

Dispersionen anisometrischer Pigmentpartikel

Dynamik, Musterbildung und magnetooptische Eigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)**

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl.-Phys. Kathrin May

geb. am 18.09.1986 in Hildesheim

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Stannarius

Prof. Dr. rer. nat. Joachim Wagner

eingereicht am: 24.01.2017

verteidigt am: 13.06.2017

Für Robin

Inhaltsverzeichnis

1	Allgemeine Einleitung	7
2	Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen	9
2.1	Pigmente: Struktur, Eigenschaften und Anwendungen	9
2.2	Untersuchte Pigmentdispersionen	10
2.3	Spezielle Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Pigmentdispersionen	13
2.3.1	Phasenverhalten	13
2.3.2	Piezoelektrische Fasermatten als Anwendungsbeispiel	13
2.4	Experimentgrundlagen	20
2.4.1	Messzellen	20
2.4.2	Doppelbrechung	20
3	Dynamik der Kolloidpartikel	23
3.1	Einführung und Grundlagen	23
3.2	Homogenisierungsexperimente	26
3.2.1	Experiment	26
3.2.2	Ergebnisse	28
3.3	Dynamische Lichtstreuung	29
3.3.1	Experiment	29
3.3.2	Ergebnisse	33
3.4	Schlussfolgerungen	39
4	Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder	41
4.1	Einführung und Grundlagen	41
4.1.1	Stabilisator	42
4.2	Konzentrationsmuster	44
4.2.1	Abweichungen vom Phasendiagramm	47
4.3	Relaxation der Muster	48
4.4	Mögliche Musterbildungsmechanismen	57
4.4.1	Ladungen in der Dispersion und Stromtransienten	58
4.4.2	Ladung der Pigmentpartikel Novoperm Carmine	63
4.4.3	Bewegung der Partikel im Muster	65
4.5	Elektrooptische Effekte in der homogenen Dispersion	66
4.5.1	Qualitative Untersuchung	66
4.5.2	Stabilisatoreinfluss	67
4.6	Schlussfolgerungen	69
5	Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen	71
5.1	Einführung	71
5.1.1	Onsager-Theorie	71

Inhaltsverzeichnis

5.1.2	Magnetooptische Eigenschaften	72
5.1.3	Ferrofluide	73
5.1.4	Magnetooptische Effekte in Ferrofluiden	74
5.1.5	Magnetooptische Effekte in Dispersionen nicht-magnetischer Partikel . .	76
5.2	Versuch	77
5.2.1	Versuchsaufbau	77
5.2.2	Herstellung der Mischungen	79
5.3	Novoperm Carmine	81
5.3.1	Numerische Berechnung des Ordnungsgrades mit Hilfe der Lekkerkerker- Theorie	85
5.3.2	Einfluss des Stabilisators	89
5.3.3	Dichroismus	91
5.4	Permanent Rubine	93
5.4.1	Einfluss der Zelldicke	96
5.5	Schlussfolgerungen	96
6	Zusammenfassung	99

1 Allgemeine Einleitung

Dispersionen und im Speziellen Kolloide sind im Alltag und in neuen Technologien kaum noch wegzudenken, deshalb gibt es unzählige Beispiele und Anwendungen von ihnen (siehe Abb. 1.1).



Abbildung 1.1: Beispiele für Kolloide in der Natur und im Alltag, von links: Nebel (Wassertropfen in Luft), Farbe und Tinte (Pigmentpartikel in einer Flüssigkeit), Ei (Proteine in Wasser) und Milch (Öltröpfchen in Wasser)

Allgemein versteht man unter Dispersionen Partikel, in manchen Fällen auch Flüssigkeitstropfen oder kleine Gasvolumen, die in einem Trägermedium enthalten (dispergiert) sind und durch Brownsche Bewegung der Partikel stabil gegenüber Segregation sind. Dispersionen können anhand des Aggregatzustands der beteiligten Phasen eingeteilt werden, so bezeichnet zum Beispiel eine Emulsion Tropfen in einer Flüssigkeit, Rauch ist ein Feststoff in einem Gas und eine Suspension ist ein Feststoff in einer Flüssigkeit. Beispiele für Kolloide sind in Abbildung 1.1 zu sehen. Im Speziellen bezeichnet ein Kolloid eine Dispersion aus Partikeln/Tropfen o.ä. in der Größe von Nanometern bis Mikrometern in einem Trägermedium. Sie bilden ein ideales Modellsystem, um molekulare oder atomare Systeme zum Beispiel in Bezug auf Strukturumwandlungen zu untersuchen. In der Natur kommen Kolloide beispielsweise in der Form von Nebel (Wassertropfen in der Luft) oder Staub (Partikel in der Luft) vor, aber auch in der Geologie als Struktur von Böden (unter anderem Ton) und Gesteinen. Ebenso sind Mikroorganismen und Viren in einem Trägermedium Kolloide. Im Alltag trifft man auf Kolloide zum Beispiel in Form von Cremes, im speziellen Sonnencreme mit Nanopartikeln als Sonnenschutz, Antitranspirationen, oder auch Tinte, (Wand-)Farben und Lacke. Weitere Beispiele sind natürliche Nahrungsmittel wie Milch (Öltröpfchen in Wasser) oder Eier (dispergierte große Proteinmoleküle), aber auch eine Vielzahl von verarbeiteten Lebensmitteln wie Milchprodukte oder Speiseeis. In der Erforschung sind außerdem verschiedenste Anwendungen in der Me-

1 Allgemeine Einleitung

dizin, wie zum Beispiel das "Magnetic Drug Targeting", bei dem Medikamente mit Hilfe magnetischer Nanopartikel an bestimmte Stellen im Körper transportiert werden. Die in den genannten Beispielen enthaltenen Partikel oder Tröpfchen im Trägermedium unterliegen van-der-Waals Wechselwirkungen, die alleine betrachtet eine Aggregation der Partikel bewirken würden. Die Aggregation der Partikel durch anziehende van-der-Waals-Kräfte wird allerdings in vielen Fällen durch eine Oberflächenladung der Partikel im Trägermedium verhindert, da die Partikel sich durch die gleiche Ladung elektrostatische abstoßen. Insbesondere bei größeren Partikeln oder bei einer unpolaren Trägerflüssigkeit reicht die Oberflächenladung nicht zur Stabilisierung aus. In diesem Fall werden zur Herstellung entsprechender Kolloide die zu dispergierenden Partikel (zum Beispiel mit einem Polymer) beschichtet, um eine sterische Abstoßung zu bewirken. In stabilisierten Kolloiden sind insbesondere "harte" Wechselwirkungen von Bedeutung, die durch das ausgeschlossene Volumen aufgrund der Anwesenheit anderer ausgedehnter Partikel entstehen.

Von besonderer Bedeutung in der Physik sind Dispersionen in Form von Partikeln in einer Trägerflüssigkeit. Die Partikel können sowohl rund als auch anisometrisch (formanisotrop) sein, also von der runden Form abweichen. Dispergierte runde Partikel führen zu einer isotropen Dispersion, das heißt zu Eigenschaften der Suspension, die nicht richtungsunabhängig sind. Die speziellen Eigenschaften von Dispersionen anisometrischer Partikel in Abhängigkeit der Konzentration wurden bereits von Zocher 1921 experimentell untersucht. In einem System aus stäbchenförmigem V_2O_5 und später in einer Sole aus Farbpigmenten [1] zeigte er die spontane Entstehung einer anisotropen Phase bei höheren Konzentrationen der Kolloidpartikel. Die anisotrope Phase beschreibt eine Ausrichtung der anisometrischen Partikel in eine Vorzugsrichtung. Die Ausrichtung bewirkt richtungsabhängige Eigenschaften der Flüssigkeit, wie zum Beispiel optische Eigenschaften. Diese anisotrope Phase wird flüssigkristalline Phase genannt. Flüssigkeiten, die in Abhängigkeit ihrer Konzentrationen flüssigkristalline Phasen bilden, werden lyotrope Flüssigkristalle genannt. Beispiele von anisometrischen Partikel, die bei hohen Partikelkonzentrationen in einer Dispersion flüssigkristalline Phasen bilden, sind verschiedene Viren, wie zum Beispiel der Tabakmosaikvirus [2] oder verschiedene Tonmineralien, wie Bentonit [3]. Eine theoretische Untersuchung der anisotropen (nematischen) Phasen bot Onsager 1949 [4]. Er untersuchte die spontane Ausrichtung gleicher, anisometrischer Partikel durch eine Betrachtung der Entropie des Systems. Er fand, dass bei höheren Konzentrationen die Rotationsentropie sinkt, um eine größere Gesamtentropie des Systems zu erreichen. Der Grund dafür ist das Konkurrieren der freien Rotation der Partikel mit der angestrebten Minimierung des ausgeschlossenen Volumens des Systems durch die Anwesenheit ausgedehnter Partikel. Dadurch kommt es bei hohen Konzentrationen zu einer geordneten Phase im Kolloid. Die Onsager-Theorie wurde durch viele weitere Experimente und Simulationen bestätigt (viele davon zusammengefasst in [5]) und auf andere Systeme erweitert.

Thema dieser Arbeit sind anisometrische Pigmentpartikel in einer Dispersion, die aufgrund ihrer Anisometrie viele ungewöhnliche electrooptische und magnetooptische Eigenschaften sowie Selbstorganisation zeigen. Insbesondere wird die Dynamik der Pigmentpartikel in Abhängigkeit der Konzentration und ihre Ladung näher untersucht. Hauptthema der Arbeit ist das Verhalten der dispergierten Pigmentpartikel in elektrischen und magnetischen Feldern.

2 Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen

Die Eigenschaften kolloidaler Dispersionen, wie die Größe und Form der Partikel und die verwendete Trägerflüssigkeit und Stabilisierung, haben einen großen Einfluss auf ihre Dynamik und das feldabhängige Verhalten. Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die grundlegenden Eigenschaften kolloidaler Dispersionen von Pigmentpartikeln eingegangen. Die in dieser Arbeit verwendeten Pigmentpartikel und deren Dispersionen werden näher beschrieben und es wird beispielhaft eine Anwendung der anisometrischen Pigmentpartikel in piezoelektrischen Fasermatten gezeigt. Der zweite Teil behandelt ausgewählte Grundlagen zu Experimenten und Pigmentdispersionen, die für alle weiteren Kapitel von Bedeutung sind.

