenzfall niedriger Frequenzen hingegen sind die Relaxationszeiten der Teilchendynamik viel kürzer als die Zeitskala der Temperaturänderung, daher ist das System zu jeder Zeit im Gleichgewicht

¹⁸Damit ist der Transport in einem asymmetrischen Potential gemeint, das periodisch ein- und ausgeschaltet wird.

¹⁹Die Lösung der Diffusionsgleichung mit einer stark lokalisierten Anfangsverteilung $P(x, t = 0) = \delta(x - x_0)$ ist eine zeitlich zerfließende, um den Anfangsort x_0 zentrierte Normalverteilung: $P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt} \right]$.



(a) Illustration des Ratscheneffekts: (i) Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung (grau) eines Brown'schen Teilchens in einem Minimum des rot dargestellten Ratschenpotentials (ii) Das Potential ist vernachlässigbar gegen die thermische Energie des Teilchens und es kann frei diffundieren; die Verteilung zerfließt zeitlich (iii) Das Potential ist wieder vergleichbar mit der thermischen Energie des Teilchens und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit wurde in Richtung des kürzeren Weges über die Potentialbarriere verlagert.



(b) Aus Reimann et. al.: Der zeitlich gemittelte Wahrscheinlichkeitsstrom aufgetragen gegen die Frequenz ω . Die durchgezogene Linie stellt den numerisch errechneten Verlauf dar, die gestrichelten Linien die Asymptotik gegen kleine und große Frequenzen. Das zugehörige Ratschenpotential ist in der Mitte dargestellt.

Abbildung 3: Illustrationen zu einem Modell einer Brown'schen Ratsche

und der Nettostrom verschwindet ebenfalls. Dazwischen gibt es ein Frequenzoptimum, das wir auch im Experiment beobachten.

Beispiele für Ratschen sind in der Zellbiologie^[20] und beim Transport von Flüssigkeitstropfen im Leidenfrost-Regime^[21] zu finden; sie treten also auf unterschiedlichsten Längenskalen auf und können durch verschiedene Mechanismen angetrieben werden.

2.4 Stabilisierung von Kolloiden

Aufgrund der Längenskala, in der kolloidale Teilchen leben, entstehen einige praktische Probleme. Kommen sich zwei Teilchen zu nahe, wirkt die kurzreichweitige Van-der-Waals-Wechselwirkung, die dann die thermische Energie der Brown'schen Teilchen um Größenordnungen übersteigt und es entstehen irreversible Agglomerate. Dieser Effekt ist natürlich nicht erwünscht, deshalb kommen im Grunde zwei unterschiedliche Methoden der Stabilisierung zum Einsatz. Beiden gemein ist, dass die Oberfläche der kolloidalen Teilchen mit einer Substanz beschichtet wird, die eine zusätzliche Wechselwirkung einführt, mit der die Van-der-Waals-Wechselwirkung bis zu einem kritischen Abstand kompensiert wird.

Im Falle unserer Kolloide wird dies durch eine elektrostatische Funktionalisierung mit negativ geladenen Molekülgruppen erreicht, die sich in wässriger Lösung sofort mit einer Schicht aus positiven Gegenionen umgeben. Da die resultierende effektive Ladung aller Teilchen gleichartig ist, stoßen sie sich über kurze Entfernungen ab und verhindern so ein Verklumpen der Teilchen.

Eine weitere Möglichkeit der Oberflächenbehandlung ist die Beschichtung mit Polymerketten, die die kolloidalen Teilchen mit einer weichen, bürstenartigen Struktur umgeben. Kommen sich zwei derartig beschaffene Teilchen nahe, berauben sich die Polymerketten gegenseitig an Orientierungsfreiheitsgraden, was mit abnehmendem Abstand zunehmend entropisch ungünstiger wird. Illustrationen der beiden Methoden sind in Abbildung 4 zu sehen. Experimente zeigen, dass auch in diesem Fall die Annahme harter Kugeln gerechtfertigt ist ^[22].

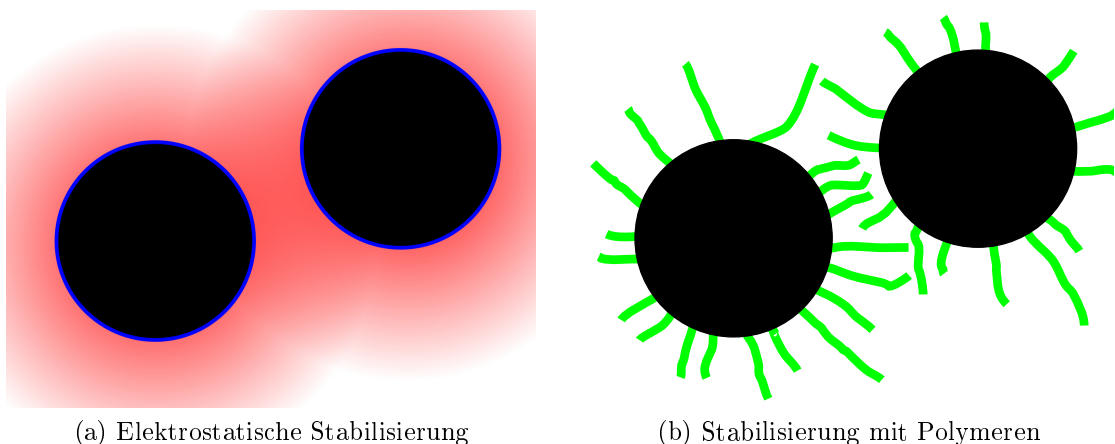


Abbildung 4: Illustration zweier Methoden zur Stabilisierung von Kolloiden

Da die Beschichtung mit der Zeit durch verschiedene Prozesse altert, sind die verwendeten kolloidalen Suspensionen nur begrenzt haltbar. Dies macht sich insbesondere bei wässrigem Ferrofluid bemerkbar, bei dem sich nach einiger Zeit unter dem Mikroskop sichtbare Klumpen ohne weiteren Einfluss eines Magnetfeldes bilden. In strukturell derartig veränderten Suspensionen wurde von weiteren Experimenten abgesehen.

2.5 Magnetische Wechselwirkung

2.5.1 Grundlegende Größen und Definitionen

Magnetische Felder äußern sich durch eine Kraftwirkung auf bewegte Ladungen und magnetische Multipole und werden durch die *Maxwell-Gleichungen*²⁰ beschrieben:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \rho / \varepsilon_0 \quad (2.39)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.40)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.41)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \left(\mathbf{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) \quad (2.42)$$

In den Gleichungen (2.39)–(2.42) stehen \mathbf{E} für das elektrische Feld, ε_0 für die elektrische Feldkonstante, ρ für die Ladungsdichte, \mathbf{B} für die magnetische Flussdichte, μ_0 für die magnetische Feldkonstante und \mathbf{j} für die Stromdichte.

Bringt man magnetisierbare Materie in ein magnetisches Feld \mathbf{H} , so lautet der Zusammenhang zur magnetischen Flussdichte im Material

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.43)$$

wobei \mathbf{M} die Magnetisierung ist. Diese kann im Allgemeinen auf komplizierte Weise mit dem externen Feld zusammenhängen; in anisotropen Medien beispielsweise müssen \mathbf{M} und \mathbf{H} nicht gezwungenermaßen parallel sein und im Falle eines ferromagnetischen Materials hängt die Magnetisierung nichtlinear, sowie von der Vorgeschichte des Magnetfeldes ab.

Nimmt man einen linearen Zusammenhang und ein isotropes Medium an, ist die verknüpfende Größe die skalare magnetische Suszeptibilität²¹ χ :

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (2.44)$$

somit wird Gleichung (2.43) zu

$$\mathbf{B} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}. \quad (2.45)$$

²⁰James Clerk Maxwell (1831–1879)

²¹lat. susceptibilitas, Übernahmefähigkeit

Das magnetische Moment \mathbf{m} ist definiert als Integral über Magnetisierung mal Volumenelement, im Falle einer über das betrachtete Volumen konstanter Magnetisierung also

$$\mathbf{m} = MV. \quad (2.46)$$

2.5.2 Erscheinungsformen des Magnetismus

Anhand der Suszeptibilität aus Gleichung (2.45) lassen sich Stoffgruppen mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften einteilen:

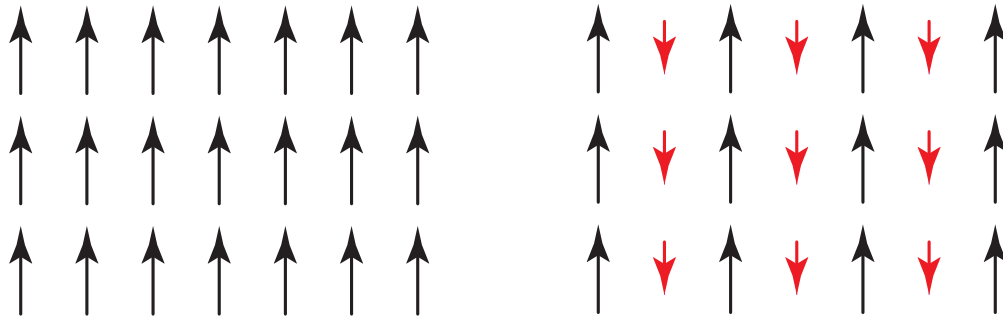
- *Diamagnetische* Materialien besitzen ein negatives χ ; die Magnetisierung richtet sich also gegen das externe Feld und schwächt es im Material ab,
- *Paramagnetische* Materialien besitzen ein positives χ ; die Magnetisierung richtet sich also mit dem externen Feld aus und verstärkt es im Material und
- Stoffe mit magnetischer Ordnung bilden eine Gruppe von Materialien, die durch eine bevorzugte Anordnung ihrer mikroskopischen magnetischen Momente zueinander ausgezeichnet sind. Darunter fallen *Ferromagneten*, *Ferrimagneten* und *Antiferromagneten*, deren jeweilige Ordnung in Abbildung 5 (a)–(c) skizziert ist. Ein derartiger Festkörper bildet eine Domänenstruktur wie in Abbildung 5 (d) aus und kann deshalb trotz seiner Nahordnung magnetisch neutral sein.

Die spezifischen magnetischen Eigenschaften von Materie sind in den Maxwellgleichungen nicht enthalten; für genaueres mikroskopisches Verständnis ist eine quantenmechanische Betrachtung notwendig. Maßgeblich für die magnetische Suszeptibilität von Materie sind kollektive Phänomene elementarer magnetischer Momente und obschon es derzeit keine gemeinsame Theorie für alle Phänomene gibt, sind die einzelnen Erscheinungsformen mikroskopisch gut verstanden.

Paramagnetismus kommt durch auf atomarer Ebene unkompensierte²² Elektronendrehimpulsbeiträge \mathbf{j} zustande, die nach der folgenden Gleichung mit einem magnetischen Moment \mathbf{m} verknüpft sind:

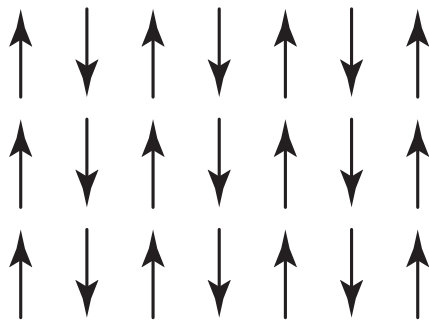
$$\mathbf{m} = -\frac{g\mu_B}{\hbar}\mathbf{j}. \quad (2.47)$$

²²Dies ist eine direkte Konsequenz des Pauli-Prinzips: Aus der Austauschwechselwirkung zweier Fermionen folgen die Hund'schen Regeln, die die Spinordnung in Atomen festlegen. Hierbei ist es für das Spinsystem energetisch günstig, den Gesamtdrehimpuls zu maximieren.

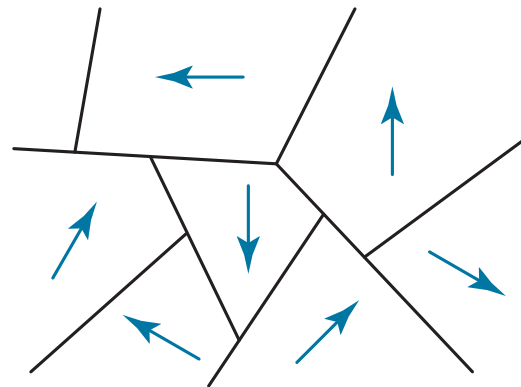


(a) Ferromagnetische Ordnung

(b) Ferrimagnetische Ordnung



(c) Antiferromagnetische Ordnung



(d) Domänenstruktur

Abbildung 5: Verschiedene magnetische Ordnungen im Festkörper

Hierbei ist g der *Landé-Faktor*²³ und $\mu_B = e\hbar/2m_e$ das *Bohr'sche Magneton*²⁴. Im Falle eines Elektrons setzt sich das magnetische Moment aus dem Spin- und dem Bahndrehimpulsbeitrag zusammen und kann sich in einem äußeren Feld ausrichten.

Als führender Beitrag bei nichtleitenden Materialien sei der Langevin-Paramagnetismus genannt, der durch ein statistisches Modell für magnetische Momente von Elektronen im Grundzustand beschrieben wird. Der magnetischen

²³nach Alfred Landé (1888–1976); auch gyromagnetischer Faktor genannt. Dieser beschreibt das Verhältnis des gemessenen magnetischen Moments zu dem in der klassischen Physik erwarteten.

²⁴nach Niels Bohr (1885–1962); Betrag des magnetischen Moments, das ein Elektron mit Bahndrehimpulsquantenzahl $l = 1$ durch seinen Bahndrehimpuls erzeugt. Es wird in der Atomphysik oft als Einheit für magnetische Momente verwendet.

Ordnung entgegen wirkt ein temperaturabhängiges Bestreben nach Unordnung, deren Beitrag durch das *Curie'sche Gesetz*²⁵

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.48)$$

bestimmt ist; hierbei hängt die Curie-Konstante C nur vom Material ab.

Superparamagnetismus bezeichnet die Eigenschaften einer Ansammlung von ferro- und ferrimagnetischen Nanopartikeln. Diese bilden aufgrund ihrer Ausdehnung nur eine magnetische Domäne aus und können in Abwesenheit eines externen Feldes durch thermische Bewegung oder spontane Änderung der Magnetisierung auf kurzen Zeitskalen relaxieren. Voraussetzung dafür ist ein ausreichender Abstand der Partikel zueinander, da diese Prozesse innerhalb einer magnetischen Domänenstruktur zu viel Energie erfordern würden. Stabile Suspensionen aus magnetischen Nanopartikeln (z. B. Ferrofluide) weisen deshalb eine hohe Sättigungsmagnetisierung auf und zeigen keine Remanenz.

2.5.3 Der Entmagnetisierungsfaktor gestreckter Rotationsellipsoide

In Gleichung (4.3) ist \mathbf{H} nur für den Spezialfall, dass das magnetisierbare Material das gesamte Magnetfeld ausfüllt, mit der Vakuumfeldstärke \mathbf{H}_0 identisch. Ist dies nicht der Fall, so bilden sich—abhängig von der Geometrie des in das Magnetfeld eingebrachten Körpers—magnetische Pole an dessen Grenzfläche aus, die je nach dem Vorzeichen von χ das Vakuumfeld abschwächen oder verstärken. Diese Erscheinung heißt Entmagnetisierung und ist der vorhandenen Magnetisierung im Material proportional und geometrieabhängig. Im Falle einer homogenen Magnetisierung ist das Feld innerhalb des Körpers parallel zum Vakuumfeld und lautet

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 - P\mathbf{M} = \mathbf{H}_0 - P\chi\mathbf{H}, \quad (2.49)$$

wobei in der Konstanten P die Geometrie enthalten ist. Somit ist die Magnetisierung aus Gleichung (2.44), ausgedrückt durch das Vakuumfeld H_0

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H} = \frac{\chi}{1 + P\chi}\mathbf{H}_0 := \chi_{eff}\mathbf{H}_0. \quad (2.50)$$

²⁵Marie Curie (1867–1934)

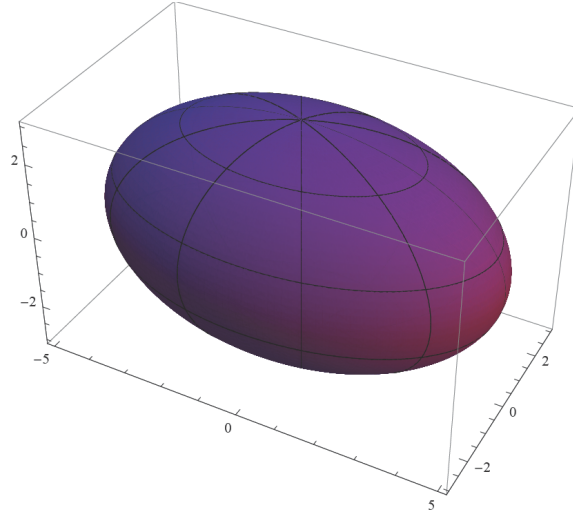


Abbildung 6: Illustration eines Rotationsellipsoids mit numerischer Exzentrizität $\epsilon = 0.8$

Für ein triaxiales Ellipsoid ist der Faktor P analytisch bekannt, für eine ausführliche Herleitung in elliptischen Koordinaten sei auf Landau & Lifschitz Band VIII, Elektrodynamik der Kontinua [23] verwiesen. Entlang der Hauptachsen ergeben sich verschiedene Entmagnetisierungsfaktoren, die—komponentenweise addiert—den Entmagnetisierungsfaktor entlang einer beliebigen Feldrichtung ergeben. Das Problem vereinfacht sich bei einem Rotationsellipsoid, bei dem zwei der Hauptachsen gleich lang sind. Die Entmagnetisierungsfaktoren eines gestreckten Rotationsellipsoids mit großer Hauptachse der Länge a und kleinen Hauptachsen der Länge b sind ^[24]

$$P_{\parallel} = \frac{1 - \epsilon^2}{\epsilon^2} \left(\frac{1}{2\epsilon} \ln \frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon} - 1 \right) \quad (2.51)$$

$$P_{\perp} = \frac{1}{2\epsilon^2} - \frac{1 - \epsilon^2}{4\epsilon^3} \ln \frac{1 + \epsilon}{1 - \epsilon}, \quad (2.52)$$

wobei die Indizes die Richtung des äußeren Feldes parallel und senkrecht zur Rotationsachse und $\epsilon = \sqrt{a^2 - b^2}/a$ die numerische Exzentrizität angeben.