2.1 Pigmente: Struktur, Eigenschaften und Anwendungen

Die Verwendung von Pigmenten reicht bis zur Höhlenmalerei zurück, bei der unter anderem mit Pigmenten auf Eisenoxidbasis gefärbter Ton verwendet wurde. Die Anwendung reicht bis heute, unter anderem zur Textilfärbung, in Lacken, Druckertinte oder auch als Tätowierfarbe. Ein Vorteil der Verwendung von Pigmenten im Vergleich zu Farbstoffen liegt in ihrem geringen Einfluss auf die Gesundheit. Zum Beispiel sind die hier verwendeten Azopigmente nicht wasserlöslich und werden im Körper im Vergleich zu den gesundheitsgefährdenden Azofarbstoffen kaum aufgenommen. Eine weitere wichtige Eigenschaft von Pigmenten in einer Dispersion wird in dieser Arbeit beleuchtet: Die außergewöhnlichen Eigenschaften kolloidaler Pigmentdispersionen in Anwesenheit von elektrischen und magnetischen Feldern. Eine typische Anwendung auf Grundlage dieser Eigenschaft sind elektrophoretische Displays, wie z.B. bei eBook-Readern. Im Gegensatz zu Displays auf der Basis von Flüssigkristallen (LCDs) müssen sie nicht in Durchlicht beleuchtet werden, sondern arbeiten in Reflexion und funktionieren so allein durch Umgebungslicht. Die Helligkeit wird somit automatisch der Umgebung angepasst. Die Elektrophorese beschreibt die Bewegung eines geladenen Teilchens (oder Moleküls) in einem homogenen elektrischen Feld zu einer der Elektroden. Die Ladung der Teilchen in der Flüssigkeit entsteht durch die Grenzfläche zwischen beiden, an der Oberflächenladungen am Partikel zur Verringerung der freien Energie entstehen. Das Vorzeichen der Ladungen hängt vom Partikelmateriale und der Trägerflüssigkeit ab. In der Trägerflüssigkeit entsteht eine entsprechende elektrochemische Schicht aus Ionen mit gegensätzlicher Ladung um das Partikel herum, sodass eine elektrochemische Doppelschicht (Stern-Doppelschicht) entsteht. Das elektrische Feld bewirkt eine Bewegung der Ionen aus der Stern-Schicht um das Partikel in Richtung der Gegenelektrode und eine Driftbewegung des geladenen Partikels ebenfalls in Richtung der Gegenelektrode. Die Partikel und die Ionen der Stern-Schicht bewegen sich so in entgegengesetzte Richtung, wodurch die Stern-Schicht vom Partikel abgeschert wird. Werden Partikel mit unterschiedlicher Oberflächenladung in der gleichen Flüssigkeit verwendet, kommt es im elektrischen Feld zu einer Trennung der beiden Partikelsorten, die sich zu entgegengesetzten Elektroden bewegen. Dies wird für die elektrophoretischen Displays ausgenutzt,

2 Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen

indem Partikel verwendet werden, die nicht nur unterschiedliche Ladung, sondern auch unterschiedliche Farben aufweisen, im Allgemeinen schwarz und weiß. Mit Hilfe eines elektrischen Feldes kann so gesteuert werden, in welche Richtung sich die verschiedenfarbigen Partikel bewegen. Wird nun ein Gitter aus einzelnen Elektroden, die getrennt geschaltet werden können, an die Dispersion aus geladenen Partikeln angelegt, kann für jede einzelne Zelle durch die Feldrichtung bestimmt werden, in welche Richtung sich die Partikel einer Farbe bewegen sollen. Um die veränderte Partikelanordnung sehen zu können, ist eine Seite des Elektroden-gitters durchsichtig. So kann jeder Elektrodenzelle die Farbe weiß oder schwarz zugeordnet werden, abhängig von der Partikelsorte, die sich bei der angelegten Feldrichtung in Richtung der durchsichtigen Elektrode bewegt.

Aufgrund des Flusses, der durch die Bewegung der Partikel entsteht, kann es zu kleinen Inhomogenitäten in der Partikelverteilung kommen. Dies führt wiederum zu einem leicht inhomogenen elektrischen Feld. In einem inhomogenen elektrischen Feld kann es zur Dielektrophorese der Partikel kommen [6]. Dabei wirkt das inhomogene elektrische Feld auf induzierte Dipolmomente in den dielektrischen Partikeln, und bewirkt eine Bewegung der Partikel in Richtung des Feldgradienten. Im Fall von elektrophoretischen Displays kann es so zu einer Bewegung der Partikel senkrecht zum angelegten elektrischen Feld kommen und somit zu einer stark inhomogenen Partikelverteilung im Display [7]. Um das zu verhindern, werden in den modernen Displays einige Partikel beider Sorten in Mikrokapseln eingeschlossen, und das elektrische Feld außen an die Kapseln angelegt (siehe Abb. 2.1).

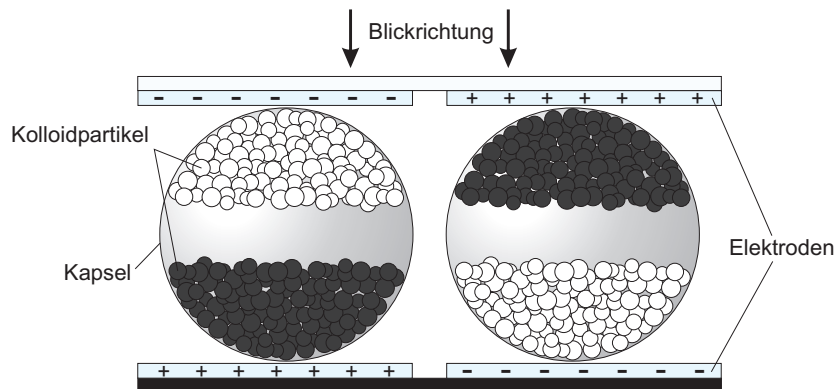


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Ausschnitts aus einem elektrophoretischen Display mit negativ geladenen schwarzen Partikeln und positiv geladenen weißen Partikeln

Die bisherigen elektrophoretischen Displays basieren auf runden Pigmentpartikeln. Eine nähere Untersuchung der dynamischen und feldabhängigen Eigenschaften von anisometrischen Pigmentpartikeln könnte somit mögliche neue Anwendungen unter anderem im Bereich von Displays ermöglichen.

2.2 Untersuchte Pigmentdispersionen

Die verwendeten Pigmentdispersionen wurden von S. Klein, HP Labs, präpariert und zur Verfügung gestellt. Es wurden zwei verschiedene Arten von Pigmentpartikeln untersucht: Die kommerziell erhältlichen Pigmentpartikel Novoperm Carmine (Clariant, Frankfurt), und Pig-

2.2 Untersuchte Pigmentdispersionen

ment Red 57:1, kommerziell erhältlich als Permanent Rubine L4B01 (Clariant, Frankfurt). Die Strukturformeln der Moleküle der Pigmentpartikel sind in Abbildung 2.2 und 2.4 zu sehen.

Die Partikel Novoperm Carmine sind annähernd stäbchenförmig mit einer Länge von 230 ± 70 nm und einem Durchmesser von 46 ± 20 nm. Permanent Rubine sind plättchenförmige Partikel mit Länge $180 \text{ nm} \pm 81 \text{ nm}$, Breite $64 \text{ nm} \pm 22 \text{ nm}$ und Dicke $12 \text{ nm} \pm 8 \text{ nm}$ [8]. Die Partikel sind sehr polydispers. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Partikel (mit Stabilisatorbeschichtung) sind in Abbildung 2.3 und 2.5 zu sehen.

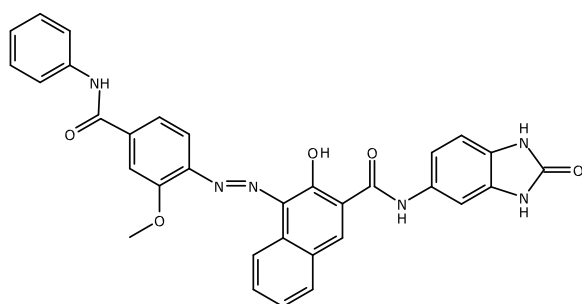


Abbildung 2.2: Strukturformel der Moleküle von Novoperm Carmine

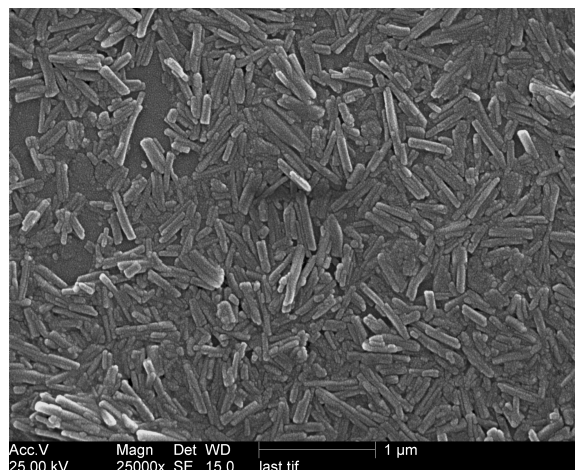


Abbildung 2.3: REM Aufnahme der Pigmentpartikel Novoperm Carmine, übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., Langmuir, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

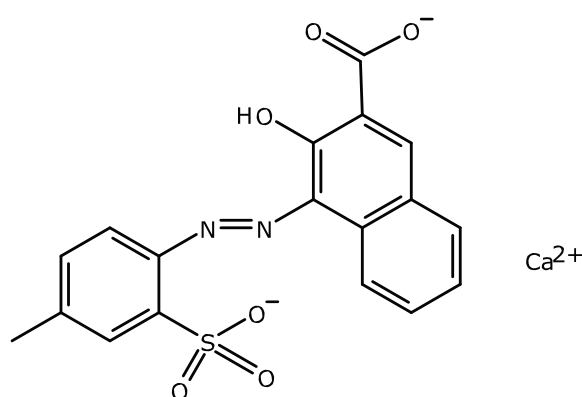


Abbildung 2.4: Strukturformel der Moleküle von Permanent Rubine

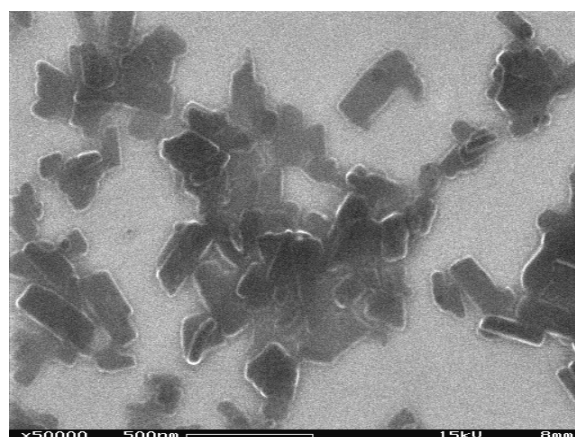


Abbildung 2.5: REM Aufnahme der Pigmentpartikel Permanent Rubine¹

Die Pigmentpartikel sind in der unpolaren Trägerflüssigkeit Dodekan (Sigma Aldrich) dispergiert. Als Stabilisator dient das kommerziell erhältliche Polymer Solsperse 11200 (Lubrizol,

Brüssel). Hierbei handelt es sich um ein Polyethylenimin mit poly(carbonyl-C3-6-alkyleneoxy)-Seitenketten, die durch Peptidbindungen verbunden sind [9, 10]. In Abb. 2.6 sind die Strukturformeln der beteiligten Gruppen dargestellt.

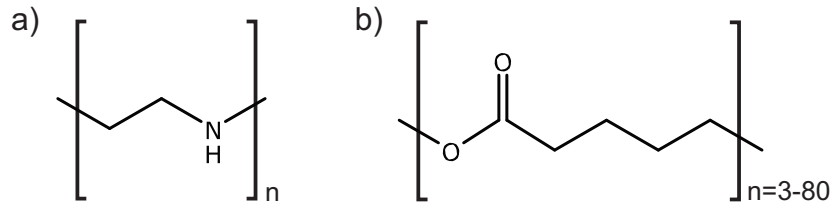


Abbildung 2.6: Strukturformeln der Teilgruppen des Stabilisators Solperse 11200, a) Polyethylenimin, b) Poly(carbonylpentyleneoxy), nach [9]

Solperse enthält 50% aktive Substanz. Wird der Stabilisator Solperse 11200 in ein unpolares Lösungsmittel eingebracht, erhöht er die Leitfähigkeit der Flüssigkeit deutlich, wie bereits in einem Patent, das Solperse 11200 beinhaltet, erwähnt wurde [10]. Im Konzentrationsbereich von 0,01 wt% bis 10 wt% ist die Leitfähigkeit proportional zur Stabilisatorkonzentration [11]. Bei einer Konzentration von etwa 1 wt% Solperse 11200 in einem unpolaren Lösungsmittel liegt die Leitfähigkeit zwischen 200 und 1000 pS cm⁻¹ [11].

Für die Herstellung der Dispersionen wird zuerst der Stabilisator mit Dodekan gemischt, so dass das Gewichtsverhältnis $c_s = \frac{m_s}{m_{pp}}$ von Solperse 11200 zu den im Anschluss zugegebenen Partikeln je nach Anwendung $c_s = 0,8$ oder $c_s = 1,5$ beträgt. Die Partikel werden durch Mahlen in einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 7 premium line) in der Trägerflüssigkeit dispergiert. Dabei werden Mahlbehälter aus Zirkonoxid und Yttrium-stabilisierte Zirkonoxid Mahlkugeln mit Durchmesser 0.3 mm verwendet. Es wurden 2 Mahlzyklen von 30 Minuten mit 500 Umdrehungen pro Minute mit 15 Minuten Pause zur Kühlung durchgeführt. Um niedrigere Konzentrationen zu erreichen, wurde ein Teil der durch Mahlen hergestellten konzentrierten Dispersion mit Dodekan verdünnt und im Ultraschallbad gemischt.

Die optimale Stabilisatorkonzentration wurde bereits in vorherigen Arbeiten [9] anhand des minimalen hydrodynamischen Radius der Partikel (-aggregate) bestimmt und liegt für Novoperm Carmine bei etwa $c_s = 0,8$ [9]. Experimente zeigen allerdings, dass eine erhöhte Stabilisatorkonzentration zu besseren optischen Eigenschaften der Dispersion führen kann (siehe Abschnitt 5.3). Obwohl die Stabilisatorkonzentration optimiert wurde, befinden sich nur etwa 30-40% des Stabilisators an der Oberfläche der Pigmentpartikel, der Großteil des Stabilisators liegt frei in der Trägerflüssigkeit vor [9]. Es wurden für dieser Arbeit Dispersionen verschiedener Konzentrationen (0.001 wt% bis 30 wt%) verwendet. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf dem Material Novoperm Carmine, von Permanent Rubine werden in dieser Arbeit nur die außergewöhnlichen magnetischen Eigenschaften dargestellt.

¹Nachdruck von Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Kathrin May, Alexey Eremin, Ralf Stannarius, Balázs Szabó, Tamás Börzsönyi, Ingo Appel, Silke Behrens, und Susanne Klein, Exceptionally large magneto-optical response in dispersions of plate-like nanocrystallites and magnetic nanoparticles, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.053>, Copyright 2016, mit Genehmigung von Elsevier

2.3 Spezielle Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Pigmentdispersionen

2.3.1 Phasenverhalten

Die in dieser Arbeit verwendeten Pigmentdispersionen zeigen aufgrund der Formanisotropie der Partikel außergewöhnliche Eigenschaften, die unter anderem von der Konzentration abhängen. Das Phasenverhalten von Dispersionen aus Novoperm Carmine ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

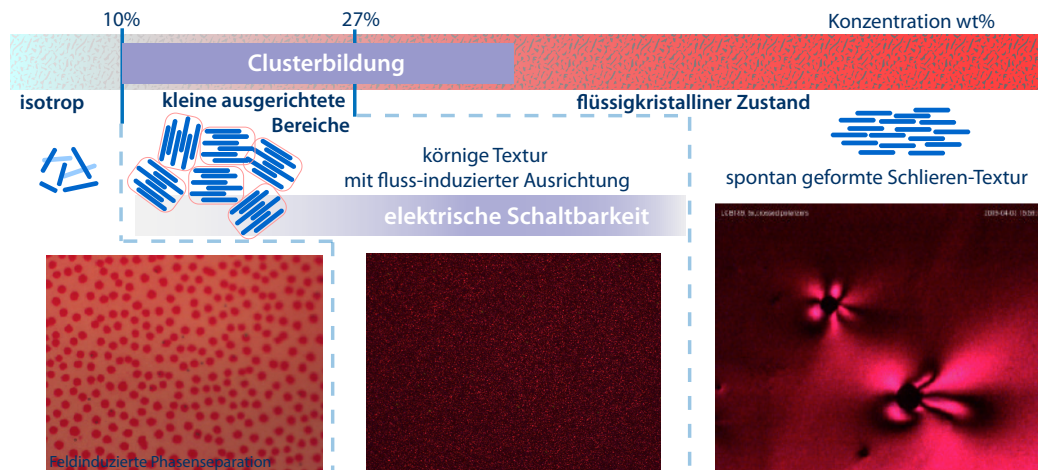


Abbildung 2.7: Phasenverhalten von Novoperm Carmine in Abhängigkeit der Konzentration (bereits beschrieben in [12])

Bei kleinen Konzentrationen ($c < 10 \text{ wt\%}$) sind die Dispersionen optisch isotrop. Im mittleren Konzentrationsbereich von $10 \text{ wt\%} < c < 27 \text{ wt\%}$ entstehen mikroskopische fluktuierende Cluster, die doppelbrechend sind. Dies weist auf eine starke lokale Orientierungskorrelation der Partikel hin. Ab etwa $27 \text{ wt\%}$ beobachtet man Strukturen mit Orientierungsfernordnung ähnlich zu nematischen Flüssigkristallen. Bereits bei kleinen Konzentrationen im Bereich von $10 \text{ wt\%}$ kann die Dispersion elektrisch geschaltet werden. Das wurde bereits mit Hilfe von Polarisationsmikroskopie und Röntgenstreuexperimenten untersucht [12].

Die besonderen Eigenschaften der Pigmentpartikel machen sie zu möglichen Kandidaten zur Entwicklung intelligenter Materialien. Im folgenden Abschnitt wird ein Beispiel für solch eine Anwendung vorgestellt.

2.3.2 Piezoelektrische Fasermatten als Anwendungsbeispiel

Die untersuchten Pigmentpartikel können nicht nur außerordentlich stabile Dispersionen bilden, sondern eignen sich auch zur Herstellung von dünnen Polymerfasern mit sehr interessanten Eigenschaften. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von A. Jákli (Kent State University, Ohio, USA) durchgeführt. Die Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht [13].

Die Pigmentpartikel lassen sich durch ein spezielles Verfahren zum Spinnen von Polymerfasern,

2 Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen

dem Elektrosponnen [14, 15, 16, 17, 18], in Polymerfasern einbringen. Durch die Pigmentpartikel in den Fasern werden die entsprechenden Fasermatten, bestehend aus vielen, teilweise verschmolzenen Fasern, piezoelektrisch. Piezoelektrizität ist eine direkte, lineare Kopplung zwischen elektrischen und mechanischen Eigenschaften eines Materials. Wird ein piezoelektrisches Material verformt, entsteht eine Spannung. Im umgekehrten Fall, dem inversen piezoelektrischen Effekt, verformt sich ein Material durch Anlegen einer Spannung. Der piezoelektrische Effekt wurde z.B. in Keramiken [19], Polymeren [20] und ferroelektrischen Flüssigkristallen [21] nachgewiesen. Piezoelektrische Effekte in Polymeren sind im Allgemeinen klein, können aber durch Polarisierung mit starken elektrischen Gleichfeldern bei hohen Temperaturen verstärkt werden [22]. Aufgrund ihrer Flexibilität und der Möglichkeit, großflächige Filme zu erzeugen, werden diese Materialien als aktive Komponente in vielen Anwendungen von Infrarot-Detektoren bis Lautsprechern verwendet [23]. Die Suche nach anpassungsfähigeren, stabileren und weicheren piezoelektrischen Materialien führte zur Entwicklung der im Innern geladenen zellularen Polymere (Ferroelektrete) [24]. Durch Elektrosponnen von Polylactiden (PLA) und darin eingebrachten ferroelektrischen Partikeln wurde kürzlich ein noch weiches und leichteres piezoelektrisches Material mit einer hohen Ladungskonstante hergestellt [23, 14].

Elektrosponnen hat aufgrund seiner möglichen Anwendungen in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit erlangt. Es ist ein Verfahren zum Beispiel zur Herstellung von speziellen Fasern und Stoffen [25]. Besonders vielversprechend ist auch das Einbringen von Flüssigkristallen in Fasern, um funktionelle Fasern herzustellen [18]. Dabei wird der Flüssigkristall coaxial in die Faser eingesponnen, sodass der Direktor eines nematischen Flüssigkristalls in Richtung der Faser zeigt. Durch diese Einschränkung kann eine Temperaturerweiterung der nematischen Phase von etwa 20°C erreicht werden [18]. Es wurden außerdem Flüssigkristalle mit smektischen Phasen [26], cholesterischen Phasen [27] und blauen Phasen [27] in die Fasern eingebracht. Mögliche Anwendungen solcher Fasern sind intelligente Stoffe für Kleidung, die durch elektrische Felder ihre optischen Eigenschaften ändern.