Die Entmagnetisierungsfaktoren sind im Limes verschiedener ϵ in Tabelle 1 zusammengefasst:

2.5.4 Dipolare Wechselwirkung

Für den Fall, dass magnetische Kräfte auf kolloidale Teilchen vergleichbar sind mit der viskosen Reibung aus Abschnitt 2.1, beobachtet man eine große Anzahl von Effekten,

	ϵ	P_{\parallel}	P_{\perp}
Kugel	0	1/3	1/3
Langer Stab	1	0	1/2

Tabelle 1: Entmagnetisierungsfaktoren für ein gestrecktes Rotationsellipsoid im Limes verschiedener ϵ

die mit der gerichteten Natur der magnetischen Wechselwirkung zusammenhängen. Als erster Beitrag der Multipolentwicklung ist die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole im Allgemeinen die führende Ordnung und soll im Folgenden eingehender diskutiert werden. Dabei betrachten wir zunächst das Feld eines Punktdipols und schließlich seine Wechselwirkungsenergie im Feld eines weiteren Punktdipols.

Die vierte Maxwellgleichung (2.42) ohne zeitabhängiges elektrisches Feld lautet mit dem Vektorpotential \mathbf{A}

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \mu_0 \mathbf{j}. \quad (2.53)$$

Wendet man auf die linke Seite dieser Gleichung die Vektoridentität $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{A}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{A}) - \Delta \mathbf{A}$ an und benutzt die Coulomb-Eichung²⁶ $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$, so erhält man die *Poisson-Gleichung*²⁷ für das Vektorpotential

$$\Delta \mathbf{A} = -\mu_0 \mathbf{j}. \quad (2.54)$$

Nun gilt es das inverse Problem von (2.54) zu lösen, um bei bekannter Stromdichte $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ und anschließend die magnetische Flussdichte $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ zu berechnen. Die Lösung ist analog zu der der Elektrostatik und lautet

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.55)$$

Die Stromdichte eines magnetischen Punktdipols lässt sich darstellen durch

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \nabla \times (\mathbf{m}\delta(\mathbf{r})) \quad (2.56)$$

²⁶Charles Augustin de Coulomb (1736–1806)

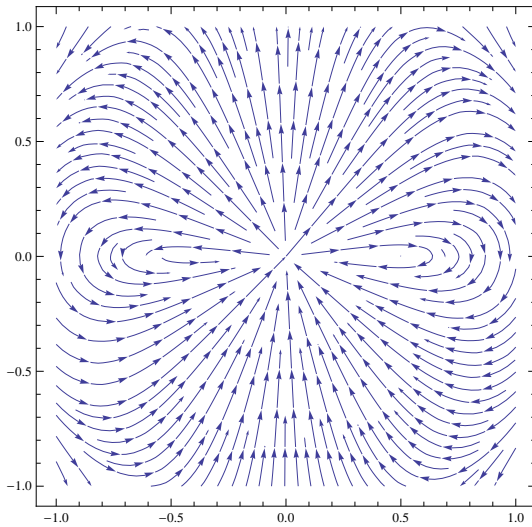
²⁷Siméon Denis Poisson (1781–1840)

und nach kurzer Rechnung mit partieller Integration ergibt das Poisson-Integral (2.55)

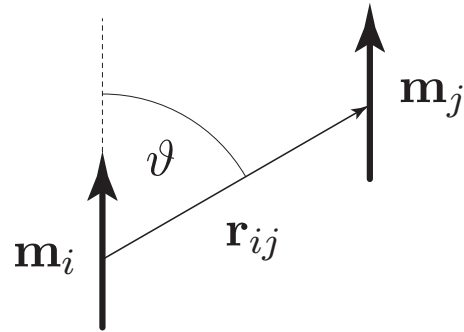
$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m} \times \nabla \frac{1}{r}. \quad (2.57)$$

Für die magnetische Flussdichte erhält man damit schließlich

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3\mathbf{r}\mathbf{r} - r^2\mathbb{1}}{r^5} - 4\pi\delta(\mathbf{r})\mathbb{1} \right) \cdot \mathbf{m}. \quad (2.58)$$



(a) Feldlinien eines Punktdipols



(b) Illustration zweier paralleler Dipole

Abbildung 7: Illustrationen zu Punktdipolen

Die Energie U eines magnetischen Dipols \mathbf{m} im äußeren Feld \mathbf{B} berechnet sich leicht aus

$$U = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}, \quad (2.59)$$

somit lautet die Wechselwirkungsenergie U_{ij} zweier Punktdipole mit den magnetischen Momenten \mathbf{m}_i und \mathbf{m}_j im Abstand $r_{ij} \neq 0$

$$U_{ij} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \mathbf{m}_i \mathbf{m}_j : \frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij} - r_{ij}^2\mathbb{1}}{r_{ij}^5} \frac{1}{r_{ij}^3}. \quad (2.60)$$

Die Wechselwirkung zweier Dipole ist also eine sowohl von deren Abstand, als auch von deren Orientierung abhängig, die im Allgemeinen beliebiger Natur sein kann. In unseren Betrachtungen werden die magnetischen Momente jedoch vom selben äußeren Feld

induziert und stehen—je nach der effektiven Suszeptibilität der beteiligten Kolloide—entweder parallel oder antiparallel zueinander. Damit vereinfacht sich deren Wechselwirkungsenergie zu

$$U_{ij} = -\frac{\mu_0}{2\pi} \frac{m_i m_j}{r_{ij}^3} \mathcal{P}_2(\cos \vartheta), \quad (2.61)$$

wobei $\mathcal{P}_2(x)$ das zweite Legendrepolynom²⁸ und ϑ der Winkel zwischen Dipolachse und Verbindungsvektor \mathbf{r}_{ij} der Dipole ist.

2.5.5 Wechselwirkung höherer Multipole

Sobald man magnetisierte Körper mit endlichen Volumina betrachtet, gibt es höhere, nichtverschwindende Ordnungen der Multipolentwicklung²⁹ und die Approximation als magnetischen Punktdipol ist im Allgemeinen ungültig. Diese Multipolentwicklung soll im Folgenden in sphärischen Koordinaten geschehen und damit die Grundlagen für die Wechselwirkung zweier magnetischer Multipole dargestellt werden.

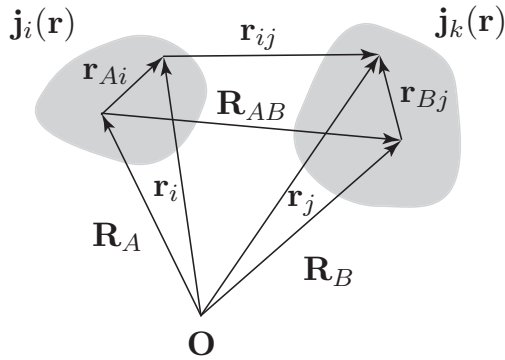


Abbildung 8: Illustration zweier nicht-überlappender Stromdichteverteilungen

Hierzu betrachten wir zwei Stromdichteverteilungen $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$ und $\mathbf{j}_k(\mathbf{r})$ mit Bezeichnungen wie in Abbildung 8 dargestellt. Doppelt indizierte Vektoren wie zum Beispiel \mathbf{r}_{ij} bezeichnen dabei Verbindungen zwischen den Punkten i nach j , also $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$.

Für den Fall, dass diese nicht überlappen ($|\mathbf{R}_{AB}| > |\mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}| \forall \mathbf{r}_i \in \mathbf{j}_i, \mathbf{r}_j \in \mathbf{j}_k$) kann im Integranden von Gleichung (2.55) nach sphärischen Harmonischen entwickelt werden:

$$\frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|} = \frac{1}{|\mathbf{R}_{AB} - (\mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj})|} = \sum_{L=0}^{\infty} \sum_{M=-L}^L (-1)^M \mathcal{I}_L^{-M}(\mathbf{R}_{AB}) \mathcal{R}_L^M(\mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}). \quad (2.62)$$

²⁸Adrien-Marie Legendre (1752–1833)

²⁹Dies ist eine in der Elektro- und Magnetostatik angewandte Methode und bezeichnet eine Reihenentwicklung des skalaren bzw. des Vektorpotentials. Die nullte Ordnung wird dabei als Monopol und die folgenden als Dipol, Quadrupol, Oktupol usw. bezeichnet.

Dieser Schritt wird als *Laplace-Entwicklung*³⁰ bezeichnet und enthält die regulären und irregulären Kugelfunktionen

$$\mathcal{R}_L^M(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} r^L \mathcal{Y}_L^M(\vartheta, \varphi) \quad (2.63)$$

$$\mathcal{I}_L^M(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{2L+1}} \frac{1}{r^{L+1}} \mathcal{Y}_L^M(\vartheta, \varphi), \quad (2.64)$$

die Eigenfunktionen des Laplace-Operators in sphärischen Koordinaten sind. $\mathcal{Y}_L^M(\vartheta, \varphi)$ ist davon der Winkelanteil und ist definiert durch einen Satz aus sogenannten Kugelflächenfunktionen

$$\mathcal{Y}_L^M(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{2L+1}{2} \frac{(L-M)!}{(L+M)!}} \mathcal{P}_L^M(\cos \vartheta) \exp(iM\varphi), \quad (2.65)$$

mit $L \in \mathbb{N}_0$, $M \in \mathbb{Z}$, $|M| \leq L$ und den zugeordneten Legendrepolyomen

$$\mathcal{P}_L^M(x) = (-1)^M (1-x^2)^{\frac{M}{2}} \frac{d^M}{dx^M} \mathcal{P}_L(x). \quad (2.66)$$

Die reguläre Harmonische in der Entwicklung (2.62) lautet ausgeschrieben

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_L^M(\mathbf{r}_{Ai} - \mathbf{r}_{Bj}) = & \sum_{l_A=0}^L (-1)^{L-l_A} \binom{2L}{2l_A}^{\frac{1}{2}} \sum_{m_A=-l_A}^{l_A} \mathcal{R}_{l_A}^{m_A}(\mathbf{r}_{Ai}) \mathcal{R}_{L-l_A}^{M-m_A}(\mathbf{r}_{Bj}) \cdot \\ & \cdot \langle l_A, m_A; L-l_A, M-m_A | L, M \rangle \end{aligned} \quad (2.67)$$

und gibt über die *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*³¹ $\langle l_A, m_A; L-l_A, M-m_A | L, M \rangle$ Auswahlregeln vor, gemäß derer die Wechselwirkung zweier Multipolmomente mit l_A, m_A und $L-l_A, M-m_A$ bestimmt ist.

³⁰Pierre-Simon Laplace (1779–1827)

³¹nach Alfred Clebsch (1833–1872) und Paul Gordan (1837–1912)

2.6 Die Mason-Zahl Mn

In den Abschnitten zuvor wurden viskose und magnetische Kräfte separat diskutiert. In einem kolloidalen System, das von einem Wettbewerb beider dominiert wird, ist es also naheliegend, eine dimensionslose Kennzahl aus dem Verhältnis dieser Kräfte zu konstruieren: Die Mason-Zahl Mn . Da wir uns bei den Experimenten stets im Regime kleiner Reynolds-Zahlen befinden und die Brown'sche Bewegung der mehrere μm großen Teilchen eine untergeordnete Rolle spielt, ist sie einer der wichtigsten Kontrollparameter unserer Systeme und definiert als ^[4]

$$Mn = \frac{32\omega\eta}{\mu_0\chi^2 H^2}. \quad (2.68)$$

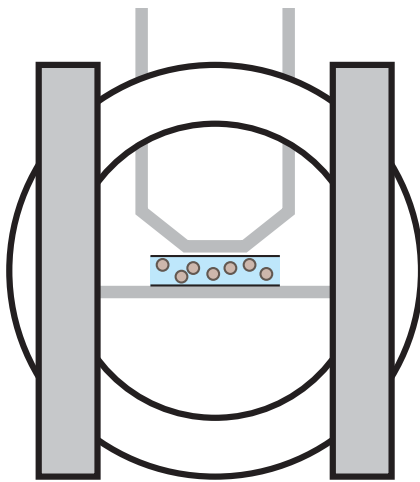
Sie wurde zuerst für elektrorheologische Fluide von A. P. Gast und C. F. Zukoski ^[25] eingeführt und später auch für magnetorheologische Flüssigkeiten eingehend untersucht ^[26] ^[27].

3 Experimenteller Aufbau

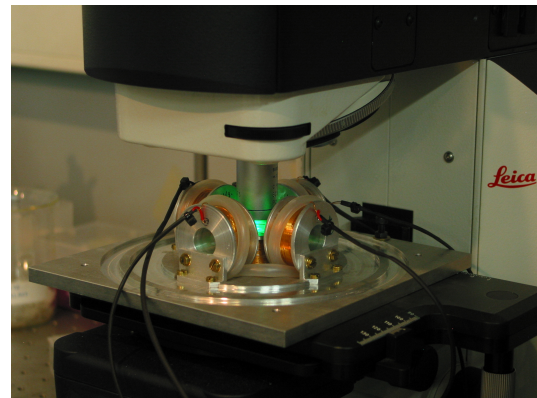
3.1 Messapparatur für niederfrequente magnetische Wechselfelder

3.1.1 Beschreibung der Anordnung

Die Experimente der vorliegenden Arbeit wurden an zwei unterschiedlichen, aber prinzipiell ähnlichen Aufbauten durchgeführt. Beiden gemeinsam ist die Probe, die aus einem kleinen Volumen eines Kolloids zwischen zwei mikroskopischen Deckgläsern besteht. Das Probenvolumen kann durch das Objektiv eines Lichtmikroskops sowohl in Hellfeld- als auch in Fluoreszenzlichtreflexion betrachtet und mit einer auf dem Mikroskop montierten Videokamera aufgezeichnet werden.



(a)



(b)

Abbildung 9: Aufbau des Experiments

Zur Erzeugung zeitabhängiger Magnetfelder ist die Probe von Kupferdrahtspulen in drei Raumrichtungen umgeben, von der jede Richtung über einen Audioverstärker einem Kanal eines Mehrkanal-Funktionsgenerators zugeordnet ist. Die Spannung an den Spulenden wird mit einem Mehrkanal-Oszilloskop beobachtet und gemessen. Eine schematische Zeichnung sowie eine Fotografie der Anordnung ist in Abbildung 9 zu sehen.

3.1.2 Kalibrierung

Mit Hilfe eines Gaußmeters wurde der Effektivwert der magnetischen Feldstärke am Ort der Probe in Abhängigkeit der an den Spulen anliegenden *peak-to-peak*-Spannung U und der Frequenz gemessen. Wie im Graphen 10 (a) zu sehen ist, steigt bei festgehaltener Frequenz die Feldstärke linear mit der Spannung, wobei diese Proportionalität der Erwartung nach dem Gesetz von Biot und Savart³² $H \propto I \propto U$ entspricht.

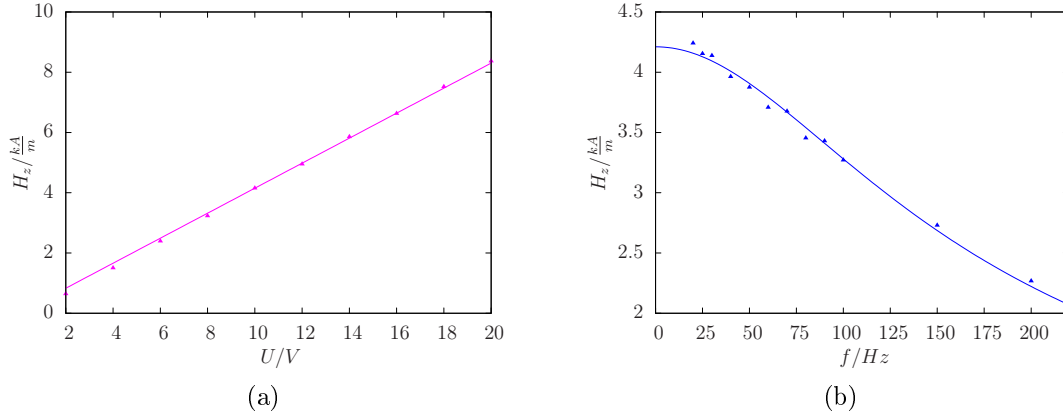


Abbildung 10: Exemplarisch gewählte Kalibrierungskurven für die Spannungs- und Frequenzabhängigkeit des Magnetfeldes

Bei vorgegebener Spannung fällt das Magnetfeld monoton mit zunehmender Frequenz wie in 10 (b) dargestellt. Dies ist eine Auswirkung des induktiven Widerstands $i\omega L$, der der Frequenz f proportional ist. $\omega = 2\pi f$ ist dabei die Kreisfrequenz und L die Induktivität der Spulenordnung; somit sinkt das Magnetfeld mit dem reziproken Betrag der Impedanz $Z = \sqrt{R^2 + \omega^2 L^2}$ und folgt den Kalibrierungsflächen³³:

$$H_{xy}(U, f) = \left(\frac{1.737 \cdot U/V}{\sqrt{96.33 + 6.407 \cdot 10^{-3}(f/\text{Hz})^2}} - 0.184 \right) \frac{10^{-3}}{4\pi \cdot 10^{-7}} \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad (3.1)$$

$$H_z(U, f) = \left(\frac{6.858 \cdot U/V}{\sqrt{157.9 + 9.104 \cdot 10^{-3}(f/\text{Hz})^2}} - 0.268 \right) \frac{10^{-3}}{4\pi \cdot 10^{-7}} \frac{\text{A}}{\text{m}} \quad (3.2)$$

³²Jean-Baptiste Biot (1774–1862) und Félix Savart (1791–1841)

³³Eine Kalibrierungsfläche pro Raumrichtung; da das Gaußmeter laut Herstellerangaben bei niedrigen Frequenzen keine glaubwürdigen Effektivwerte liefert, wurden für den zweidimensionalen Fit nur Frequenzen $\geq 20 \text{ Hz}$ verwendet und in Richtung niedrigerer Frequenzen extrapoliert

3.2 Resonant betriebene, triaxiale Helmholtzspulen zur Erzeugung hochfrequenter magnetischer Wechselfelder

3.2.1 Idee und Konstruktion

Wie den Gleichungen (3.1) und (3.2) anzusehen ist, verschwindet H für $f \rightarrow \infty$. Dies äußert sich im Experiment dadurch, dass wegen des zunehmenden induktiven Widerstands ab ca. 200 Hz trotz hoher Spannungen und thermischer Belastung der Spulen kein ausreichendes Feld mehr erzeugt wird. Um diesem Problem abzuwehren, bedienen wir uns einer Idee von James E. Martin^[28], der eine über mehrere Dekaden quasikontinuierlich durchstimmbare Kondensatorbank einer Spulenanordnung in Serie schaltet und den resultierenden Schwingkreis in Resonanz mit der Anregungsfrequenz betreibt. Damit erreicht er Feldstärken von ca. 40 kA/m in einem Frequenzbereich von 0.1 – 2.5 kHz.