Beim Elektrosponnen wird ein Polymer in einem Lösungsmittel gelöst und in eine Spritze mit dünner Metallspitze gefüllt. Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.8 zu sehen.

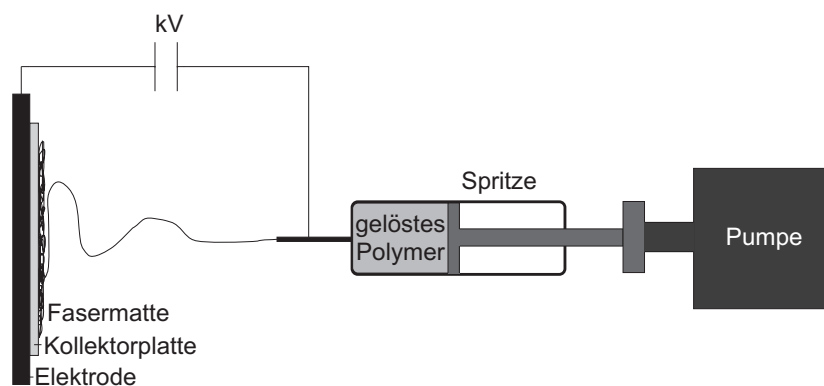


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau zum Elektrosponnen

In einem Abstand zur Spritzennadel wird eine Metallplatte, der Kollektor, positioniert. Zwischen der Kanüle und der Metallplatte wird ein hohes elektrisches Feld (1 - 3 kV/cm) angelegt. Wird nun das gelöste Polymer langsam durch die Spritze gedrückt, bewegt sich ein dünner

2.3 Spezielle Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Pigmentdispersionen

Faden der Mischung auf den Kollektor zu und sammelt sich dort. Dies funktioniert, da die Mischung von der Spritzenspitze die entgegengesetzte Ladung zum Kollektor hat. Schon während des Spinnvorgangs beginnt das Lösungsmittel zu verdunsten, spätestens nach Auftreffen der Faser auf dem Kollektor trocknet das Polymer aus und bleibt als feste Kunststofffaser bestehen. Aufgrund von elektrostatischen Kräften der Faser landet diese nicht in einem einzelnen Punkt, sondern wird in einem kleinen Bereich auf dem Kollektor verteilt. Dabei verbinden sich die noch teilweise flüssigen Faserteile miteinander und es kommt zur Bildung einer Fasermatte. Die Dicke der einzelnen Fasern liegt zwischen einigen hundert Nanometern und einigen Mikrometern und ist abhängig von vielen Faktoren, z.B. von der Wahl des Polymers, der Konzentration des Polymers im Lösungsmittel, der Oberflächenspannung des Lösungsmittels, der Flussrate des gelösten Polymers und der Feldstärke [27].

Durch Einbringen von (polaren) Partikeln in die Fasern kann eine piezoelektrische Fasermatte hergestellt werden. Diese Art von Fasermatten wurden bereits von Morvan et al. und Varga et al. [14, 23] genau untersucht. Dafür wurden ferroelektrische Bariumtitanatpartikel in das Polymer PLA eingebracht. Als resultierende piezoelektrische Konstante konnte so ein Wert von $d_{33} = 1 \text{ nm V}^{-1}$ erreicht werden. Die Piezoelektrizität dieser Fasermatten ist stark genug, um ein Pixel eines LCD-Displays durch Fingerdruck zu schalten [23], siehe Abb. 2.9.

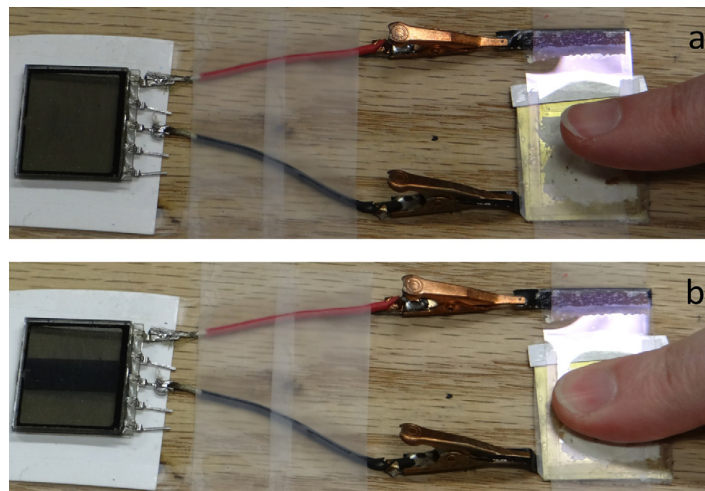


Abbildung 2.9: Fasermatten aus PLA mit 42 wt% Bariumtitanatpartikeln erzeugen durch Fingerdruck genug Spannung, um ein LCD-Pixel zu schalten, Nachdruck von M. Varga et al., Applied Physics Letters, 102(15), 2013. mit Genehmigung von AIP Publishing.

Das gleiche Verfahren wie bei der Herstellung der Fasermatten mit Bariumtitanatpartikeln wird im Folgenden für die nicht ferroelektrischen Pigmentpartikel angewendet.

Herstellung und Charakterisierung der Fasermatten mit Pigmentpartikeln

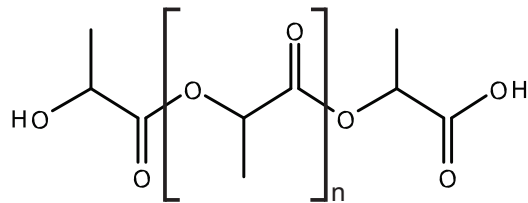


Abbildung 2.10: Strukturformel des Fasermaterials PLA

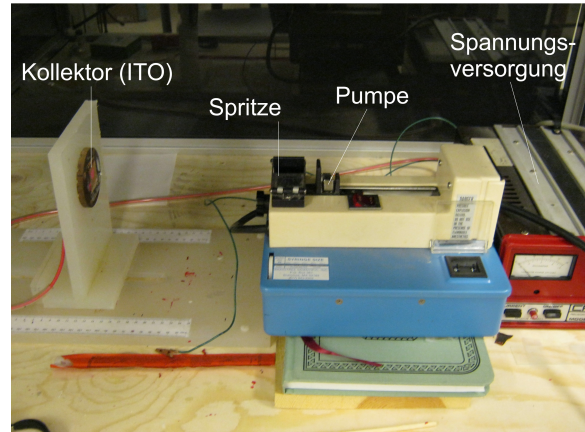


Abbildung 2.11: Aufbau zur Herstellung von Fasermatten

Die Pigmentpartikel werden in einem biokompatiblen Polymer, PLA (Cargill Dow LLC, Minnetonka, MN, Abb. 2.10) dispergiert. Dafür werden die Pigmentpartikel erst mit oder ohne Stabilisator in Dekan dispergiert und anschließend zu einer 10 wt% PLA, 67,5 wt% Chloroform und 22,5 wt% Aceton Mischung gegeben, um Mischungen mit verschiedenen Pigmentpartikelkonzentrationen bezüglich PLA herzustellen. Die Mischungen zur Herstellung einer homogenen Dispersion werden für zwei Stunden bei Raumtemperatur in einem Magnetrührer bei einer Umdrehungszahl von 400 rpm gemischt. Analog zur Herstellung von Bariumtitannathaltigen Fasermatten [14, 23] wurden die Pigment-PLA-Matten auf ITO beschichteten Glasplatten gesponnen. Der Aufbau ist in Abb. 2.11 zu sehen. Die Mischung wurde in eine 1 ml Spritze mit Kanüle mit Durchmesser 0,51 mm gefüllt. Mit Hilfe einer Spritzenpumpe (Braintree Scientific BSP 99) wurde die Mischung mit einer Rate von 0,6 ml pro Stunde aus der Spritze gepumpt. Der Abstand zwischen Nadel und der Elektrode (mit aufbrachter Kollektorplatte) betrug 10 cm und es wurde eine Spannung von 21,8 kV angelegt. Ein Beispiel der so entstehenden Fasermatten ist in Abb. 2.12 zu sehen. Die Dicke der Fasern liegt zwischen 200 nm und 4 µm.

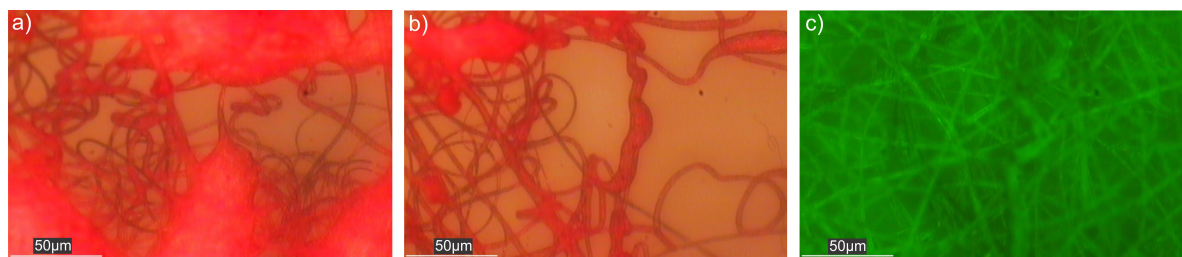


Abbildung 2.12: Fasermatten mit Pigmentpartikeln, die Masse der Pigmentpartikel bezüglich der Masse von PLA ist 5 wt%

2.3 Spezielle Eigenschaften und Anwendungen der verwendeten Pigmentdispersionen

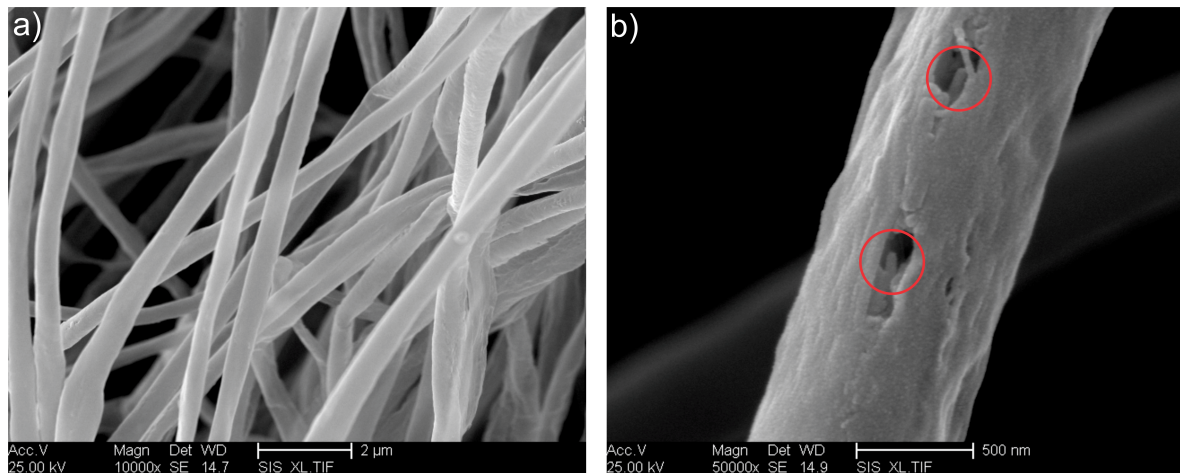


Abbildung 2.13: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von pigmenthaltigen Fasern bei unterschiedlicher Vergrößerung, die roten Kreise umranden sichtbare Pigmentpartikel, die entlang der Faser ausgerichtet sind, modifiziert übernommen von Kathrin May et al. RSC Adv., 4:44223–44228, 2014. - Published by The Royal Society of Chemistry.

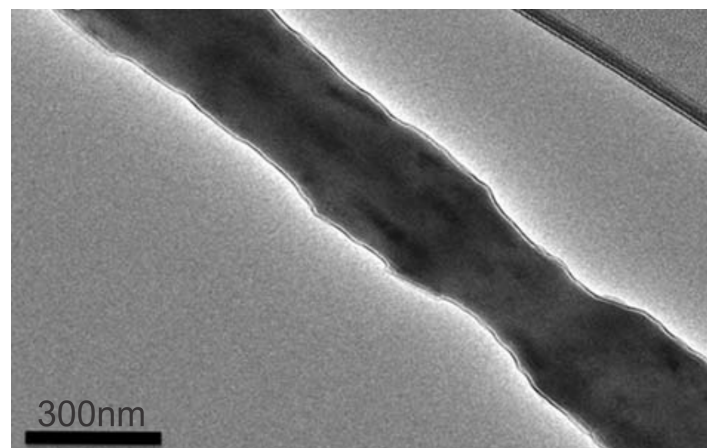


Abbildung 2.14: Aufnahme einer partikelgefüllten Faser (~ 300 nm Durchmesser) mit dem Transmissionselektronenmikroskop; die länglichen dunklen Bereiche innerhalb der Faser sind Pigmentpartikel, modifiziert übernommen von Kathrin May et al. RSC Adv., 4:44223–44228, 2014. - Published by The Royal Society of Chemistry.

In Abb. 2.13 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer Faser zu sehen. In Abb. 2.13a wird deutlich, dass die Fasern sehr gleichmäßig dick sind und eine glatte Oberfläche ohne herausragende Pigmentpartikel aufweisen. Da die Länge der Partikel mit dem Faserdurchmesser vergleichbar ist, ist dies ein Hinweis darauf, dass die Partikel mit ihrer langen Achse zumindest teilweise in Richtung der Faser ausgerichtet sind. In der in Abb. 2.13b dargestellten Faser sind deutliche Löcher zu erkennen, in deren Inneren man Andeutungen von in Faserrichtung ausgerichteten Stäbchen erkennen kann. Die Vermutung wird gestützt durch die Transmissionselektronenmikroskopaufnahme in Abb. 2.14, auf der deutlich dunkle stäbchenförmige

2 Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen

Bereiche erkennbar sind, die in Faserrichtung zeigen. Die Pigmentpartikel sind in den TEM Aufnahmen aufgrund ihrer größeren Elektronendichte dunkler als PLA. Die Grund für die Ausrichtung der Partikel liegt im Scherfluss der Polymer-Lösungsmittelmischung während des Spinnens.

Piezoelektrizität der Fasermatten

Um die partikelhaltigen Fasermatten genauer zu untersuchen, wurde das bereits von Morvan et al. [14] beschriebene Verfahren zur Messung des inversen Piezoelektrischen Effektes verwendet. Die Fasermatte auf dem ITO-Glas wurde dafür mit einem zweiten ITO-Glas bedeckt und beide Elektroden wurden mit Hilfe von Kabeln mit einer Spannungsquelle verbunden. Die Dickenänderung der Fasermatte durch die elektrische Spannung wurde mit Hilfe eines Leitz-Mirau-Interferometer-Aufbaus an einem Mikroskop gemessen (Abb. 2.15).

Ein Grünfilter wurde verwendet, um ein Interferenzmuster einer einzelnen Wellenlänge mit Periodizität L zu erhalten. Die untere ITO Platte wurde fixiert, sodass sich bei einer Dickenänderung der Fasermatte der optische Weg des an der oberen Platte reflektierten Lichtstrahls ändert. Dadurch ändert sich das Interferenzmuster des durch das Interferometer kommenden Lichtes, indem die Interferenzstreifen sich in der Horizontalen verschieben (Abb. 2.16). Über diese Verschiebung Δx lässt sich die vertikale Verschiebung der oberen Platte berechnen durch $\Delta d = (\lambda/2)(\Delta x/L)$, wobei $\lambda = 550 \text{ nm}$ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist.

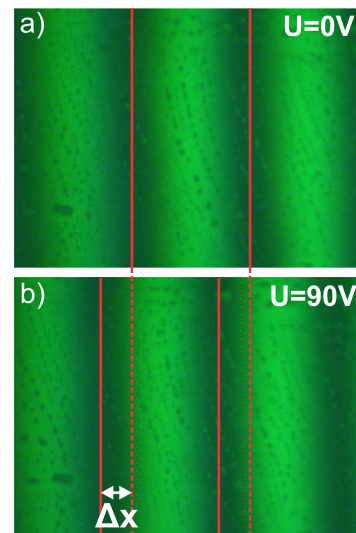
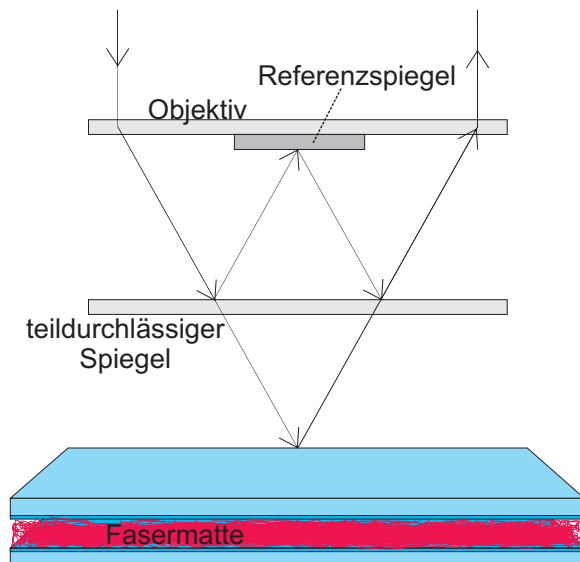


Abbildung 2.15: Skizze des Mirau Interferometers zur Messung der Dickenänderung der Fasermatte zwischen den Elektroden

Abbildung 2.16: Interferenzringe einer pigmentpartikelhaltigen (5 wt%) Fasermatte zwischen ITO-Platten, oben: $U = 0 \text{ V}$, unten: $U = 90 \text{ V}$

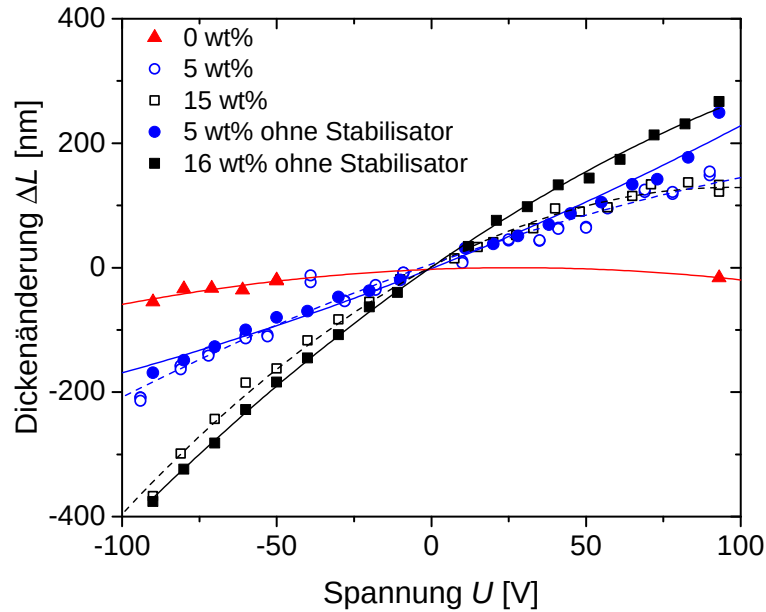


Abbildung 2.17: Dickenänderung der Fasermatten in Abhängigkeit der angelegten Spannung, modifiziert übernommen von Kathrin May et al. RSC Adv., 4:44223–44228, 2014. - Published by The Royal Society of Chemistry.

Die sich so ergebenden Dickenänderungen sind in Abb. 2.17 für verschiedene Konzentrationen von Pigmentpartikeln mit und ohne Stabilisator als Funktion der angelegten Spannung dargestellt. Die Proben ohne Pigmentpartikel zeigen nur eine geringe Ausdehnung bei Anlegen einer Spannung, die außerdem vom Vorzeichen der Spannung unabhängig ist. Sind dagegen Partikel in den Fasern enthalten, wurden wesentlich größere spannungsinduzierte Dickenänderungen gemessen, die zusammen mit der Spannung ihr Vorzeichen ändern. Der Verlauf entspricht einer linearen Abhängigkeit der Ausdehnung von der Spannung, mit kleinem quadratischem Anteil. Somit wurden die Daten mit der Gleichung $\Delta L = aV + bV^2$ angepasst. Der Koeffizient a des linearen Anteils gibt dabei die inverse piezoelektrische Konstante d_{33} an, und beträgt für die hier betrachteten Fasermatten $2 - 3 \text{ nm V}^{-1}$. Der quadratische Anteil, der auch bei den Fasern ohne Pigmentpartikel andeutungsweise zu sehen ist, entsteht durch die elektrostatische Anziehungskraft der beiden Elektrodenplatten. Es ist deutlich in Abb. 2.17 zu sehen, dass keine aussagekräftigen Unterschiede zwischen den Fasermatten mit und ohne Stabilisator zu erkennen sind. Somit wurde gezeigt, dass die Pigmentpartikel selbst die Fasermatten piezoelektrisch machen. Dabei geht eine größere Konzentration von Partikeln mit einer stärkeren Piezoelektrizität einher. Die inverse piezoelektrische Konstante der pigmenthaltigen Fasermatten ist größer als bei konventionellen piezoelektrischen Keramiken oder Polymeren [28] und hat die gleiche Größenordnung wie zelluläre Ferroelektrite [29] und die bereits erwähnten Fasermatten mit ferroelektrischen BaTiO_3 Partikeln [14, 23].