Wir entwickelten einen ähnlichen Nachbau mit triaxialen Helmholtzspulen in einer Reihenschaltung mit identischen Kondensatorbänken quasikontinuierlich variabler Kapazität C , die unabhängig voneinander im Bereich von 0.1–2.3 kHz in Resonanz mit der Anregungsfrequenz betrieben werden können. Eine schematische Darstellung der räumlichen Anordnung ist in Abbildung 11 zu sehen, der zugehörige Schaltplan in Abbildung 12.

Für die jeweilige Schaltung gilt

$$H \propto I = \frac{U}{Z} = \frac{U}{\sqrt{R^2 + \left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right)^2}}, \quad (3.3)$$

wobei im Resonanzfall $\omega = (LC)^{-1/2}$ der geklammerte Term unter der Wurzel im Falle idealer Bauteile verschwindet. Damit bleibt in Resonanz—unabhängig von der Frequenz—nur der Ohm'sche Widerstand übrig und man erreicht hohe Feldstärken auch bei Frequenzen jenseits der bisherigen Grenzen.

Die Konstruktion des Apparates erfolgte nach den folgenden Prinzipien:

1. Spulendesign: Ausgehend von der geometrischen Zwangsbedingung, dass der Tubus des Mikroskops zwischen zwei Spulen des mittleren Helmholtzspulenpaares passen muss und der von den Verstärkern vorgegebene Ausgangsimpedanz wurde iterativ die Spulengeometrie angepasst und hinsichtlich maximaler Feldstärke im

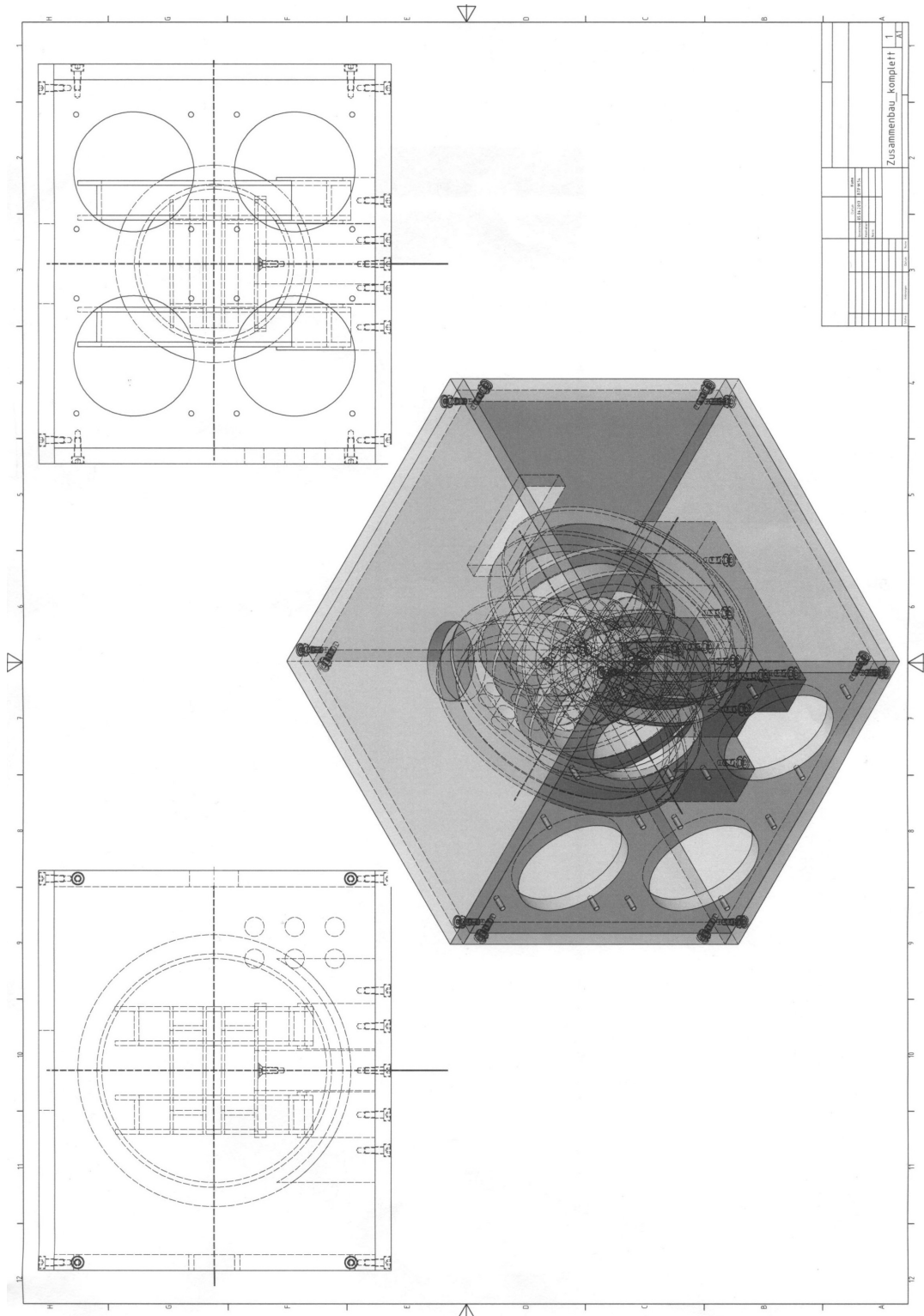
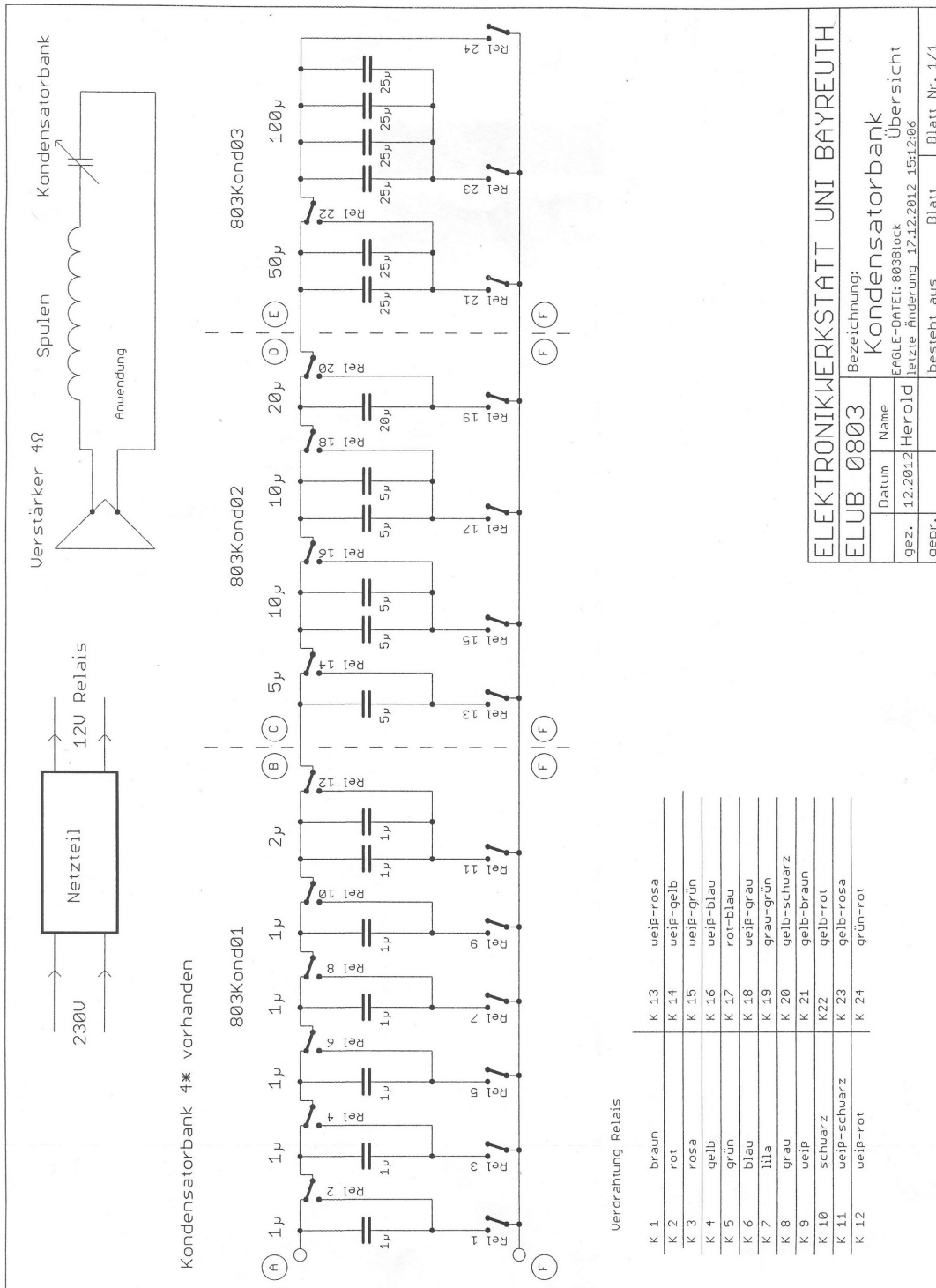


Abbildung 11: Experimenteller Aufbau für Messungen bei hohen Frequenzen—Schematische Darstellung (Zeichnung: Klaus Oetter)



ELEKTRONIKWERKSTATT UNI BAYREUTH

Bezeichnung: **ELUB 0803 Kondensatorbank**

ENGLE-DATEI: 803Block

Datum	Name
gez. 12.2012	Herold

Übersicht

letzte Änderung 17.12.2012 15:12:06

gepr. besteht aus Blatt Nr. 1/1

Abbildung 12: Experimenteller Aufbau für Messungen bei hohen Frequenzen—Schaltplan (Zeichnung: Elektronikwerkstatt Uni Bayreuth)

Probenvolumen, moderaten Resonanzüberhöhungen und geringer Wärmeentwicklung optimiert. Um Wirbelströme zu minimieren, bestehen die Spulenkörper aus Polycarbonat und wurden mit isoliertem Kupferdraht gewickelt.

Der Qualitätsfaktor Q eines Helmholtzspulenpaares berechnet sich aus dem Verhältnis seines induktiven und seines Ohm'schen Widerstandes. Vernachlässigt man die gegenseitige Induktion der Spulen, so lässt er sich einfach durch

$$Q = \frac{\omega L}{R} \quad (3.4)$$

berechnen. Spulenanordnungen mit hohen Q sind effektiv in resonanten Serienschwingkreisen und können starke Felder bei geringer Wärmeleistung erzeugen^[28]. In Resonanz betrieben, fallen für hohe Frequenzen jedoch hohe Spitzenspannungen an den Spulen und der Kondensatorbank ab, die die Eingangsspannung um ein Vielfaches übersteigen können. Die Impedanz der LR -Anordnung beträgt—ausgedrückt durch den Qualitätsfaktor— $Z_{LR} = R\sqrt{1+Q^2}$, deshalb gilt für die Spannungsüberhöhung an den Spulen

$$U_{LR} = IZ_{LR} = U\sqrt{1+Q^2}. \quad (3.5)$$

2. Kondensatorbänke: Mit zwölf Kondensatoren zwischen $1 \mu F$ und $100 \mu F$ wurde eine fraktale Schaltung realisiert, die von zwei Relais pro Kondensator gesteuert wird. Diese Relais werden über eine 96-polige I/O-Box computergesteuert und können jeden Kondensator parallel und in Serie schalten oder ihn überbrücken. Als Bauteile kommen Folienkondensatoren zum Einsatz, die Spannungen von bis zu $1.3 kV$ aushalten.

Die große Anzahl an möglichen Schaltungen wirft einige Probleme auf: zum Einen ist aufgrund der Komplexität der Schaltung eine direkte Abbildung einer gewünschten Kapazität auf eine Liste von Relaispositionen alles andere als trivial, da nicht nur die direkt am i -ten Kondensator angeschlossenen Relais, sondern auch die Relaispositionen der $1 \dots (i-1)$ -ten darüber entscheiden, ob der i -te Kondensator an der Schaltung beteiligt ist. Sind beispielsweise die Relais 1 und 7 im Schaltplan 12 geschlossen, so entscheidet Relais 2, ob der vierte Kondensator von links parallel geschaltet oder nicht beteiligt ist. Darüber hinaus ist es bei einer Messzeit von mehreren Sekunden pro Relaisposition nicht praktikabel, alle 2^{24} Möglichkeiten durchzuprobieren. Um dennoch eine ausreichende Dichte von

Kapazitäten zu erreichen, wurde mittels eines LabViewTM-Programms eine automatisierte Messung jeweils aller 2^{12} Parallel- und Serienschaltungen, sowie einiger tausend Pseudo-Zufallsschaltungen mit einem LCR-Meter mit seriellem Interface vorgenommen.

Ein weiteres LabViewTM-Programm stellt die Bank auf eine gewünschte Kapazität und somit den Schwingkreis auf eine gewünschte Resonanzfrequenz ein³⁴.

3. Betriebssicherheit: Unsere Spulen erreichen gemessene Qualitätsfaktoren von bis zu $Q \approx 50$ für eine Frequenz von 2.4 kHz , deshalb ist ein äußerst vorsichtiger Umgang mit der Apparatur und eine angemessene Isolierung aller Bauteile unumgänglich. Zur Sicherheit wurde eine transparente Sicherheitsabschirmung und Spulenhalterungen aus Kunststoff konstruiert, sowie Hochspannungsbananenstecker und -buchsen verwendet. Ein parallel zum Ausgang der Endstufe geschalteter Varistor schützt diesen vor eventuell gegeninduzierten Überspannungen.

3.2.2 Resonanzkurven und weitere spezifische Kenngrößen

Charakteristische und für zukünftige Experimente relevante Größen des Aufbaus sollen in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden; unter anderem stehen die erreichbaren Magnetfelder, das Resonanzverhalten der Spulen und nicht zuletzt die Betriebssicherheit für Material und Experimentator bei dieser Analyse im Vordergrund.

Zur Bestimmung des erreichbaren Feldes wurden an den Kondensatorbänken aller drei Spulenpaare gewünschte Resonanzfrequenzen im Bereich von 200 bis 2400 Hz eingestellt und die mit einem Digitalmultimeter gemessene Effektivspannung an den Spulen U_{LR} beobachtet. Im Resonanzfall ist diese maximal und die tatsächliche Resonanzfrequenz kann mit einer Genauigkeit von $\pm 1 \text{ Hz}$ am Frequenzgenerator bestimmt werden. Die tatsächlichen Werte unterscheiden sich um wenige Hz von den gewünschten, da die Genauigkeit der Kapazitätsmessung limitiert ist.

Für diese resonanten Schwingkreise wurde nun das effektive Magnetfeld im Zentrum der Anordnung gemessen und in Abbildung 13 gegen die Frequenz aufgetragen.

Während dieser Messung wurde eine moderate Effektivspannung von 4.52 V verwendet, wobei die maximale Ausgangsspannung der Endstufe in etwa um denselben Faktor

³⁴Alle LabViewTM-Programme zum Ansteuern der Kondensatorbänke befinden sich auf dem beiliegenden Datenträger.

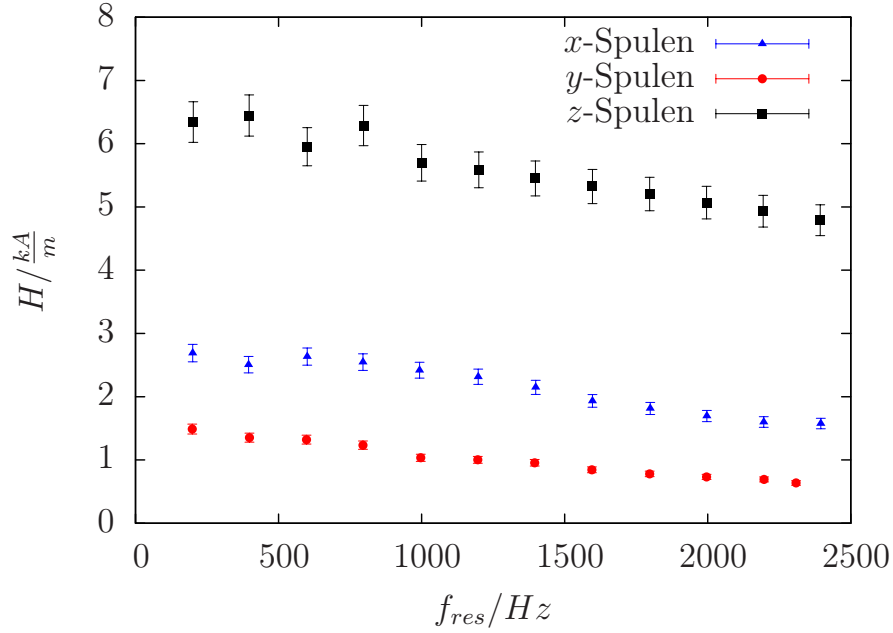


Abbildung 13: Maximale Feldstärke in Abhängigkeit der Frequenz

4 größer ist, mit dem auch das maximal erreichbare Feld skaliert. Die Feldstärken der verschiedenen Spulenpaare unterscheiden sich aus dem einfachen geometrischen Grund, dass sie sich durch ihre Anordnung in ihrem Abstand zum Zentrum unterscheiden. Der geringe, wenn auch deutliche Abfall der Feldstärke mit zunehmender Frequenz ist induzierten Wirbelströmen zuzuschreiben^[28], die bei höheren Frequenzen zunehmend an Einfluss gewinnen.

Die zugehörigen Resonanzkurven sind in Abbildung 14 dargestellt. Hier wurden für jedes Spulenpaar repräsentativ drei Frequenzen 800, 1600 und 2400 Hz gewählt und jeweils in einer Umgebung von einigen hundert Hz um die Resonanzfrequenz die Spannung U_{LR} gemessen. Die Messwerte wurden mit dem Ausdruck

$$\frac{U_{LR}}{U} = \frac{Z_{LR}}{Z_{LRC}} = \sqrt{\frac{R^2 + (2\pi fL)^2}{R^2 + \left(2\pi fL - \frac{1}{2\pi fC}\right)^2}} \quad (3.6)$$

gefittet.

Aufgrund der Breite der Resonanzkurven ist es nicht weiter von Nachteil, wenn die tatsächliche Resonanzfrequenz voneinander abhängiger betriebener Spulenpaare nicht ex-

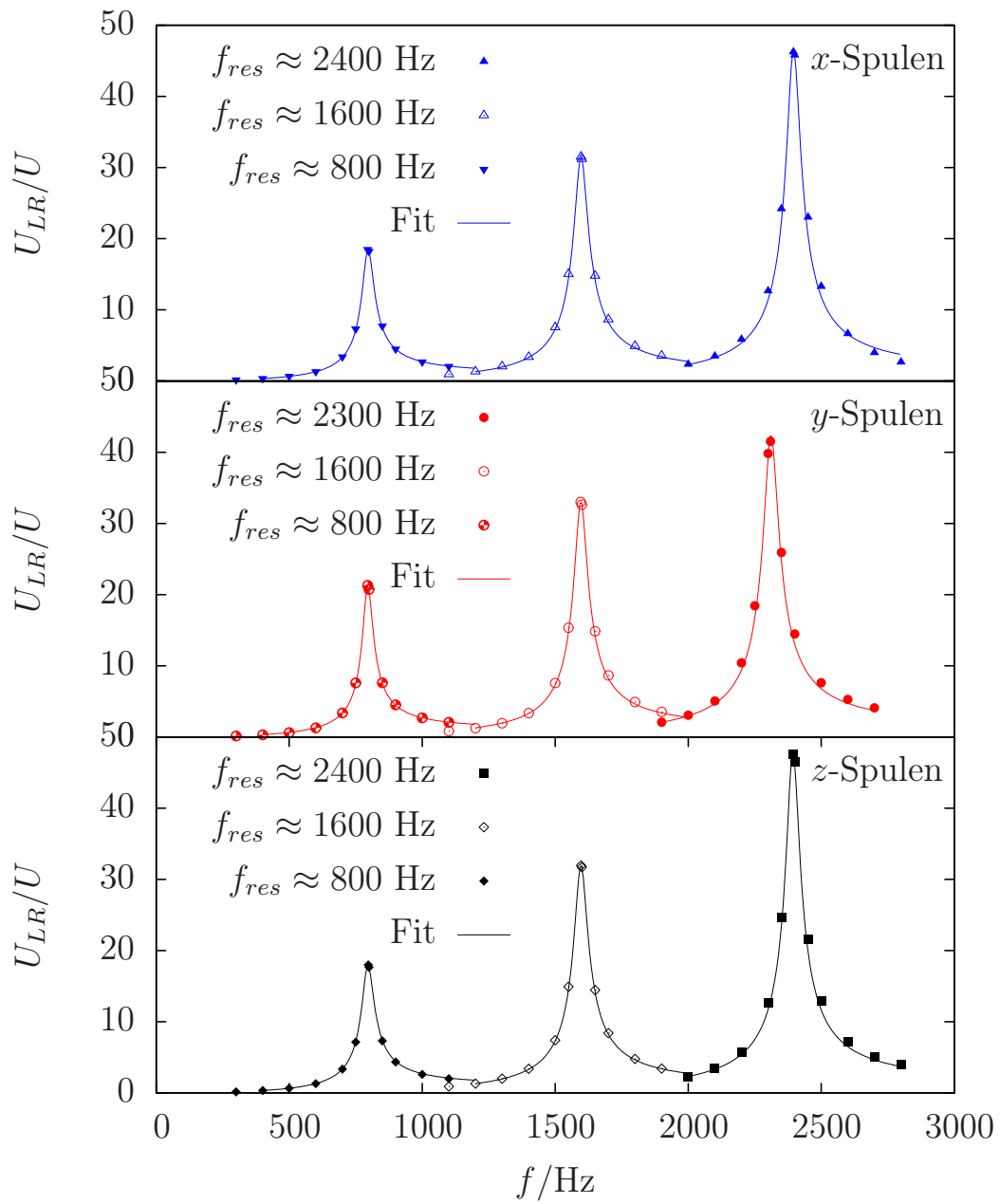


Abbildung 14: Resonanzkurven um jeweils drei Frequenzen pro Raumrichtung

akt übereinstimmt. Wie in Abbildung 14 zu sehen ist, haben wenige Hz Abweichung keinen nennenswerten Einfluss auf die Stärke des Magnetfeldes.

Im Resonanzfall entspricht Gleichung (3.6) ungefähr dem Qualitätsfaktor Q , der—wie auch schon Gleichung (3.4) anzusehen ist—linear mit der Frequenz steigt. Er erreicht im betrachteten Frequenzbereich Werte von bis zu 50 für alle Spulenpaare, wodurch bei entsprechend hohen Frequenzen Spannungen von bis zu $\approx 1\text{ kV}$ an den Spulen und der Kondensatorbank abfallen können.

Die spannungsabhängige Kalibrierung erfolgt analog zu Abschnitt 3.1 und muss für jede gewünschte Frequenz durchgeführt werden. Abgesehen von dem dadurch nötigen, noch nicht automatisierten Aufwand sprechen die charakteristischen Größen für die Qualität des Aufbaus und erweitern den bisher erreichbaren Frequenzbereich um eine weitere Größenordnung.

4 Ergebnisse

4.1 Rotation paramagnetischer Cluster in rotierenden Feldern hoher Frequenz

4.1.1 Erzeugung und Eigenschaften rotierender Cluster

Rotierende, paramagnetische Cluster wurden von P. Tierno *et al.* [9] ausführlich untersucht und erklärt. Ziel dieses Experiments ist es, den untersuchten Frequenzbereich mit Hilfe des in Abschnitt 3.2 beschriebenen Hochfrequenzaufbaus zu erweitern und anhand dessen neue Erkenntnisse über das Verhalten von kolloidalen Systemen unter dem Einfluss hoher Anregungsfrequenzen zu gewinnen.

Wirkt auf eine Dispersion paramagnetischer Teilchen ein zeitabhängiges Magnetfeld der Gestalt

$$\mathbf{H}(t) = (H_{xy} \cos \omega t, H_{xy} \sin \omega t, H_z)^T, \quad (4.1)$$

so bilden sich unterhalb eines kritischen H_z zweidimensionale Cluster in unterschiedlichen Formen aus, von denen drei exemplarisch in Abbildung 15 dargestellt sind. Die Clusterebene entspricht der $x - y$ -Ebene und sie rotieren mit einer Kreisfrequenz Ω^{35} , deren Abhängigkeit von der Anregungsfrequenz f in Abbildung 16 dargestellt ist.

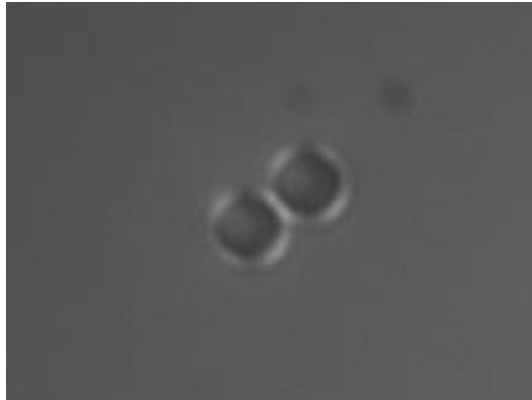
Oberhalb eines kritischen z -Feldes zerbrechen die Strukturen und die Partikel ordnen sich bevorzugt übereinander an. Abbildung 17 zeigt den Übergang von einem unterkritischen zu einem überkritischen z -Feld. An dieser Stelle sei der Präzessionswinkel $\theta = \arctan(\sqrt{2}H_{xy}/H_z)$ eingeführt. Eine Messung des kritischen Winkels ergab

$$\theta_m = (56.6 \pm 2.3)^\circ. \quad (4.2)$$

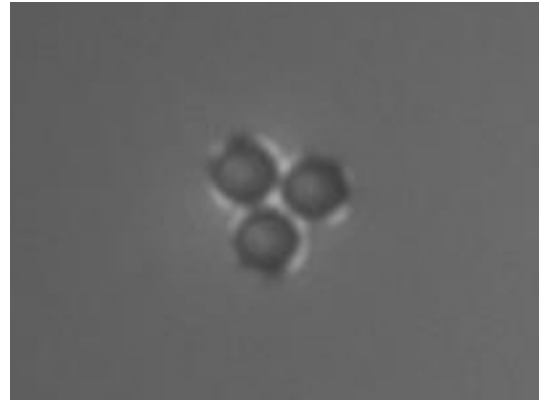
4.1.2 Diskussion

Betrachtet man das Vorzeichen auf der rechten Seite von Gleichung (2.61), so wechselt es beim Überschreiten des magischen Winkels $\theta_m \approx 54.74^\circ$ von attraktiver zu repulsiver Wechselwirkung. Dieser Winkel markiert eine Nullstelle des zweiten Legendrepolynoms

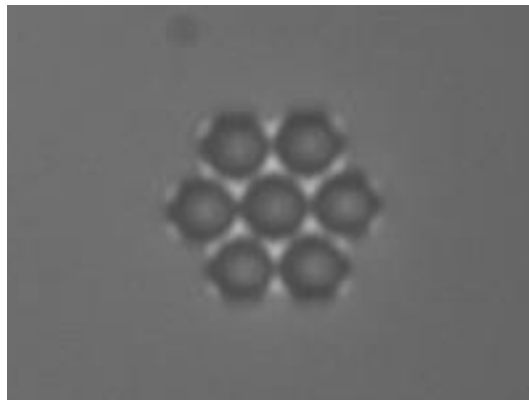
³⁵Videoclips auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.1/Rotierende_Cluster_2300Hz.mp4` und `./Videos/4.1/Cluster_Ketten_Koexistenz_1500Hz.mp4`



(a) Doublet



(b) Triplet



(c) Hexagon

Abbildung 15: Verschiedene dynamisch selbstassemblierte Cluster aus paramagnetischen Partikeln. Diese rotieren unter dem Einfluss eines rotierenden Feldes.

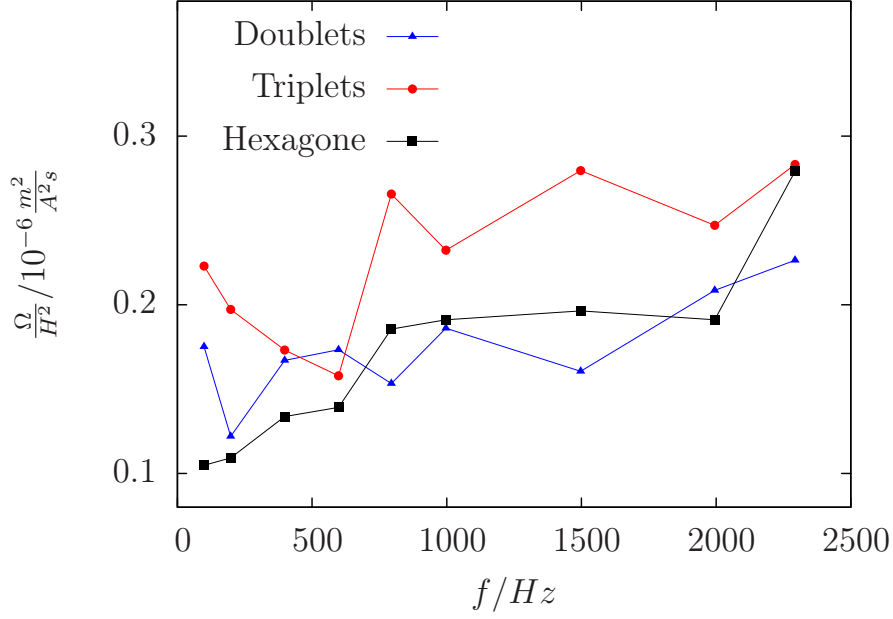


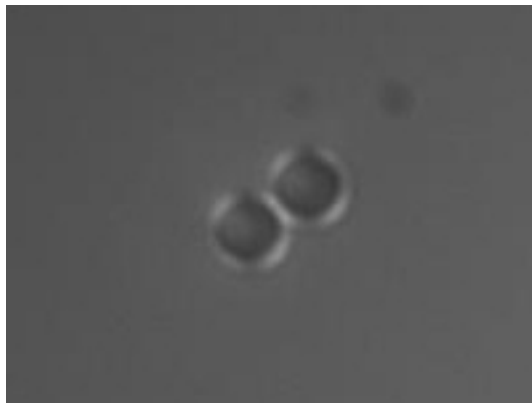
Abbildung 16: Winkelgeschwindigkeit von Doublets, Triplets und Hexagonen abhängig von der Anregungsfrequenz

$\mathcal{P}_2(\cos \theta)$ und bestimmt so das Verhalten bei Änderung des z -Feldes. Bestimmt man die Wechselwirkung zweier von einem externen Feld (4.1) induzierten Punktdipole im zeitlichen Mittel und trägt sie farbcodiert auf einer Einheitskugel auf (Abbildung 18), so ist der drastische Übergang offensichtlich.

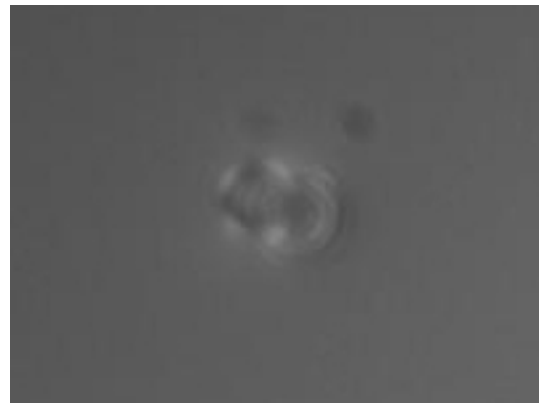
Um ein endliches magnetisches Drehmoment $\tau_{magn} = \mu_0 V_C \mathbf{M} \times \mathbf{H}$ zu erhalten, müssen die Magnetisierung $\mathbf{M} = \underline{\chi} \mathbf{H}$ und das Magnetfeld \mathbf{H} linear unabhängig sein. V_C ist dabei das magnetisierbare Volumen. Im Allgemeinen ist die Suszeptibilität $\underline{\chi}$ ein Tensor zweiter Stufe mit 3×3 Einträgen, der in einen isotropen und einen spurfreien anisotropen Teil zerlegt werden kann:

$$\underline{\chi} = (\chi'_{iso} + i\chi''_{iso}) \mathbb{1} + \chi_{aniso} \mathbf{T} \quad (4.3)$$

Der anisotrope Anteil ist abhängig von der Clustergeometrie und kann—wie im Falle des Hexagons und bezogen auf die Clusterebene—auch verschwinden. Der Rotation einer solchen Struktur muss also von einem der restlichen Terme in Gleichung (4.3) verursacht werden.



(a) $\theta > \theta_m$

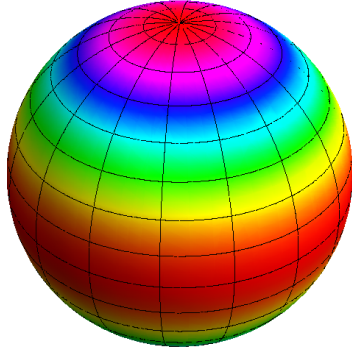


(b) $\theta \approx \theta_m$

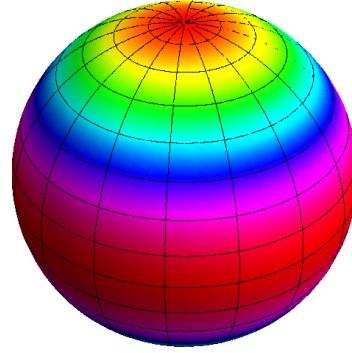


(c) $\theta < \theta_m$

Abbildung 17: Ein Doublet unter Variation der Feldstärke in z -Richtung



(a) $\theta < \theta_m$



(b) $\theta > \theta_m$

Abbildung 18: Zeitlich gemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit des Präzessionswinkels. In der Farbcodierung steht Rot für repulsive und Magenta für attraktive Wechselwirkung.