2.4 Experimentgrundlagen

2.4.1 Messzellen

Die Dispersionen sind aufgrund der Pigmentpartikel stark absorbierend, sodass die Verwendung einer dünnen Flüssigkeitsschicht sowohl für Messungen mit Laserlicht als auch unter dem Mikroskop wichtig ist. Kommerziell erhältliche Messzellen (für Flüssigkristalle) bieten eine geeignete Möglichkeit, eine dünne und gleichmäßig dicke Schicht der Dispersion zu untersuchen. Sie bestehen aus zwei Glasplatten, die mit Hilfe von Abstandshaltern (Spacern) mit einer Lücke zusammengeklebt sind. Zusätzlich bieten die Zellen die Möglichkeit, elektrische Felder in zwei verschiedenen Geometrien anzulegen. Dies geschieht durch eine Beschichtung der Glasplatten mit ITO (Indiumzinnoxid). Die homogene Beschichtung eines Teilbereichs der oberen und unteren Glasplatte führt bei angelegtem elektrischen Feld zu einem Feld senkrecht zur Glasplatte (Abb. 2.18a). Diese Zellart wird im Weiteren Typ 1 genannt. Durch die Beschichtung einer der Glasplatten mit ineinandergreifenden kammförmigen Elektroden (Abb. 2.18b) kann ein elektrisches Feld erzeugt werden, das zwischen den Elektroden annähernd parallel zur Glasoberfläche verläuft. Dieser Zelltyp wird im Weiteren Typ 2 genannt.

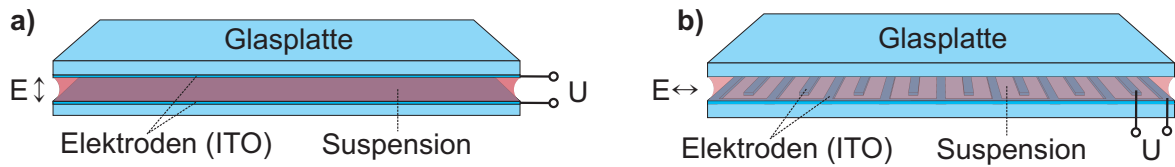


Abbildung 2.18: Verwendete Messzellen, a) Typ 1, Sandwich Elektroden, b) Typ 2, ineinandergreifende Elektroden

Es wurden verschiedene Zellen von Instec Co. (USA) und E.H.C. (Japan) verwendet. Die Dicke der in den Experimenten dieser Arbeit verwendeten Zellen liegt zwischen $5\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$. Die Elektrodenfläche der Zellen beträgt 1 cm^2 .

2.4.2 Doppelbrechung

Ein Material wird als doppelbrechend bezeichnet, wenn der optische Index von der Richtung der Polarisation des einfallenden Lichtstrahls abhängig ist. Ein linear polarisierter Lichtstrahl, der auf ein solches anisotropes Material trifft, wird in zwei senkrecht zueinander polarisierte Strahlen aufgespalten. Der ordentliche Strahl ist senkrecht zur Achse der Anisotropie polarisiert, während der außerordentliche parallel zur Achse der Anisotropie polarisiert ist. Der Unterschied der Brechungsindizes ist ein Maß für die Doppelbrechung:

$$\Delta n = n_{ao} - n_o \quad (2.1)$$

Die unterschiedlichen Brechungsindizes bewirken einen Phasenunterschied zwischen dem ordentlichen und außerordentlichen Strahl:

$$\eta = \frac{2\pi d \Delta n}{\lambda} \quad (2.2)$$

Die Beobachtung der Doppelbrechung erfolgt mit Hilfe von Polarisatoren. Unpolarisiertes Licht, das durch einen linearen Polarisator tritt, wird in einer definierten Richtung polarisiert.

Zwei Polarisatoren mit senkrechter Ausrichtung zueinander, auch gekreuzte Polarisatoren genannt, bewirken also eine vollständige Auslöschung des Lichtes (in Einstrahlrichtung). Mit Hilfe von Jones-Matrizen [30] kann dies mathematisch beschrieben werden. Ausgehend von einer Lichtwelle mit dem elektrischen Feld

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (2.3)$$

können Polarisation und Phase der Welle durch den Jones Vektor [31]

$$\vec{E}_0 = \begin{pmatrix} |E_{0x}| e^{i\phi_x} \\ |E_{0y}| e^{i\phi_y} \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

ausgedrückt werden. Die Orts- und Zeitabhängigkeit der Welle sind für Polarisationsmessungen nicht relevant. Im Allgemeinen werden die Jones-Vektoren normiert betrachtet. So wird zum Beispiel eine in x-Richtung linear polarisierte Welle durch $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ beschrieben. Mit Hilfe von Jones-Matrizen, die von links an den Jones-Vektor multipliziert werden, kann der Einfluss von optischen Elementen auf die Lichtwelle beschrieben werden. So ist zum Beispiel die Jones-Matrix eines (perfekten) Polarisators in einem Winkel von θ bezüglich der x-Richtung und mit dem Transmissionskoeffizienten p beschrieben durch [30]

$$\mathbf{J}_p(\theta) = p \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \cos \theta \sin \theta \\ \sin \theta \cos \theta & \sin^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Im Weiteren wird $p = 1$ angenommen, da die unvollständige Transmission nur einen konstanten Faktor hinzufügen würde. Die Auslöschung einer Lichtwelle bei Durchtritt durch gekreuzte Polarisatoren kann so beschrieben werden durch $\mathbf{J}_p(0^\circ) \mathbf{J}_p(90^\circ) \vec{E}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$.

Wird nun ein doppelbrechendes Material zwischen die gekreuzten Polarisatoren gebracht, kommt es in Abhängigkeit der Ausrichtung des Materials zu einem Lichtdurchgang. Ein Lichtdurchgang erfolgt, wenn die Polarisation des Lichtes durch das anisotrope Material gedreht wird. Die Jones-Matrix für ein Material, das eine Phasenverzögerung erzeugt und wie eine lineare Verzögerungsplatte wirkt, lautet [32]

$$\mathbf{J}_s(\theta, \eta) = \begin{pmatrix} e^{i\frac{\eta}{2}} \cos^2 \theta + e^{-i\frac{\eta}{2}} \sin^2 \theta & (e^{i\frac{\eta}{2}} - e^{-i\frac{\eta}{2}}) \cos \theta \sin \theta \\ (e^{i\frac{\eta}{2}} - e^{-i\frac{\eta}{2}}) \cos \theta \sin \theta & e^{i\frac{\eta}{2}} \sin^2 \theta + e^{-i\frac{\eta}{2}} \cos^2 \theta \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

dabei ist η die erzeugte Phasenverschiebung und θ der Drehwinkel der optischen Achse aus der x-Richtung heraus. Absorption und Streuung werden in diesem Fall vernachlässigt, da sie Phasenverschiebungen nicht beeinflussen. Die Polarisation und Phase einer Lichtwelle, die ein doppelbrechendes Material zwischen gekreuzten Polarisatoren durchlaufen hat, kann so beschrieben werden durch

$$\vec{E}_d = \mathbf{J}_p(0^\circ) \mathbf{J}_s(\theta, \eta) \mathbf{J}_p(90^\circ) \vec{E}_0 = |E_{0x}| e^{i\phi_x} 2i \sin \frac{\eta}{2} \sin \theta \cos \theta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Das Koordinatensystem wurde dabei so gewählt, dass der erste Polarisator in x- Richtung steht und der zweite, auch Analysator genannt, in y-Richtung. Die Intensität dieser Welle ist dann

$$I_d = |\vec{E}_d|^2 = |E_{0x}|^2 \sin^2 \frac{\eta}{2} \sin^2(2\theta) \quad (2.8)$$

2 Pigmentdispersionen und ausgewählte experimentelle Grundlagen

Die Intensität wird also maximal, wenn sich das doppelbrechende Material in einem Winkel von 45° bezüglich der Polarisatoren befindet. Diese Position wird deshalb verwendet, um die Doppelbrechung eines Materials zu bestimmen.

Ein Material kann aufgrund einer anisotropen Kristallstruktur doppelbrechend sein, wie z.B. Kalkspat, aufgrund der Anordnung von anisometrischen Molekülen einer Flüssigkeit oder aufgrund von anisometrischen kolloidalen Partikeln in einer Dispersion, die eine Vorzugsrichtung aufweisen. In den letzten beiden Fällen spricht man von einem Flüssigkristall, wenn die Vorzugsrichtung der Moleküle bzw. Partikel ohne äußeren Einfluss auftritt. Bei Kolloiden ist die Entstehung der flüssigkristallinen Phase konzentrationsgetrieben [4]. Die hier betrachteten Dispersionen weisen eine anisotrope Phase ab einer Volumenkonzentration von etwa 12 v% auf. Aufgrund der Polydispersität ist der Übergang zur anisotropen Phase mit steigender Konzentration fließend, sodass kein exakter Konzentrationswert für den Übergang bestimmt werden kann. In dieser Arbeit wird hauptsächlich auf den isotropen Zustand der Dispersion eingegangen, in dem eine Doppelbrechung durch äußere Felder induziert wird. In Kolloiden ist die Doppelbrechung ein Maß für die Ordnung der anisometrischen Partikel und proportional zur Konzentration ϕ [33]:

$$\Delta n = \Delta n_s \phi S \quad (2.9)$$

wobei Δn_s die spezifische Doppelbrechung ist, eine Konstante, die von der Geometrie der Partikel abhängt und S der Ordnungsparameter. Die Messung der Doppelbrechung eines Kolloids von anisometrischen Partikeln liefert somit ein Maß für die Ordnung der Partikel.