Betrachten wir nun den isotropen Anteil näher: Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung (4.3) ist immer kollinear mit dem Magnetfeld, trägt also nicht zum Gesamtdrehmoment bei. Der zweite Term proportional zu χ''_{iso} hingegen steht immer senkrecht auf dem Magnetfeld und erzeugt deshalb ein endliches Drehmoment. Mit einer gedächtnisbehafteten Magnetisierung $\mathbf{M} = \int_{-\infty}^t dt' \chi_{eff}(t-t') \mathbf{H}(t')$ und dem Magnetfeld aus Gleichung (4.1) ergibt die z -Komponente des Drehmoments

$$\tau_{iso} = \mu_0 V_C \chi''_{iso}(\omega) H_{xy}^2, \quad (4.4)$$

wobei $\chi''_{iso}(\omega)$ die Sinustransformierte der effektiven magnetischen Suszeptibilität $\chi_{eff}(t-t')$ ist. Dieses Drehmoment wirkt immer unabhängig von der Clusterform und ist mit dissipativen Vorgängen verknüpft, die in Abschnitt 4.2 näher untersucht werden. Der Mechanismus der beiden verschiedenen Drehmomente ist in Abbildung 19 veranschaulicht.

4.1.3 Schlussfolgerung

Durch das soeben beschriebene Experiment konnte gezeigt werden, dass kolloidale Systeme selbst bei hohen Anregungsfrequenzen im unteren kHz -Bereich immer noch auf

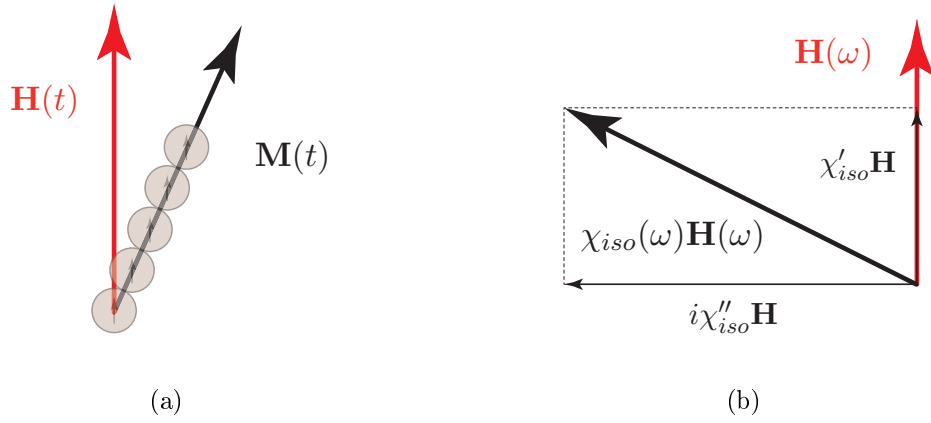


Abbildung 19: Skizze des anisotropen und isotropen Beitrags zum magnetischen Drehmoment

die Frequenz als Kontrollparameter reagieren. Die nicht-triviale Frequenzabhängigkeit der Winkelgeschwindigkeit ist noch nicht verstanden und bedarf noch weiterer Untersuchung.

4.2 Dissipative und anisotrope Suszeptibilität paramagnetischer Ketten

4.2.1 Erzeugung und Eigenschaften einer Kettenstruktur

Ein statisches Magnetfeld induziert in paramagnetischen, kolloidalen Partikeln zeitunabhängige Dipole in Richtung des äußeren Feldes. Wie in Gleichung (2.61) ersichtlich ist, spüren jeweils gegensätzliche Pole eine attraktive Wechselwirkung, weshalb sich die Teilchen in einer Kette in Richtung des anliegenden Feldes anordnen.

In einer ausreichend viskosen Flüssigkeit führt ein oszillierendes Feld der Form $\mathbf{H}(t) = (0, H_y \sin \omega t, 0)^T$ zur selben Struktur, da die Stärke der Wechselwirkung proportional zum endlichen zeitlichen Mittel des Feldquadrats ist. Ziel des Experiments ist es nun, die magnetische Wechselwirkung aufgrund eines solchen Feldes mit einem Gedächtnisdrehmoment aus Abschnitt 4.1 zu kombinieren, um die dissipative Suszeptibilität χ'' der Kettenanordnung zu quantifizieren. Dazu bedienen wir uns einer elliptischen Modulation eines zeitabhängigen Magnetfeldes

$$\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \sin \omega t, 0)^T \quad (4.5)$$

mit fester großer Hauptachse H_y , variabler kleiner Hauptachse H_x und definieren die numerische Exzentrizität $\varepsilon := \sqrt{H_y^2 - H_x^2}/H_y$. Letztere ist 1 für ein rein in y -Richtung oszillierendes und 0 für ein zirkulares Magnetfeld.

Variiert man nun die Exzentrizität zwischen diesen beiden Extremen, ist die Symmetrieachse der Kette nicht mehr kollinear zur großen Hauptachse der Feldmodulation, sondern wird mit fallendem ε zunehmend ausgelenkt (siehe Abbildung 20 (a)–(c)). Unterhalb eines gewissen ε ist die lineare Anordnung nicht mehr stabil und die Kette kollabiert zu einem rotierenden, zweidimensionalen Cluster, wie in Abbildung 20 (d) dargestellt³⁶.

Um den Einfluss von hydrodynamischer Reibung zu untersuchen, wurde dieses Experiment in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität ($\eta = 1 \dots 23 \text{ mPa s}$) wiederholt und jeweils die Winkelauslenkung φ in Abhängigkeit der Exzentrizität ε gemessen.

³⁶Videoclip auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.2/Winkel_10Hz.mp4`

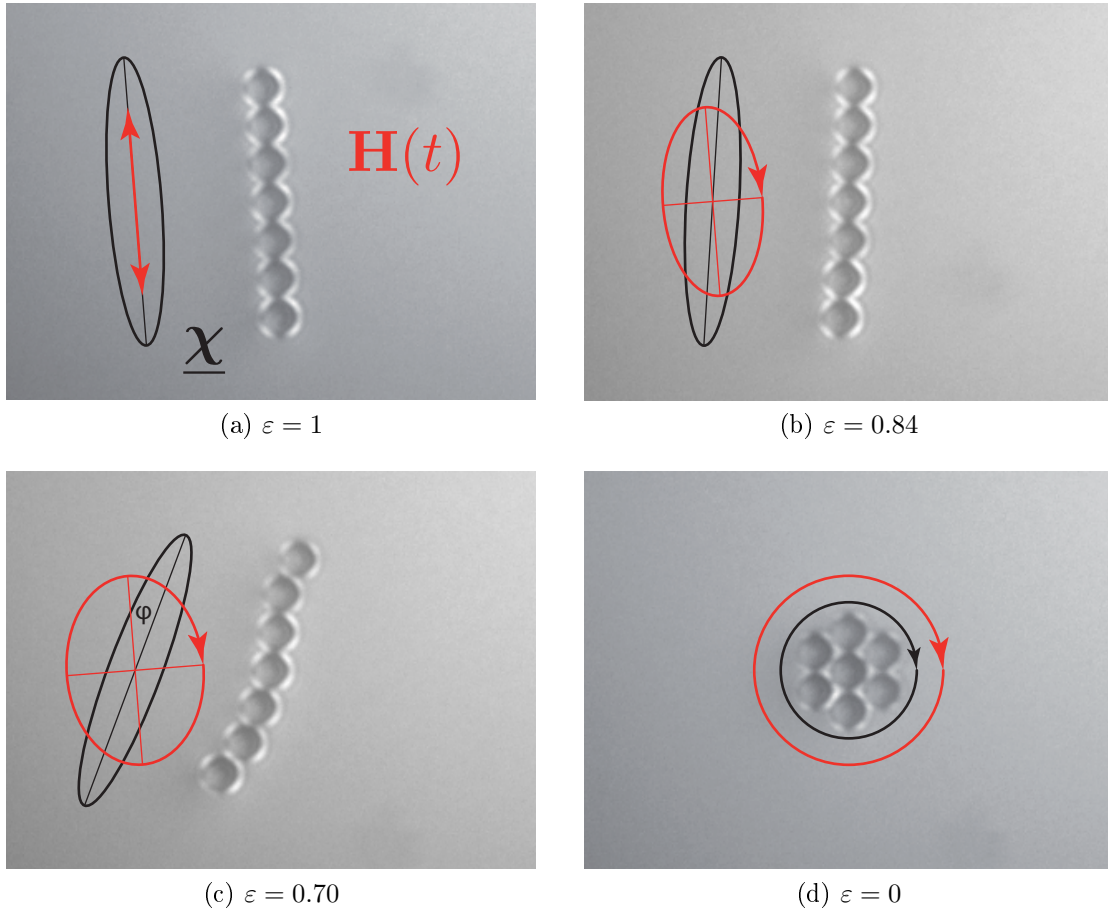


Abbildung 20: Dynamisch selbstassemblierte, paramagnetische Ketten in elliptischen Magnetfeldern verschiedener numerischer Exzentrizitäten ε . Die roten Linien stellen das Magnetfeld $\mathbf{H}(t)$ dar, die schwarzen stehen für den Suszeptibilitätsellipsoiden.

4.2.2 Diskussion

Auf der Suche nach einer Erklärung vereinfachen wir das System zunächst stark: Zwei paramagnetische Partikel werden als Punktdipole genähert, die instantan und ausschließlich dem externen Magnetfeld folgen. Somit wird vernachlässigt, dass auch ein induziertes Dipolmoment ein Feld erzeugt und wiederum die Magnetisierung der Paramagneten beeinflusst. Stellt man nun die zeitlich gemittelte Wechselwirkungsenergie (2.60) in Abhängigkeit von ε graphisch auf einer Kugeloberfläche dar, so entstehen die Bilder aus Abbildung 21. Damit ist der Übergang einer Kettenstruktur zu einem zweidimensionalen Cluster verstanden, jedoch sind die Ausdrücke symmetrisch bezüglich der y -Achse.

Eine Erklärung für den auftretenden Winkel liefert ein Gleichgewicht zwischen zwei einander entgegenwirkenden Drehmomenten. Der isotrope Anteil von Gleichung (4.3) ist analog zu Abschnitt 4.1, daher lautet die z -Komponente des Drehmoments

$$\tau_{iso} = \mu_0 V_C \chi''_{iso}(\omega) H_y H_x. \quad (4.6)$$

Im Falle der betrachteten Kettengeometrie sind zwei Eigenwerte des uniaxialen, anisotropen Suszeptibilitätstensors in Gleichung (4.3) entartet und er kann durch

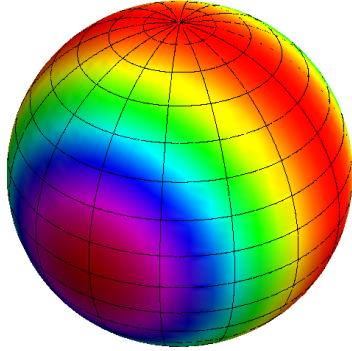
$$\chi_{aniso} \underline{\mathbf{T}} = \chi_{aniso} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & & \\ & 1 & \\ & & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

dargestellt werden. Ein dem isotropen Anteil entgegen wirkendes Drehmoment entsteht, wenn die großen Hauptachsen des Suszeptibilitätsellipsoids und der elliptischen Modulation des Magnetfeldes nicht—wie im energetisch günstigsten Fall—parallel zueinander stehen, sondern sich durch einen Winkel φ zueinander unterscheiden. In diesem Fall lässt sich das Drehmoment schreiben als

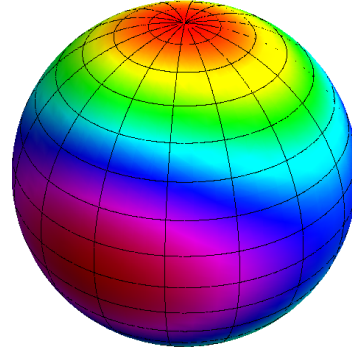
$$\tau_{aniso} = \mu_0 V_C \chi_{aniso} \underline{\mathbf{R}}^T(\varphi) \underline{\mathbf{T}} \underline{\mathbf{R}}(\varphi) \mathbf{H} \times \mathbf{H}, \quad (4.8)$$

wobei $\underline{\mathbf{R}}(\varphi)$ die Drehmatrix

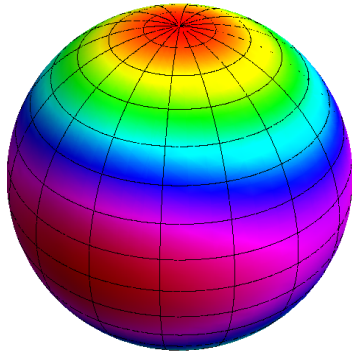
$$\underline{\mathbf{R}}(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & \sin(\varphi) & \\ -\sin(\varphi) & \cos(\varphi) & \\ & & 1 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$



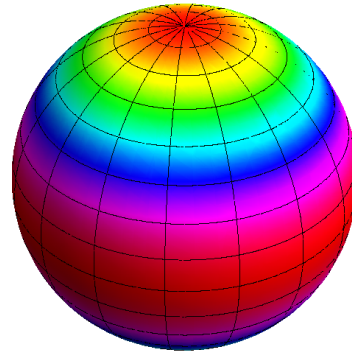
(a) $\varepsilon = 1$



(b) $\varepsilon = 0.36$



(c) $\varepsilon = 0.19$



(d) $\varepsilon = 0$

Abbildung 21: Zeitlich gemittelte Wechselwirkungsenergie zweier Punktdipole in einem elliptischen Magnetfeld verschiedener numerischer Exzentrizitäten. In der Farbcodierung steht Rot für stark repulsive und Magenta für stark attraktive Wechselwirkung

darstellt.

Evaluiert man den obigen Ausdruck im zeitlichen Mittel, bleibt nur die z -Komponente übrig:

$$\tau_{aniso} = -\frac{3}{8}\mu_0 V_C \chi_{aniso} (H_y^2 - H_x^2) \sin(2\varphi) \quad (4.10)$$

Im dynamischen Gleichgewicht addieren sich die beiden Drehmomentbeiträge (4.6) und (4.10) zu Null

$$\tau_{iso} + \tau_{aniso} = 0, \quad (4.11)$$

was zum folgenden Ergebnis führt:

$$\frac{3}{8} \frac{H_y^2 - H_x^2}{H_y H_x} \sin(2\varphi) = \frac{\chi_{iso}''(\omega)}{\chi_{aniso}} \quad (4.12)$$

Die rechte Seite von Gleichung (4.12) gegen die Mason-Zahl aufgetragen ergibt für alle gemessenen Kettenlängen im Rahmen der Messfehler eine Konstante. Diese ist mit den Messwerten für eine Kette aus sieben Kugeln in Abbildung 22 eingetragen.

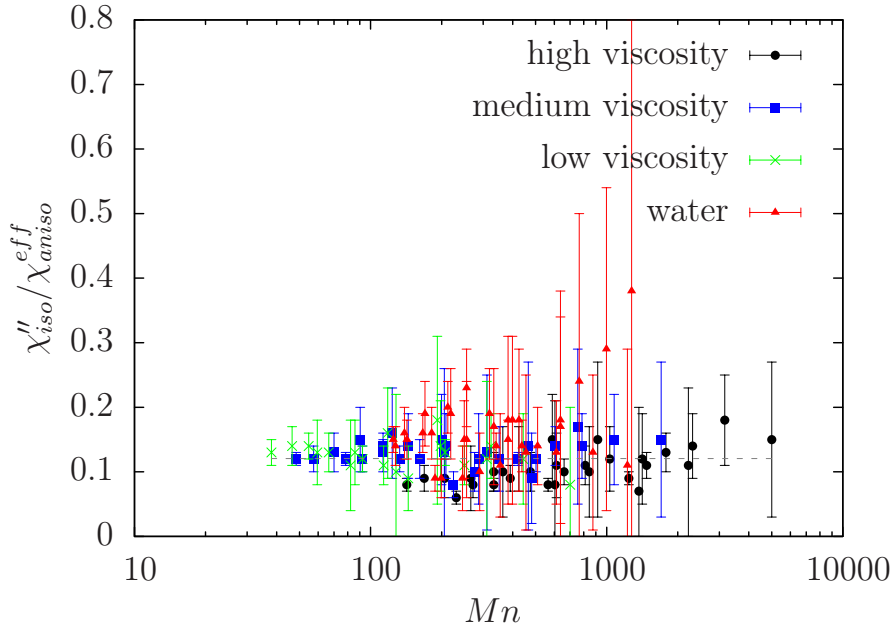


Abbildung 22: Die linke Seite von Gleichung (4.12) aufgetragen gegen die Mason-Zahl

4.2.3 Schlussfolgerung

Dissipative Vorgänge in dynamisch selbstassemblierten, paramagnetischen Ketten konnten durch diesen Messaufbau in ihrer Summe quantifiziert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die dissipative Suszeptibilität im betrachteten Frequenzbereich unabhängig von der Mazonzahl ist. Dies lässt schlussfolgern, dass die viskose Dissipation entweder nicht beteiligt ist oder durch einen anderen Mechanismus kompensiert wird.

Nimmt man nun die anisotrope Suszeptibilität χ_{aniso} der Ketten als die eines Ellipsoids des gleichen Gesamtvolumens und gleicher Achsenverhältnisse an, so lässt sich aus der kettenspezifischen Konstante $\chi''_{iso}/\chi_{aniso}$ leicht die dissipative Suszeptibilität χ''_{iso} der Ketten berechnen. Mit

$$\chi_{aniso}^{eff,\epsilon} = \frac{\chi}{1 + P_{||}\chi}, \quad (4.13)$$

der angegebenen effektiven Suszeptibilität der Paramagneten $\chi = 0.16$ und dem Entmagnetisierungsfaktor $P_{||}$ aus Gleichung 2.51 ergeben sich schließlich die folgenden Werte:

	$P_{ }$	$\chi_{aniso}^{eff,\epsilon}$	χ''_{iso}
Doublet	0.17	0.163	$(3.6 \pm 1.7) \cdot 10^{-2}$
Triplet	0.11	0.165	$(2.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-2}$
Heptet	0.03	0.168	$(2.1 \pm 0.5) \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2: Übersicht der magnetischen Suszeptibilitäten verschiedener Ketten

Tabelle 2 zeigt im Rahmen der Messunsicherheit eine konstante dissipative Suszeptibilität, die somit—im Gegensatz zur viskosen Dissipation (2.22)—unabhängig vom magnetisierbaren Volumen und der beteiligten Fest–Flüssig–Grenzflächen ist. Dieses Ergebnis bestätigt die Interpretation, χ''_{iso} als für die paramagnetischen Beads spezifische, intensive Materialgröße zu betrachten, die allein durch interne, mikroskopische Vorgänge bestimmt ist. So ist es beispielsweise denkbar, dass Ummagnetisierungsvorgänge der Nanopartikel Energie dissipieren, da sie—trotz der Abwesenheit von Domänenwänden—langreichweitig wechselwirken. Diese Vermutung bedarf jedoch noch genauerer Erklärung und sollte hinsichtlich der Frequenzabhängigkeit über eine größere Bandbreite hinweg untersucht und mit einer mikroskopischen Theorie verglichen werden.

4.3 Diamagnetische Oberflächenströme auf paramagnetischen Kristallen

4.3.1 Erzeugung und Eigenschaften einer kolloidalen Organelle

Eine Organelle ist ein strukturell abgrenzbarer Bereich einer eukaryotischen Zelle mit einer besonderen Funktion^[29]. Im Besonderen werden dabei membranumschlossene Zellorgane, wie der Nukleus oder das Endoplasmatische Retikulum mit diesem Begriff bezeichnet, obwohl je nach Definition auch Energie verbrauchende Strukturen ohne Membran, wie etwa die Ribosomen zu den Organellen gezählt werden können^[30].

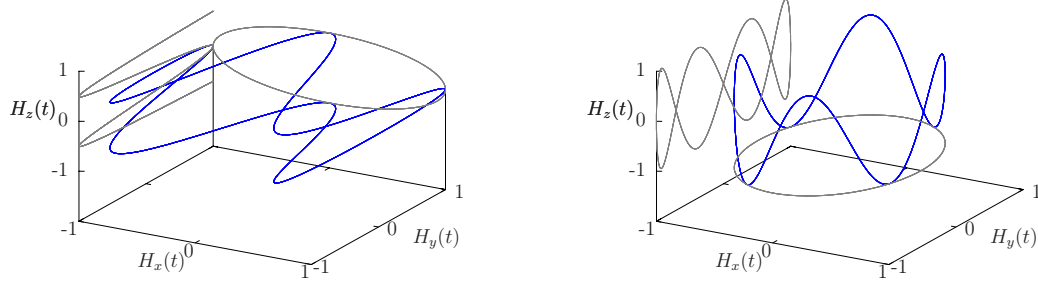
Ziel des im Folgenden beschriebenen Experiments ist es, die Bedingungen zu schaffen, dass eine dynamisch selbstassemblierte Organelle aus magnetischen Kolloiden entsteht. Diese sollte aus einem zweidimensionalen Kristall aus dynamisch selbstassemblierten Paramagneten und sich auf der Oberfläche dieser Struktur fortbewegenden Diamagneten bestehen. Abgesehen von Partikeleigenschaften—wie etwa Größe und Oberflächenbeschaffenheit—die ebenfalls als Parameter ins Experiment eingingen, musste ein zeitabhängiges Magnetfeld gefunden werden, das einen gerichteten Transport der diamagnetischen Partikel auf dem Kristall verursacht. Ein solches Feld muss den paramagnetischen Kristall stabilisieren und simultan eine zeitabhängige Energielandschaft für die Diamagneten schaffen, die den gewünschten Strom ermöglicht.

Ausgehend von dem Feld zur Erzeugung einer statischen Sandwichstruktur, bei der ein zweidimensionaler, hexagonal dicht gepackter Kristall aus Paramagneten zwischen zwei Lagen aus einem zweidimensionalen Gas diamagnetischer Partikel eingeschlossen ist^[10], stellte sich nach vielen Experimenten und einiger Überlegung ein Feld der Gestalt

$$\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \cos 4\omega t, H_z \sin \omega t)^T \quad (4.14)$$

mit einem speziellen Verhältnis der Amplituden als zielführend heraus. Die räumlich geschlossenen und zeitlich periodische Trajektorien des Feldvektors ist in Abbildung 23 dargestellt.

Da die Feldamplituden in der $x - y$ -Ebene dominant gewählt wurden und die Stetigkeitsbedingungen für \mathbf{H} - und \mathbf{B} -Feld an den Ferrofluid-Glas-Grenzflächen erfüllt sein müssen, werden die kolloidalen Partikel nach Einschalten des Feldes von ihren effektiven Spiegeldipolen beiderseits abgestoßen und ordnen sich in einer Ebene zwischen den



(a) Kolloidale Kristalle in der $x - y$ -Ebene (b) Kolloidale Kristalle in der $y - z$ -Ebene

Abbildung 23: Zeitabhängige Modulation des Magnetfelds zur Erzeugung eines diamagnetischen Oberflächenstroms auf einem paramagnetischen Kristall (blau) und deren Projektionen (grau).

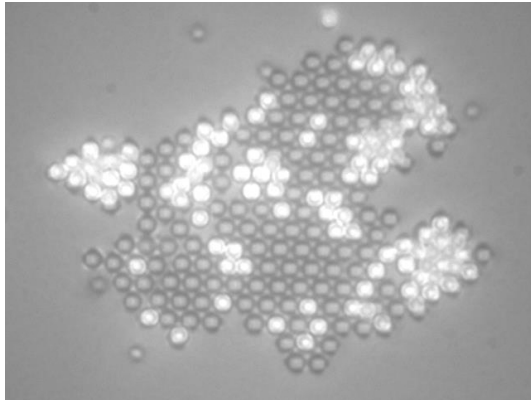
Deckgläsern an. Diese Ebene ist durch ein Gleichgewicht zwischen der magnetischen und der Gravitationskraft charakterisiert, durch das eine ausgezeichnete Richtung entsteht und die Symmetrie der Strukturen gebrochen ist. So ordneten sich unter Einfluss des Feldes (4.14) nur eine Lage Diamagneten immer oberhalb des paramagnetischen Kristalls an. Vertauscht man jedoch x - und z -Komponente in Gleichung (4.14), so wird die paramagnetische Membran beidseitig von jeweils einer Lage Diamagneten dekoriert.

Ab einer kritischen Amplitude in z -Richtung beginnen sich die Diamagneten gerichtet zu bewegen, und zwar mit dem Rotationssinn des Feldes in $x - z$ -Ebene. Diese Bewegung ist frequenz- und amplitudenabhängig und wird in Abschnitt 4.3.3 näher diskutiert. Einige Bilder der erzeugten Organellen sind in Abbildung 24 und den beiliegenden Videoclips³⁷ zu sehen.

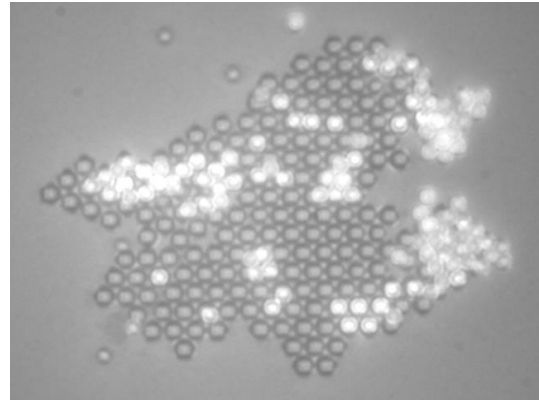
4.3.2 Vergleich der Winkelmessung

Auf der Suche nach einem dynamischen Effekt, den die wandernden Diamagneten auf die zugrunde liegende Struktur von Paramagneten verursachen, wurde die Winkelmessung aus Abschnitt 4.2 wiederholt. Um sicherzustellen, dass die Messung in etwa vergleichbar ist, wurde in beiden Fällen kolloidale Bänder aus Paramagneten erzeugt, wie sie in Abbildung 24 (b)

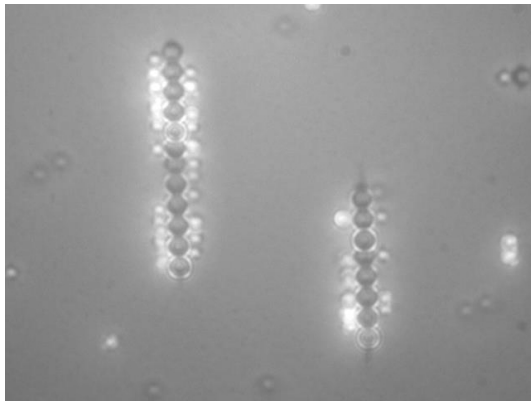
³⁷auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.3/Organelle_Selbstassemblierung_25Hz.avi` und `./Videos/4.3/Organelle_Seite_25Hz.mp4`



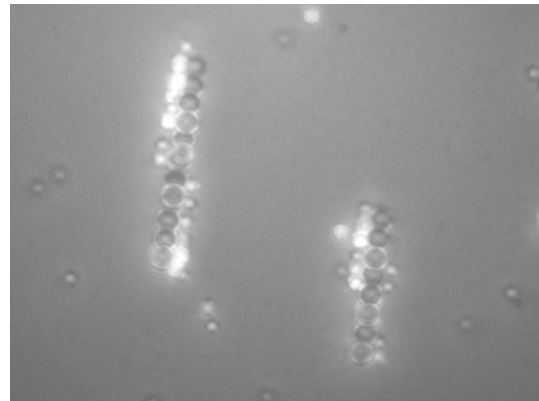
(a) Selbstassemblierte Sandwichstruktur aus einem zweidimensionalen, paramagnetischen Kristall (dunkle Teilchen) und einer Lage heller Diamagneten darüber. In Abwesenheit eines z -Feldes beobachtet man nur ungerichtete Diffusion der Diamagneten.



(b) Die selbe Struktur wie in (a), unmittelbar nach Einschalten des Feldes in z -Richtung: Alle Diamagneten beginnen eine gerichtete Bewegung nach rechts.



(c) Sandwichstrukturen ohne durch Einfluss der Gravitation gebrochene Symmetrie. Die Trajektorie des Magnetfeldes aus (a) wurde hier um 90° gedreht.



(d) Kolloidale Organellen mit diamagnetischem Strom auf einem paramagnetischen Band. Es bildet sich wieder ein Winkel zur ursprünglichen Ausrichtung in (c) und ein Oberflächenstrom setzt ein.

Abbildung 24: Dynamisch selbstassemblierte, kolloidale Organellen aus verschiedenen Perspektiven; sowohl mit als auch ohne Oberflächenströme

und (c) zu sehen sind. Dabei wurde vor dem Hintergrund derselben Ferrofluidkonzentration und geometrisch identischen Bändern die Ergebnisse analog zu Abschnitt 4.2 in Abbildung 25 visualisiert.

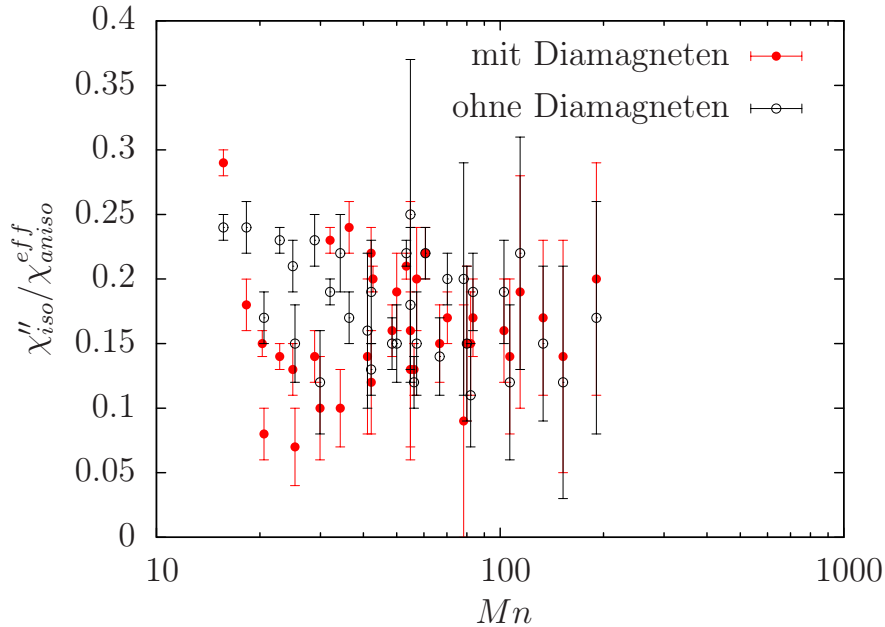


Abbildung 25: Linke Seite von Gleichung (4.12) aufgetragen gegen die Mason-Zahl; sowohl mit als auch ohne Diamagneten

4.3.3 Diskussion

Wie in Abschnitt 4.1 demonstriert wirkt in einem rotierenden Magnetfeld auch auf isotope Strukturen ein endliches Drehmoment. Nun bleibt noch die Frage zu klären, ob die Rotation einzelner Dia- bzw. Paramagneten einen Einfluss auf den Oberflächenstrom hat oder ihn gar ausschließlich verursacht. Einseitig mit Silber bedampfte Paramagneten zeigen eine sichtbare Rotation unter dem Einfluss aller bisher verwendeten Feldmodulationen und könnten daher über ein hydrodynamisch vermitteltes Drehmoment zwischen Dia- und Paramagneten für eine Art „Abrollen“ der Teilchen aufeinander sorgen.

Ein Experiment mit Paramagneten auf einer Glasfaser in Ferroflüssigkeit kann diese Ursache jedoch ausschließen: Deutlich sichtbar rotierende Paramagneten adsorbieren unter dem Einfluss des Magnetfeldes auf der glatten Faser, bewegen sich aber nicht in der gerichteten Weise, wie wir es bei den magnetisch strukturierten Kristallen beobachten³⁸.

³⁸Videoclip auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.3/Glasfaser_25Hz.avi`

Die bausteinspezifische Magnetisierung wurde aus praktischen Gründen umgekehrt; ähnlich ausgedehnte und glatte Paramagneten sind schwieriger zu beschaffen, als nichtmagnetische Glaswolle und um das Prinzip zu zeigen, spielt nur die relative Magnetisierung eine Rolle. Daraus lässt sich folgern, dass die zeitabhängige magnetische Struktur eines paramagnetischen Kristalls und deren Wechselwirkung mit den Diamagneten für deren Bewegung verantwortlich ist.

Als niedrigste Ordnung wird die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung als bestimmend für das Verhalten des Systems vermutet. Um diese Vermutung zu verifizieren wurde das volle, zeitabhängige Potential für einen einzelnen Diamagneten der Suszeptibilität $\chi_{Dia} = -1$ in einer der experimentellen Geometrie entsprechenden Ebene über einer festen Anordnung aus paramagnetischen Dipolen ($\chi_{Para} = 1$) simuliert und jeweils rechts in den Abbildungen 26 (a) und (b) zu verschiedenen Zeiten visualisiert³⁹. Alle Dipole folgen dabei instantan einem externen Feld der Gestalt (4.14) mit $H_x = H_y = 1$ und $H_z = 0.4$. Die betrachteten Clustergeometrien in der $x - y$ -Ebene sind jeweils oben in Abbildung 26 (a) und (b) dargestellt und unterscheiden sich in der Ausrichtung ihrer Kristallachsen zur x -Achse.

Da der Bereich kleiner Mason–Zahlen für die Bewegung der Teilchen ausschlaggebend ist, sind zusätzlich zum vollen Potential—jeweils links in Abbildung 26 (a) und (b)—die ersten beiden nichtverschwindenden Fourierkomponenten des Potentials in diskretisierter Form dargestellt. Auf den der Arbeit beiliegenden Videoclips⁴⁰ ist deutlich eine Bewegung der tiefblauen Bereiche nach links erkennbar, was auch bei entsprechender Phasenlage der Feldkomponenten mit der Bewegungsrichtung im Experiment übereinstimmt.