3 Dynamik der Kolloidpartikel

Die dynamischen Eigenschaften der Kolloidpartikel sind unter anderem entscheidend für die Homogenisierung von Phasenseparationsmustern in elektrischen Feldern, wie auch für die Geschwindigkeit der Ausrichtung in magnetischen Feldern. Deshalb werden in diesem Kapitel die dynamischen Eigenschaften der Kolloidpartikel Novoperm Carmine bei verschiedenen Konzentrationen untersucht. Dafür werden Diffusionskoeffizienten auf zwei verschiedene Arten bestimmt: Die Gradientendiffusion wird mit einem Homogenisierungsexperiment untersucht, während die Brownsche Bewegung der Partikel durch dynamische Lichtstreuung untersucht wird. Ein Teil der Homogenisierungsexperimente ist bereits veröffentlicht worden [34].

3.1 Einführung und Grundlagen

Die Brownsche Bewegung von einzelnen kolloidalen Partikeln in einer Trägerflüssigkeit wird durch die Wechselwirkung der Partikel mit Molekülen der Trägerflüssigkeit bestimmt. Die Wechselwirkungen können unterschieden werden aufgrund der Zeitskala, in der sie auftreten: Bei sehr kurzen Zeiten bestimmen einzelne, zufällige Zusammenstöße mit Molekülen die Partikeldynamik. Die daraus resultierende Kraft auf die Partikel fluktuiert mit Wiederholungszeiten von etwa 10^{-14} s [35]. Wird die Bewegung eines Partikels mit der Geschwindigkeit v auf einer Zeitskala, die wesentlich größer ist als die einzelner Stöße, beobachtet, kann von systematischen Stößen der Partikel mit Trägerflüssigkeitsmoleküle ausgegangen werden. Die systematischen Stöße werden für Partikel, die im Vergleich zu den Molekülen der Trägerflüssigkeit groß sind, durch eine viskose Kraft F_v beschrieben, die proportional zur Geschwindigkeit ist [35]:

$$F_v = -\gamma v \quad (3.1)$$

Die Proportionalitätskonstante γ ist dabei der Reibungskoeffizient, der auch für makroskopische Partikel gilt. Für runde Partikel mit Radius R in einer Flüssigkeit mit Viskosität η ist der Reibungskoeffizient durch die Stokes-Relation gegeben

$$\gamma = 6\pi\eta R \quad (3.2)$$

Für die Betrachtung der Bewegung des Partikels durch Brownsche Bewegung ist die mittlere quadratische Verschiebung $\langle(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))\rangle$ des Partikels von seinem Anfangspunkt aus entscheidend. Die mittlere quadratische Verschiebung des kolloidalen Partikels hängt je nach untersuchter Zeitskala unterschiedlich von der Zeit ab. Auf der oben erwähnten kurzen Zeitskala (bei der auch Stöße der Trägerflüssigkeitsmoleküle untereinander eine Rolle spielen) ist die Bewegung des Partikels ballistisch, und die mittlere quadratische Verschiebung steigt quadratisch mit der Zeit. Auf der Zeitskala von systematischen Stößen, der diffusiven Zeitskala, steigt die mittlere quadratische Verschiebung linear mit der Zeit [35]:

$$\langle(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))(\vec{r}(t) - \vec{r}(0))\rangle = 2d_i Dt \quad (3.3)$$

3 Dynamik der Kolloidpartikel

dabei ist D der Selbstdiffusionskoeffizient und d_i die Dimension, in der sich das Partikel bewegen kann. Der Diffusionskoeffizient ist nach der Einsteinschen Gleichung gegeben durch das Verhältnis aus thermischer Energie und der Stokesschen Reibung:

$$D = \frac{kT}{\gamma} \quad (3.4)$$

Die Größenordnungen der ballistischen (Fokker-Planck) Zeitskala τ_{FP} und diffusiven Zeitskala τ_{D} sind wie folgt [35] einzuordnen:

$$\tau_{\text{T}} \approx 10^{-14} \text{ s} \ll \tau_{\text{FP}} \ll \frac{m}{\gamma} \approx 10^{-9} \text{ s} \ll \tau_{\text{D}} \quad (3.5)$$

dabei ist τ_{T} die Relaxationszeit der Trägerflüssigkeit und m die Masse des Partikels. Für die meisten Experimente an Kolloiden ist es aufgrund der sehr kurzen Zeiten τ_{T} ausreichend, den ballistischen Zeitbereich zu vernachlässigen und eine Diffusion nach Gleichung 3.3 anzunehmen, da die Abtastzeiten in Experimenten im allgemeinen größer sind als der Zeitpunkt τ_{D} , ab dem die Bewegung als diffusiv angesehen werden kann.

Der Selbstdiffusionskoeffizient (Gleichung 3.4), der die Bewegung einzelner Partikel im diffusiven Zeitbereich beschreibt, hängt von der Form der Partikel ab. Für runde Partikel gilt Gleichung 3.2, für anisometrische Partikel ist der Reibungskoeffizient komplizierter. Zylinderförmige Partikel besitzen abhängig von ihrer Bewegungsrichtung (z.B. parallel oder senkrecht zur Längsachse) unterschiedliche Diffusionskoeffizienten. Die Diffusionskoeffizienten von Zylindern mit Länge l und Durchmesser d parallel und senkrecht zur Längsachse sind gegeben durch [36]

$$D_{\parallel} = \frac{kT}{2\pi\eta l} \left(\ln \frac{l}{d} + \gamma_{\parallel} \right) \quad (3.6)$$

$$D_{\perp} = \frac{kT}{4\pi\eta l} \left(\ln \frac{l}{d} + \gamma_{\perp} \right) \quad (3.7)$$

und der resultierende Diffusionskoeffizient $\bar{D}$ bei zufälliger Orientierung der Partikel [36]

$$\bar{D} = \frac{kT}{3\pi\eta l} \left(\ln \frac{l}{d} + \gamma_0 \right) \quad (3.8)$$

Zusätzlich gibt es bei anisometrischen Partikeln noch die Rotationsdiffusionskonstante, die die Rotationsbewegung senkrecht zur (Rotations-) Symmetrieachse beschreibt:

$$D_r = \frac{3kT}{\pi\eta l^3} \left(\ln \frac{l}{d} + \delta_{\perp} \right) \quad (3.9)$$

Die Korrekturterme $\gamma_{\parallel}$, $\gamma_{\perp}$, γ und $\delta_{\perp}$ hängen vom Seitenverhältnis $p = \frac{l}{d}$ der Zylinder ab. Für eher kurze Zylinder mit Seitenverhältnis $2 < p < 30$ lauten sie [36]

$$\gamma_{\parallel} = -0,207 + \frac{0,980}{p} - \frac{0,133}{p^2} \quad (3.10)$$

$$\gamma_{\perp} = 0,839 + \frac{0,185}{p} + \frac{0,233}{p^2} \quad (3.11)$$

$$\gamma_0 = 0,312 + \frac{0,565}{p} - \frac{0,100}{p^2} \quad (3.12)$$

$$\delta_{\perp} = -0,662 + \frac{0,917}{p} - \frac{0,050}{p^2} \quad (3.13)$$

Die bisher betrachteten Selbstdiffusionskoeffizienten beschreiben die Bewegung einzelner Partikel in der Trägerflüssigkeit aufgrund ihrer Brownschen Bewegung. Betrachtet man dagegen Kolloide mit einem Konzentrationsgradienten, kommt es zu einer kollektiven Bewegung der Partikel entlang des Konzentrationsgradienten. Zur Beschreibung dieser Diffusion wird dann die orts- und zeitabhängige Konzentration $c(r, t)$ betrachtet. Der Ausgleich der inhomogenen Konzentration verläuft nach der Diffusionsgleichung (zweites Ficksches Gesetz):

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} = D_{\nabla} \nabla^2 c(r, t) , \quad (3.14)$$

Bei Vernachlässigung von Wechselwirkungen (bei sehr kleinen Konzentrationen) ist der Diffusionskoeffizient D_{∇} der gleiche wie bei der Selbstdiffusion. Mit zunehmender Konzentration können Wechselwirkungen der Partikel untereinander nicht mehr vernachlässigt werden. Die Wechselwirkungen bewirken eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Für eine Näherung kann der Diffusionskoeffizient in eine Taylorreihe der Partikelkonzentration φ im Kolloid entwickelt werden und lautet für die Selbstdiffusion bis zur zweiten Ordnung [35]:

$$D_s = D_0(1 - 1,83\varphi + 0,910\varphi^2) \quad (3.15)$$

Dabei ist D_0 der Diffusionskoeffizient bei Vernachlässigung von Wechselwirkungen. Bei der konzentrationsgetriebenen Diffusion unter Berücksichtigung von Wechselwirkungen unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient von der der Selbstdiffusion. Er lautet bis zur zweiten Ordnung:

$$D_{\nabla} = D_0(1 + 1,45\varphi - 14,8\varphi^2) \quad (3.16)$$

Die Dynamik von Partikeln in einer Trägerflüssigkeit hängt also ab von der

- Viskosität der Trägerflüssigkeit
- Größe der Partikel (eventuell Aggregation)
- Form der Partikel
- Konzentration der Partikel

Bei bekannter Trägerflüssigkeit und Konzentration der Partikel können durch die Untersuchung der Dynamik der Partikel Rückschlüsse auf die Größe und Form der Partikel und eventuelle Aggregate gezogen werden. Dies ist sowohl für die hier vorgestellten Experimente als auch für mögliche Anwendungen der Pigmentpartikel wichtig. Um dynamische Eigenschaften von Partikeln oder Molekülen zu messen, sind Lichtstreuungsexperimente eine genaue und gut erforschte Methode. Sie basiert auf Experimenten von Lord Rayleigh in 1871 [37], der die Streuung von Licht an Gasmolekülen untersuchte. Bis heute ist die Lichtstreuung eine wichtige Methode, um Flüssigkeiten zu untersuchen und zu charakterisieren. Anwendungsbereiche sind Makromoleküle (z.B. in einer Ultrazentrifuge), Polymerlösungen (z.B. [38]) und auch die Untersuchung von Kolloiden. Es können verschiedene Methoden angewendet werden, entweder werden Intensitätsfluktuationen des gestreuten Lichtes untersucht, wie z.B. in [39], oder Frequenzänderungen durch den Dopplereffekt [38]. Mit Hilfe von schnellen Korrelationssystemen bietet vor allem die dynamische Lichtstreuung eine nützliche Methode nicht nur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, sondern auch zur Untersuchung von Phasenübergängen in komplexen Fluiden [40, 41] und zur Wechselwirkung von Makromolekülen [42, 43]. Die dynamische Lichtstreuung wird hier verwendet, um die Brownsche Bewegung der Pigmentpartikel

3 Dynamik der Kolloidpartikel

zu untersuchen.

Für die Untersuchung der Gradientendiffusion wurden Experimente durchgeführt, bei denen ein anfänglicher Konzentrationsunterschied durch Diffusion in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt.