Abgesehen von der implizierten Stromrichtung ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Orientierungen zu erkennen. Liegt die $[1, 1, 0]$ -Achse parallel zur x -Achse, so ist ein direkter Übergang zum nächsten Nachbarn entlang dieser Achse energetisch bevorzugt. Ist die x -Achse parallel zur $[1, 2, 0]$ -Achse, spalten die Potentialminima über die nächsten Nachbarn $[1, 1, 0]$ und $[0, 1, 0]$ auf, was sich im Falle einer gebrochenen

³⁹Videoclips auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.3/Potential_110.avi` und `./Videos/4.3/Potential_120.avi`

⁴⁰auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.3/Potential_110_Mn_klein.avi` und `./Videos/4.3/Potential_120_Mn_klein.avi`

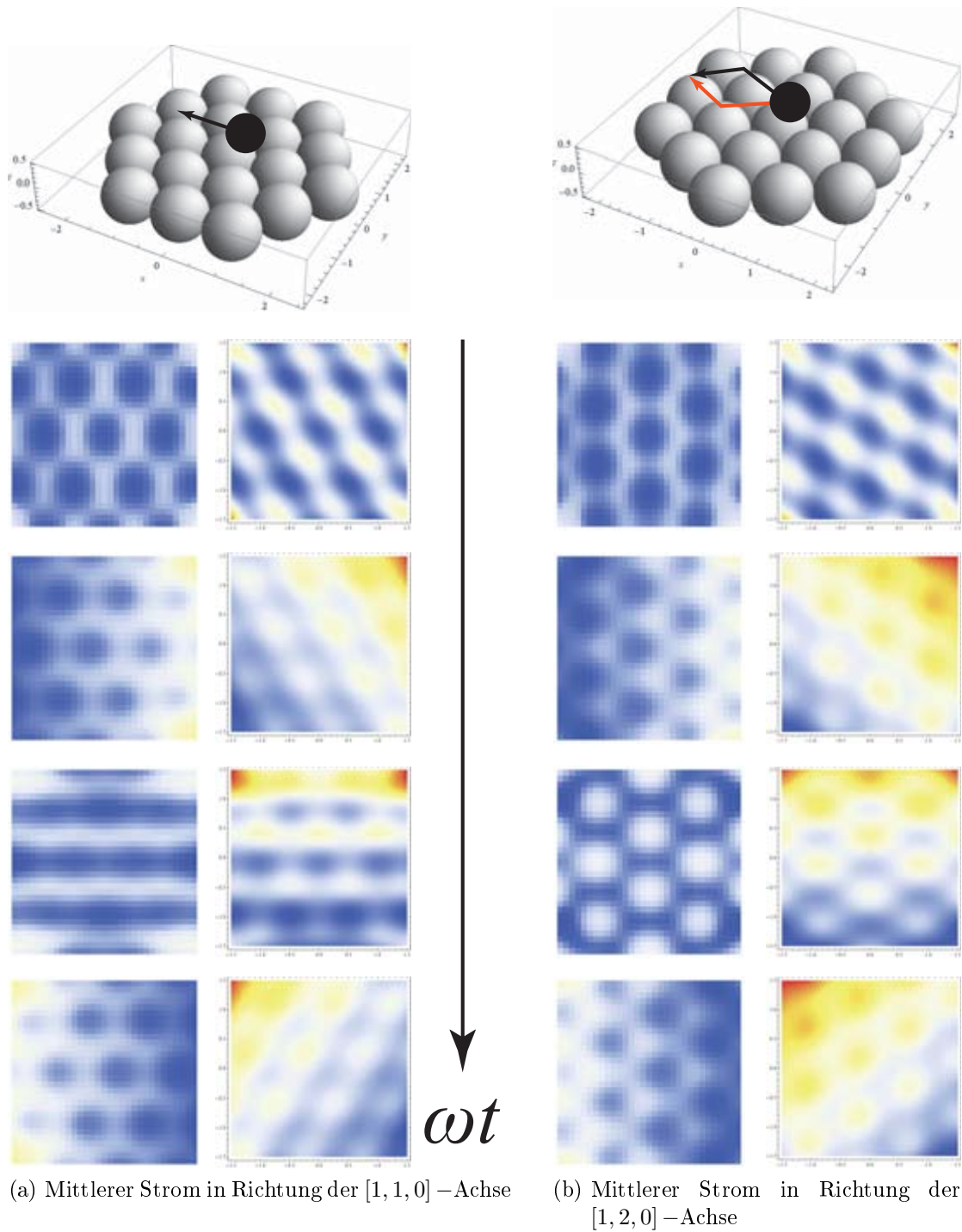


Abbildung 26: Von der Clustergeometrie und der Zeit abhängiges Potential für einen diamagnetischen Punktdipol. Blaue Bereiche stehen hierbei für anziehende, gelbe und rote Bereiche für abstoßende Wechselwirkungskräfte

Symmetrie durch eine zusätzliche Stromkomponente in y -Richtung äußert. Diese orientierungsabhängigen Arten der Fortbewegung sind auch im Experiment zu sehen⁴¹.

Die abstoßenden gelben und roten Bereiche werden durch die begrenzte Ausdehnung des Modellclusters verursacht und begünstigen auch das experimentell beobachtete Abheben der Diamagneten am Rand. Zwar konnten im Falle der beidseitig dekorierten Bänder aus Abbildung 24 (c) und (d) Bedingungen für vollständig umlaufende Oberflächenströme geschaffen werden, die Ursache dafür ist im Detail jedoch noch nicht verstanden und könnte mit magnetisch erzeugten Strömungen in der Ferroflüssigkeit zusammenhängen.

4.3.4 Schlussfolgerung

Aus einer verhältnismäßig einfachen Hierarchie von Wechselwirkungen konnten vollkommen kontrollierbare dynamische Strukturen aus wechselwirkenden Kolloiden geschaffen werden. Die magnetische Dipol–Dipol–Wechselwirkung dominiert hier das Geschehen und schafft in Konkurrenz zur viskosen Reibung eine zeitabhängige Energielandschaft für Diamagneten, die sich infolgedessen auf einem zweidimensionalen, paramagnetischen Kristall in gerichteter Weise bewegen. Im Unterschied zur Brown'schen Ratsche aus Abschnitt 2.3 ist die treibende Kraft nicht die thermische Bewegung, sondern ein zeitabhängiges Magnetfeld; jedoch sorgt bei beiden Mechanismen eine zeitabhängige, räumliche Periodizität für den Nichtgleichgewichtstransport. Somit ist es denkbar, beide Prozesse—obgleich unterschiedlicher Ursache—in einem Modell zu vereinen.

Das Ergebnis der Winkelmessung zeigt keinen sichtbaren Einfluss des Oberflächenstroms auf χ''_{iso} , was zusätzlich für die Interpretation von Abschnitt 4.2 spricht. Eine Funktion der kolloidalen Organelle ist also bis jetzt nicht gefunden und es bedarf weiterer Experimente und theoretischer Betrachtungen zu deren Aufklärung.

⁴¹Videoclips auf beiliegendem Datenträger: `./Videos/4.3/Strom_110_25Hz.avi` und `./Videos/4.3/Strom_120_25Hz.avi`

5 Materialien und Methoden

5.1 Materialien

5.1.1 Verwendete Kolloide

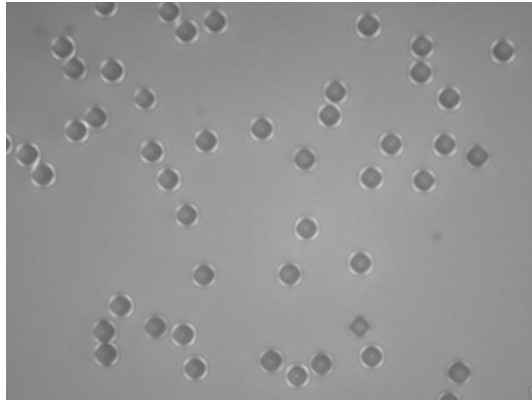
In den zuvor beschriebenen Experimenten bestanden die Proben aus kleinen Mengen ($< 1 \mu\text{l}$) einer wässrigen Suspension verschiedener kolloidaler Teilchen zwischen zwei mikroskopischen Deckgläsern. Um die Viskosität als zusätzlichen Kontrollparameter zu verändern, wurde einigen Proben eine definierte Menge Glycerin beigemischt.

Als paramagnetische Partikel wurden in Wasser dispergierte Invitrogen Dynabeads, vorrangig der Ausführung M-270 mit einem Durchmesser von $2.8 \mu\text{m}$ verwendet und auf ca. ein Zehntel ihrer Ausgangskonzentration verdünnt. Um eine elektrostatisch induzierte Adsorption auf den Deckgläsern zu verhindern, wurden die mit Carboxylatgruppen ($-\text{COO}^-$) funktionalisierten Beads eingesetzt. Die Dynabeads bestehen aus ferrimagnetischen Nanopartikeln⁴², die in einer Matrix aus quervernetztem Polystyrol eingebettet sind^[31]. Da sie in dieser räumlichen Anordnung—im Gegensatz zu einer ausgedehnten kristallinen Struktur—keine Domänenwände ausbilden, verhalten sich die Beads superparamagnetisch.

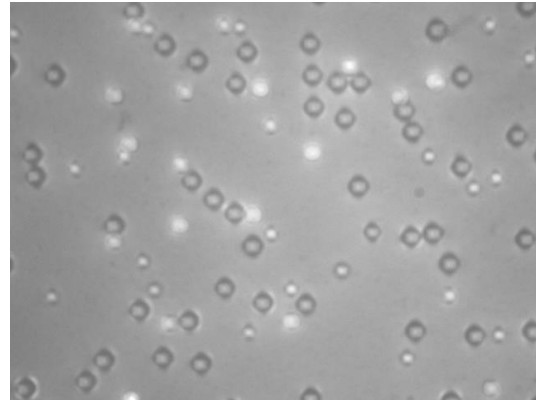
Darüber hinaus kam wässriges Ferrofluid EMG-707 der Firma FerroTec zum Einsatz. Dieses besitzt eine angegebene Sättigungsmagnetisierung von 11 mT und ebenfalls anionische Surftanden. Ist von Diamagneten die Rede, so sind nichtmagnetische Teilchen im superparamagnetischen Hintergrund des Ferrofluids gemeint. Dafür wurden hauptsächlich carboxylat-funktionalisierte, gelb-grün fluoreszierende Invitrogen FluoSpheres mit einem Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ verwendet.

Zur Präparation der Probe wurden jeweils einige μl der Kolloide in ein Eppendorf-Tube pipettiert und durch mehrfaches Aufsaugen mit der Pipette gründlich durchmischt. Diese Methode hat sich gegenüber anderen Methoden wie Ultraschall oder Rühren am besten bewährt, auch bei Proben mit bereits sedimentierten Kolloidteilchen. Repräsentativ sind in Abbildung 27 Mikroskopieaufnahmen der beiden hauptsächlich verwendeten Kolloide dargestellt.

⁴²Eindomänenteilchen aus Fe_3O_4 und $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$



(a) Zufällige Verteilung sedimentierter M-270 Paramagneten in Abwesenheit eines Magnetfeldes.



(b) Mischung aus M-270 Paramagneten (dunkel), $2 \mu\text{m}$ FluoSpheres (hell) und EMG-707 Ferrofluid (dunkler Hintergrund). Hier liegt ebenfalls kein Magnetfeld an.

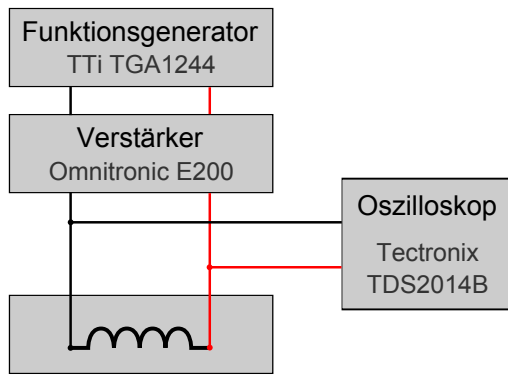
Abbildung 27: Mikroskopische Aufnahmen der im experimentellen Teil untersuchten Kolloide

5.1.2 Erzeugung des Magnetfeldes

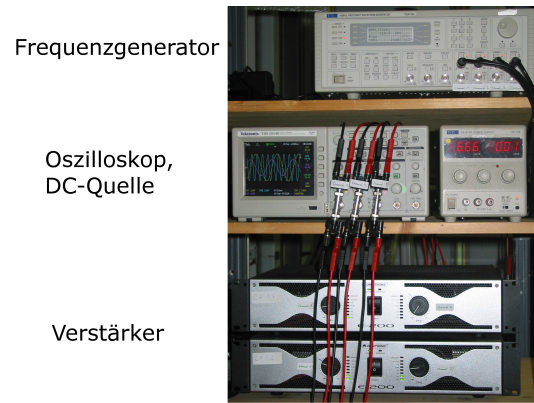
Ein TTI TGA1244 Vierkanal-Frequenzgenerator erlaubt es, jeder Raumrichtung des Magnetfeldes einen Kanal zuzuordnen und eine beliebige Funktion über ihn auszugeben. Diese Kanäle können voneinander abhängig wie auch unabhängig operieren und sind bezüglich der Frequenz, der Amplitude und gegebenenfalls der Phasenlage zueinander präzise einstellbar. Jeder der drei benötigten Kanäle ist mit einem Eingang zweier grob regelbarer Omnitronic E-200 Stereoaudioverstärker verbunden, die für die nötige Spannungsverstärkung sorgen. Die Ausgänge sind jeweils mit einem Spulenpaar bzw. einer Spule der in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschriebenen Spulenordnungen verbunden und werden mit Hilfe eines digitalen Vierkanal-Speicheroszilloskop des Typs Tectronix TDS 2014B überwacht. Ein Blockdiagramm sowie eine Fotografie der Spannungsversorgung ist in Abbildung 28 zu sehen.

5.1.3 Optische Mikroskopie und Videoanalyse

Die im Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Kolloide wurden durch ein Leica DM5000B Lichtmikroskop mit einem Objektiv mit 63-facher Vergrößerung betrachtet. Als Lichtquelle dient eine Fluoreszenzlampe, die in einem externen Gehäuse untergebracht ist und deren Licht über ein Lichtleiterbündel und durch das Objektiv von oben auf die Probe gelangt. Durch das Okular, bzw. mit Hilfe einer auf dem Tubus montierten und mit dem



(a) Blockdiagramm des Aufbaus



(b) Foto des Aufbaus

Abbildung 28: Geräte zur Erzeugung der zeitabhängigen Magnetfelder $\mathbf{H}(t)$

Messrechner verbundenen Leica DFC360FX Kamera sieht man das von der Fokusebene reflektierte Licht und kann über Norpix StreamPix mit Echtzeitstempel versehene Videosequenzen aufzeichnen.

Zur Analyse der Sequenzen wurde die frei verfügbare Software ImageJ verwendet, das in der Standardversion Werkzeuge zur Messung von Längen, Winkeln, etc. zur Verfügung stellt und viele weitere Funktionen als Plugins verfügbar sind.

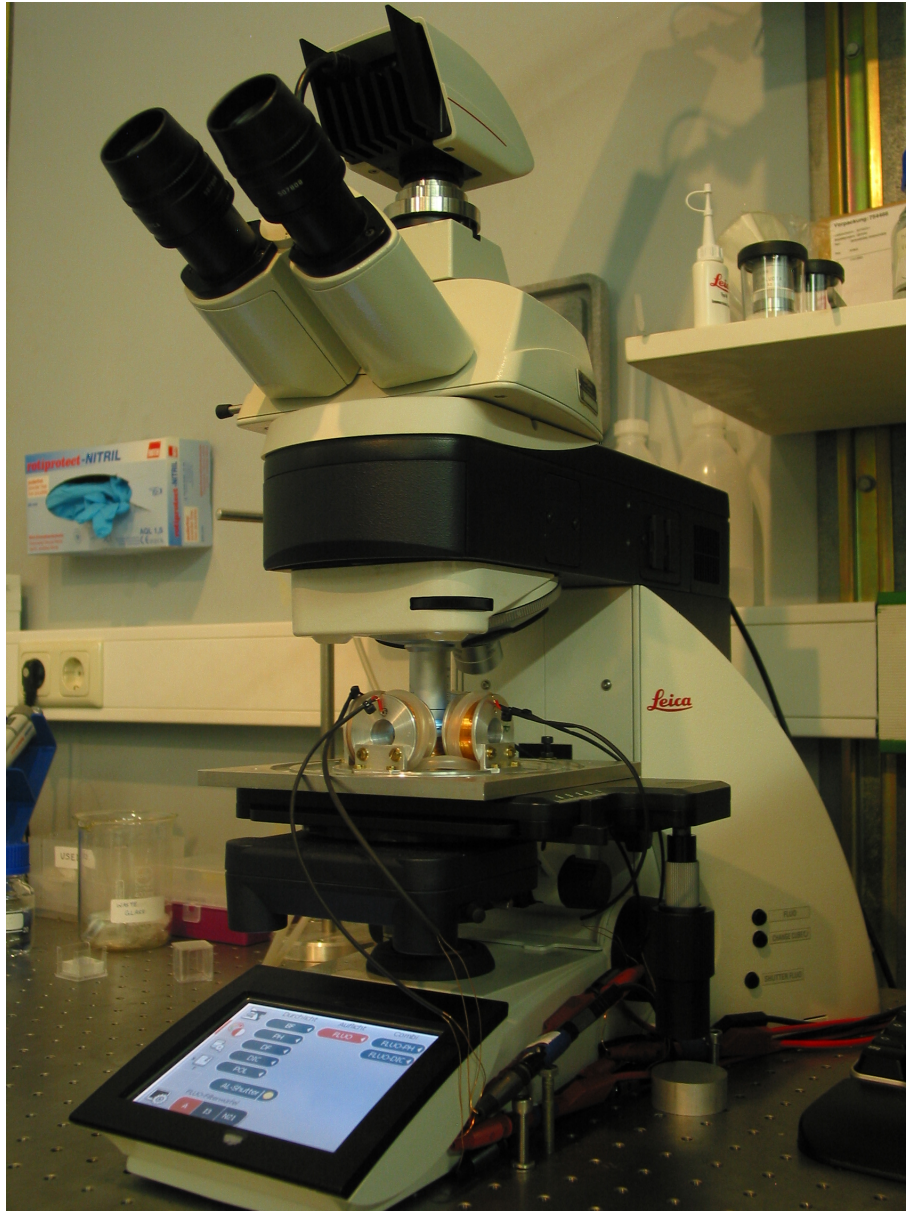


Abbildung 29: Zur Beobachtung der Kolloide verwendetes Leica DM5000B Lichtmikroskop

5.2 Methoden

5.2.1 Rotation paramagnetischer Cluster in rotierenden Feldern hoher Frequenz

Für dieses Experiment wurde die in Abschnitt 3.2 beschriebene Hochfrequenzanordnung verwendet. Ein sehr kleines Volumen einer 10-fach in Wasser verdünnten Suspension von M-270 Paramagneten wurde zwischen zwei mikroskopische Deckgläser und diese dann ins Zentrum der Spulenanordnung gebracht. Dabei ist zu beachten, dass die Flüssigkeit in keinem Fall zum Rand der Deckgläser gelangt, da sonst im Volumen Strömungen auftreten, die die Messung verfälschen. Ebenso treten an der Wasser–Luft–Grenzfläche am Rand Strömungen auf, deshalb wurde stets ein Gebiet fern vom Rand betrachtet.

Zunächst sedimentieren die Teilchen in Richtung der unteren Wasser–Glas–Grenzfläche, schweben aber einige Nanometer über dem Glas, da die negativ geladenen Beads von dissoziierten Silanolgruppen der Grenzfläche elektrostatisch abgestoßen werden [32].

Nun soll ein Feld der Form

$$\mathbf{H}(t) = (H_{xy} \cos \omega t, H_{xy} \sin \omega t, H_z)^T \quad (5.1)$$

auf die Probe wirken. Dazu wurden die Schwingkreise mit den x - und y -Spulen auf Resonanz mit der gewünschten Anregungsfrequenz justiert und rotierende Cluster der gewünschten Gestalt gesucht. Insbesondere bei Hexagonen ist es manchmal hilfreich, das z -Feld zwischen unter- und überkritischer Feldstärke⁴³ zu variieren, um der Entstehung der Form nachzuhelfen.

Die Feldstärken betragen jeweils $H_{xy} = 2.4 \text{ kA/m}$ und wurden über den gesamten Frequenzbereich annähernd konstant gehalten. Mit Variation des statischen Feldes in z -Richtung bis zum kritischen Wert wurden Filmsequenzen aufgenommen, daraus anschließend mit ImageJ die Zeit t für n Umdrehungen extrahiert und schließlich die Rotationsfrequenz Ω bestimmt:

$$\Omega = \frac{2\pi n}{t}. \quad (5.2)$$

⁴³ $H_z^{crit} = \frac{H_{xy}}{\tan \theta_m}$, Wechsel des Vorzeichens von attraktiver zu repulsiver Wechselwirkung oberhalb und unterhalb des magischen Winkels

5.2.2 Dissipative und anisotrope Suszeptibilität paramagnetischer Ketten

Um diesen Versuch durchzuführen wurde die gleiche Probe wie im Abschnitt zuvor verwendet, das Magnetfeld wurde jedoch mit der von Anfang an vorhandenen Niederfrequenzapparatur erzeugt. Im Unterschied zur Messung mit rotierenden Clustern wurde zunächst mit einem ausschließlich in y -Richtung oszillierenden \mathbf{H} -Feld Ketten unterschiedlicher Länge aus den paramagnetischen Kolloidteilchen erzeugt und anschließend langsam die Amplitude eines um $\pi/2$ phasenverschobenen x -Feldes gleicher Frequenz erhöht.

Das Magnetfeld hat bei diesem Experiment keine z -Komponente und somit die Gestalt

$$\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \sin \omega t, 0)^T, \quad (5.3)$$

wobei stets $H_x < H_y$ gilt. Die Feldstärken betragen dabei zwischen 0 und 2.4 kA/m und es wurden Messungen mit Frequenzen zwischen 5 und 100 Hz durchgeführt.

5.2.3 Diamagnetische Oberflächenströme auf paramagnetischen Kristallen

Zwingende Voraussetzung für die in Abschnitt 4.3 beschriebene Organelle waren zwei unterschiedliche Sorten von magnetisch wechselwirkenden Teilchen. Daher wurden sowohl die Paramagneten aus den anderen beiden Experimenten, als auch in Ferroflüssigkeit dispergierte, nichtmagnetische Polystyrolkugeln verwendet. Diese wirken vor dem superparamagnetischen Hintergrund des Ferrofluids als magnetische Löcher, besitzen also eine negative effektive Suszeptibilität und verhalten sich daher wie diamagnetische Kugeln.

Um eine große mittlere Clusterausdehnung bei ausreichender effektiver Suszeptibilität der Diamagneten zu erreichen, hat sich eine Mischung aus jeweils gleichen Teilen der verwendeten Substanzen als optimal herausgestellt.

Mit Hilfe eines—über die Zeit gemittelt—drehmomentfreien Feldes der Form

$$\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \cos 4\omega t, 0)^T \quad (5.4)$$

entstehen aus der anfänglich zufälligen Verteilung selbstassemblierte Sandwichstrukturen, die erstmals von Ray und Fischer^[10] erzeugt wurden⁴⁴. Dabei sind die Amplituden ungefähr gleich zu wählen; bevorzugt man eine Komponente, so entstehen zunehmend anisotrope Formen bzw. bereits vorhandene Anisotropien richten sich entlang des stärkeren Feldes aus.

Um einen Oberflächenstrom zu erzeugen, wurde das Feld (5.4) um eine dritte Raumkomponente ergänzt und hat nun die Gestalt

$$\mathbf{H}(t) = (H_x \cos \omega t, H_y \cos 4\omega t, H_z \sin \omega t)^T, \quad (5.5)$$

wobei für die Amplituden gilt $H_x \approx H_y > H_z$. Die Feldstärken betragen hier $H_x \approx 2.3 \text{ kA/m}$ und $\frac{\omega}{2\pi} = 5 \dots 50 \text{ Hz}$. Sichtbare Oberflächenströme setzen ab etwa $H_z \approx 1.5 \text{ kA/m}$ ein.

⁴⁴In dieser Arbeit wurde ein ebenfalls drehmomentfreies Feld verwendet, allerdings nur mit der doppelten Frequenz in der y -Komponente

6 Abschließende Bemerkungen

Dem Verständnis einiger Aspekte zum Trotz bleiben noch viele Eigenschaften der im Kapitel 4 betrachteten Systeme ungeklärt; so ist beispielsweise die Funktion der kolloidalen Organelle aus Abschnitt 4.3 noch nicht gefunden. Experimente mit jeweils ähnlich geformten Organellen und paramagnetischen Kristallen *ohne* Diamagneten lassen die Vermutung zu, dass die Oberflächenströme Einfluss auf die darunter liegende paramagnetische Struktur nehmen. So wäre es lohnenswert, die Ausrichtung der Kristallachsen zur Stromrichtung eingehender zu untersuchen und statistisch zu quantifizieren.

Darüber hinaus wäre es interessant, den dynamischen Einfluss des Stroms auf die Stabilität des Kristalls zu untersuchen, jedoch ist die Durchführung dieser Ideen mit einigen praktischen Problemen verbunden: Zum Einen stören Konglomerate und sichtbare Ströme des magnetisierten Ferrofluids um die eigentlich betrachteten kolloidalen Cluster die Messung und lassen eine Vergleichbarkeit verschiedener Strukturen, die auf den ersten Blick identisch sind, zweifelhaft erscheinen. Ebenso verschwinden eventuell vorhandene Undulationen der Membran im von der Bewegung des Ferrofluids verursachten Rauschen und konnten daher mit den bisherigen Methoden nicht befriedigend quantifiziert werden.

Nichtsdestotrotz hat die experimentelle und theoretische Arbeit an verschiedenen dynamisch selbstassemblierten Systemen magnetischer Kolloide unter einem allgemeinen Blickwinkel das folgende gezeigt:

1. Eine Erweiterung der Frequenzbandbreite in Richtung hoher Frequenzen öffnet die Türen zu einem neuen Spektrum interessanter, noch nicht verstandener Phänomene im Bereich der Kolloidforschung.
2. Dissipative Vorgänge unterschiedlichen Ursprungs spielen eine zentrale Rolle in dynamisch selbstassemblierten Systemen. Durch ihre Identifikation und Quantifizierung gewinnt man Erkenntnisse über die mikroskopischen Vorgänge im jeweiligen System und ist in der Lage, diesen Aspekt eines dynamisch selbstassemblierten Systems in zukünftige Modelle einfließen zu lassen.
3. Unter Verwendung einfacher Bausteine und einer minimalen Hierarchie von Wechselwirkungen können vergleichsweise komplizierte, dynamische Strukturen geschaffen werden. Dieses Erfolgsrezept, das die Natur in einer unbeschreiblichen Vielfältigkeit zur Schaffung organischer und anorganischer Systeme verwendet, hält für

die Zukunft menschlicher Forschung sicherlich noch vielversprechende Erkenntnisse und daraus resultierende Anwendungen bereit.

Literatur

- [1] T. Fukushima *et al.*, Appl. Phys. Lett. **96**, (2010).
- [2] P. Ngweniform, G. Abbineni, B. Cao, and C. Mao, Small **5**, 1963 (2009).
- [3] B. A. Grzybowski *et al.*, Soft Matter **5**, 1110 (2009).
- [4] N. Časić, Ph.D. thesis, Universität Bayreuth, 2013.
- [5] F. Li, D. P. Josephson, and A. Stein, Angew. Chem., Int. Ed. **50**, 360 (2011).
- [6] P. Pieransky, Contemp. Phys. **24**, 25 (1983).
- [7] L. Zhang and Y. Zhu, Langmuir **28**, 13201 (2012).
- [8] F. Romano and F. Sciortino, Nat. Mater. **10**, 171 (2011).
- [9] P. Tierno, R. Muruganathan, and T. M. Fischer, Phys. Rev. Lett. **98**, (2007).
- [10] A. Ray and T. M. Fischer, J. Phys. Chem. B **116**, 8233 (2012).
- [11] R. E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics (Dover Publications Inc., Mineola, 1997).
- [12] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, Hydrodynamik (Akademie-Verlag Berlin, Berlin, 1991).
- [13] T. Hofmann, Chemie in unserer Zeit **38**, 25 (2004).
- [14] W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, Colloidal Dispersions (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [15] H. H. Winter, in Calculation and Measurement Techniques for Momentum, Energy and Mass Transfer (American Institute of Chemical Engineers, New York, 1987), Chap. Viscous Dissipation Term in Energy Equations, pp. 27 – 34.
- [16] M. Schmidt, Nichtgleichgewichtsthermodynamik, Vorlesung, 2013.
- [17] M. D. Haw, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 7769 (2002).
- [18] P. Reimann, R. Bartussek, R. Häußler, and P. Hänggi, Phys. Lett. A **215**, 26 (1996).
- [19] A. Einstein, Annalen der Physik **322**, 549 (1905).
- [20] L. Mahadevan and P. Matsudaira, Science **228**, 95 (2008).
- [21] H. Linke *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 154502 (2006).

- [22] S. M. Underwood, J. R. Taylor, and W. van Megen, *Langmuir* **10**, 3550 (1994).
- [23] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, Elektrodynamik der Kontinua (Akademie-Verlag Berlin, Berlin, 1990).
- [24] U. Stille, *Archiv für Elektrotechnik* **38**, 91 (1944).
- [25] A. P. Gast and C. F. Zukoski, *Adv. Coll. Inter. Sci.* **30**, 153 (1989).
- [26] J. E. Martin, *Phys. Rev. E* **63**, 011406 (2001).
- [27] O. G. Calderón and S. Melle, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 2492 (2002).
- [28] J. E. Martin (unpublished).
- [29] B. Alberts *et al.*, Molecular Biology of the Cell (Garland Science, New York, 2008).
- [30] A. Frey-Wyssling, *Experientia* **34**, 547 (1978).
- [31] G. Fonnum *et al.*, *Elsevier* **293**, 41 (2005).
- [32] S. H. Behrens and D. G. Grier, *J. Chem. Phys.* **115**, 6716 (2001).

Abbildungsverzeichnis

1	Illustration der Massenerhaltung	5
2	Illustration eines kolloidalen Teilchens in einem Lösungsmittel	11
3	Illustrationen zu einem Modell einer Brown'schen Ratsche	16
4	Illustration zweier Methoden zur Stabilisierung von Kolloiden	17
5	Verschiedene magnetische Ordnungen im Festkörper	21
6	Illustration eines Rotationsellipsoids mit numerischer Exzentrizität $\epsilon = 0.8$	23
7	Illustrationen zu Punktdipolen	25
8	Illustration zweier nicht-überlappender Stromdichteverteilungen	26
9	Aufbau des Experiments	29
10	Exemplarisch gewählte Kalibrierungskurven für die Spannungs- und Frequenzabhängigkeit des Magnetfeldes	30
11	Experimenteller Aufbau für Messungen bei hohen Frequenzen— Schematische Darstellung (Zeichnung: Klaus Oetter)	32
12	Experimenteller Aufbau für Messungen bei hohen Frequenzen— Schaltplan (Zeichnung: Elektronikwerkstatt Uni Bayreuth)	33
13	Maximale Feldstärke in Abhängigkeit der Frequenz	36
14	Resonanzkurven um jeweils drei Frequenzen pro Raumrichtung	37
15	Verschiedene dynamisch selbstassemblierte Cluster aus paramagnetischen Partikeln. Diese rotieren unter dem Einfluss eines rotierenden Feldes.	40
16	Winkelgeschwindigkeit von Doublets, Triplets und Hexagonen abhängig von der Anregungsfrequenz	41
17	Ein Doublet unter Variation der Feldstärke in z -Richtung	42
18	Zeitlich gemittelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung in Abhängigkeit des Präzessionswinkels. In der Farbcodierung steht Rot für repulsive und Magenta für attraktive Wechselwirkung.	43
19	Skizze des anisotropen und isotropen Beitrags zum magnetischen Drehmoment	44
20	Dynamisch selbstassemblierte, paramagnetische Ketten in elliptischen Magnetfeldern verschiedener numerischer Exzentrizitäten ϵ . Die roten Linien stellen das Magnetfeld $\mathbf{H}(t)$ dar, die schwarzen stehen für den Suszeptibilitätsellipsoiden.	46

21	Zeitlich gemittelte Wechselwirkungsenergie zweier Punktdipole in einem elliptischen Magnetfeld verschiedener numerischer Exzentrizitäten. In der Farbcodierung steht Rot für stark repulsive und Magenta für stark attraktive Wechselwirkung	48
22	Die linke Seite von Gleichung (4.12) aufgetragen gegen die Mason-Zahl	49
23	Zeitabhängige Modulation des Magnetfelds zur Erzeugung eines diamagnetischen Oberflächenstroms auf einem paramagnetischen Kristall (blau) und deren Projektionen (grau).	52
24	Dynamisch selbstassemblierte, kolloidale Organellen aus verschiedenen Perspektiven; sowohl mit als auch ohne Oberflächenströme	53
25	Linke Seite von Gleichung (4.12) aufgetragen gegen die Mason-Zahl; sowohl mit als auch ohne Diamagneten	54
26	Von der Clustergeometrie und der Zeit abhängiges Potential für einen diamagnetischen Punktdipol. Blaue Bereiche stehen hierbei für anziehende, gelbe und rote Bereiche für abstoßende Wechselwirkungskräfte	56
27	Mikroskopische Aufnahmen der im experimentellen Teil untersuchten Kolloide	59
28	Geräte zur Erzeugung der zeitabhängigen Magnetfelder $\mathbf{H}(t)$	60
29	Zur Beobachtung der Kolloide verwendetes Leica DM5000B Lichtmikroskop	61

Tabellenverzeichnis

1	Entmagnetisierungsfaktoren für ein gestrecktes Rotationsellipsoid im Limes verschiedener ϵ	24
2	Übersicht der magnetischen Suszeptibilitäten verschiedener Ketten	50

Danksagungen

Mein aufrichtiger Dank gilt all jenen, die mir in der Zeit dieser Arbeit mit Rat und Tat zur Seite standen oder mich einfach nur durch ihre Anwesenheit zur Arbeit motiviert oder auch zum richtigen Zeitpunkt abgelenkt haben.

Im Besonderen möchte ich meinem Betreuer Thomas Fischer danken, der mir durch ein intensives Betreuungsangebot, Diskussion und stets neuen Fragen in der kurzen Zeit viel über wissenschaftliches Arbeiten beigebracht hat. Auch die mehrfache Möglichkeit, meine Ergebnisse auf Konferenzen vorzustellen und mich mit Gleichgesinnten auszutauschen, wusste ich sehr zu schätzen.

Uli Langer und Ayan Ray leisteten mir nicht unerhebliche Hilfestellung bei experimentellen und organisatorischen Startschwierigkeiten, für deren Lösung sonst deutlich mehr Zeit vergangen wäre. Die restliche Arbeitsgruppe, bestehend aus Nebojša Ćasić und den Bachelorabsolventen sorgten für unterhaltsame Pausen und machten Labor und Büro zu Orten mit einer äußerst angenehmen Arbeitsatmosphäre.

Christine Linser half mir immer freundlich und unbürokratisch durch den Papierdschungel und hat so manchen Tag durch ein kurzes Gespräch im Sekretariat bereichert.

Vielen Dank auch an Klaus Oetter für den Einführungskurs in seiner Werkstatt und die schnelle Planung von so vielen Geräten, die dank seines Sachverstandes in Form und Funktion perfekt geworden sind. In diesem Zuge sei auch den Herren von der Mechanik- und Elektronikwerkstatt gedankt, die für die makellose Ausführung dieser Laborutensilien verantwortlich waren.

Zu guter Letzt noch ein herzliches Dankeschön an meine Eltern für sämtliche Hilfestellung während meines Studiums und an meine Freundinnen und Freunde, die mich in anstrengenden Phasen ertragen und stets unterstützt haben.

Versicherung an Eides Statt

Ich, Fabian Wagle, Matr.-Nr. 1147645, versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorstehende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt und alle Stellen, die ich wörtlich oder dem Sinne nach aus Veröffentlichungen entnommen habe, als solche kenntlich gemacht habe, mich auch keiner anderen, als der angegebenen Literatur oder sonstiger Hilfsmittel bedient habe.

Ich versichere an Eides Statt, dass ich die vorgenannten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen gemacht habe und dass die Angaben der Wahrheit entsprechen und ich nichts verschwiegen habe.

Darüber hinaus versichere ich, dass die vorliegende Arbeit noch nicht zur Erlangung eines akademischen Grades eingereicht wurde.

Die Strafbarkeit einer falschen eidesstattlichen Versicherung ist mir bekannt, namentlich die Strafandrohung gemäß §156 StGB bis zu drei Jahren Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei vorsätzlicher Begehung der Tat bzw. gemäß §163 Abs. 1 StGB bis zu einem Jahr Freiheitsstrafe oder Geldstrafe bei fahrlässiger Begehung.

Bayreuth, den 15. Oktober 2013

Fabian Wagle