3.2 Homogenisierungsexperimente

3.2.1 Experiment

Für die Untersuchung der kollektiven Dynamik (Gradientendiffusion) werden Dispersionen verschiedener Konzentrationen von Novoperm Carmine in Glaszellen vom Typ 1 mit einer Dicke von $5\text{ }\mu\text{m}$ gefüllt. Der Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

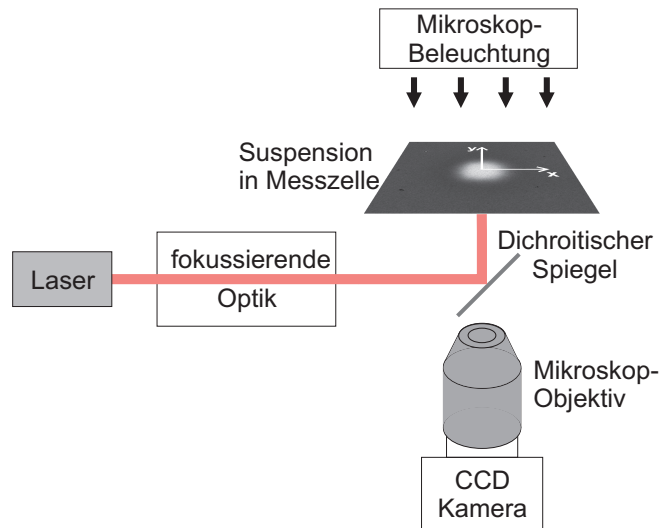


Abbildung 3.1: Skizze des Aufbaus zur Erzeugung einer inhomogenen Konzentrationsverteilung und Beobachtung der Homogenisierung

Mit einem fokussierten Laserstrahl (Leistung 2 W , $\lambda = 1064\text{ nm}$) wird eine Region mit einer niedrigen Konzentration an Partikeln erzeugt. Dies geschieht aufgrund der Thermodiffusion beim Erhitzen des bestrahlten Flüssigkeitsvolumens [34]. Der Laser wird dann ausgeschaltet, und die Dynamik des Homogenisierungsvorgangs der Konzentration $c(\vec{r}, t)$ wird mit Hilfe einer CCD Kamera beobachtet. Dafür wird die Zelle mit sichtbarem Licht bestrahlt und der Wert $d(\vec{r}, t)$, proportional zur Extinktion, dabei ist $d = \ln(I/I_0)$, mit $I = I(x, y)$ der (durch die Zelle) durchgelassenen Intensität und I_0 der transmittierten Intensität ohne Zelle. Die Region mit niedriger Konzentration ist über die gesamte Zelldicke gleich, sie hängt nur von den x - und y -Koordinaten, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes ab.

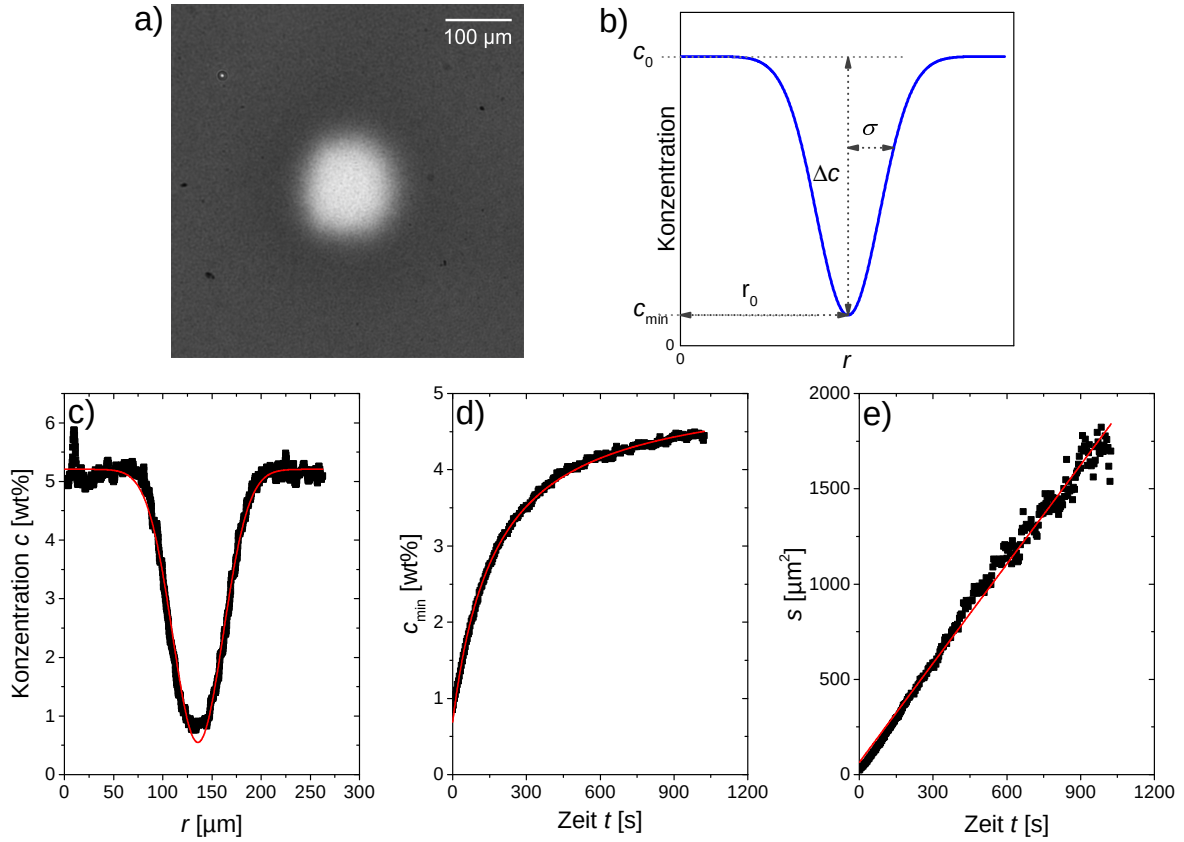


Abbildung 3.2: Schema zur Untersuchung der Gradientendiffusion durch Homogenisierungsexperimente, a) durch Laser erzeugte Anfangsverteilung (niedrige Konzentration im hellen Bereich des Bildes) b) Skizze mit den Anfangswerten des Konzentrationsprofils, c) Konzentrationsprofil am Anfang eines Experimentes, d) minimale Konzentration in Abhängigkeit der Zeit, e) spezifische Fläche s (Gleichung 3.22) in Abhängigkeit der Zeit, a) und c) modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May, Ralf Stannarius, Susanne Klein, and Alexey Eremin. *Langmuir*, 30(24):7070–7076, 2014. Copyright 2014 American Chemical Society.

Da der Laserstrahl eine Gauß'sche Form hat, ist das Profil der Anfangskonzentration auch annähernd gaußförmig (siehe Abbildung 3.2a,c),

$$c(r, t = 0) = c_0 \left[1 - \frac{\Delta c}{c_0} \exp \left\{ -\frac{r^2}{2\sigma^2} \right\} \right], \quad (3.17)$$

dabei ist $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ der radiale Abstand zur Zylindersymmetrieachse der beleuchteten Region und σ die Breite (Standardabweichung) der Region. Weiterhin ist c_0 die Konzentration der Partikel in der Dispersion, $\Delta c = c_0 - c_{\min}(t = 0)$ und $c_{\min}(t = 0)$ ist die Anfangskonzentration in der Mittellinie des beleuchteten Volumens (siehe Abbildung 3.2b). Die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung (siehe Gleichung 3.14) ist gegeben durch

$$c(r, t) = \int dx' \int dy' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) c(\mathbf{r}', t = 0), \quad (3.18)$$

3 Dynamik der Kolloidpartikel

wobei

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{4Dt}\right), \quad (3.19)$$

die Fundamentallösung der Diffusionsgleichung in zwei Dimensionen ist. Die Berechnung der Gauß-Integrale aus Gleichung 3.18 führt zu

$$c(\mathbf{r}, t) = c_0 \left[1 - \frac{\Delta c}{c_0} \frac{2\sigma^2}{2\sigma^2 + 4Dt} \exp\left\{-\frac{r^2}{2\sigma^2 + 4Dt}\right\} \right]. \quad (3.20)$$

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten genügt es, die Konzentration $c_{\min}(t)$ auf der Mittellinie ($r = 0$) des beleuchteten Volumens zu betrachten. Diese ist gegeben durch

$$c_{\min}(t) = c_0 + [c_{\min}(t=0) - c_0] \frac{2\sigma^2}{2\sigma^2 + 4Dt}. \quad (3.21)$$

Um den Diffusionskoeffizienten durch eine einfache lineare Anpassung zu bestimmen, wird diese Gleichung umgeformt zur spezifischen Fläche $s(t)$ mit

$$s(t) \equiv \frac{\sigma^2}{2} \left[\frac{\Delta c}{c_{\min}(t) - c_0} - 1 \right] = Dt, \quad (3.22)$$

Dies zeigt, dass eine Darstellung von $s(t)$ über der Zeit linear ist, wobei die Steigung den Diffusionskoeffizienten angibt. Abweichungen von der linearen Form können so durch die Nichtlinearität von $s(t)$ erklärt werden.

3.2.2 Ergebnisse

In Abb. 3.3a ist die Abhängigkeit $s(t)$ (Gleichung 3.22) bei verschiedenen Partikelkonzentrationen c_0 gezeigt. Alle gezeigten Kurven sind Mittelwerte über zwei oder mehr verschiedene Messungen bei gleichen experimentellen Bedingungen. Für Konzentrationen $c < 25$ wt% ergibt die spezifische Fläche über der Zeit, wie aufgrund von Gleichung 3.22 erwartet, eine Gerade. Bei $c = 25$ wt% allerdings können Abweichungen von der linearen Abhängigkeit beobachtet werden. Da der Diffusionskoeffizient bei hohen Konzentrationen empfindlich von der Umgebungskonzentration abhängt, ändert sich der Diffusionskoeffizient möglicherweise während der Homogenisierung. Ein zusätzlicher Grund für die Änderung der Dynamik während der Homogenisierung ist die Ausrichtung der Partikel, die eine Steigerung des effektiven Diffusionskoeffizienten bewirken. Der konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizient ist nicht mit der Diffusionsgleichung (3.14) vereinbar. Anwendung findet die Gleichung für diese hohe Konzentration nur im späten Stadium der Homogenisierung, in dem die Konzentrationsunterschiede zur Umgebungskonzentration c_0 klein sind.

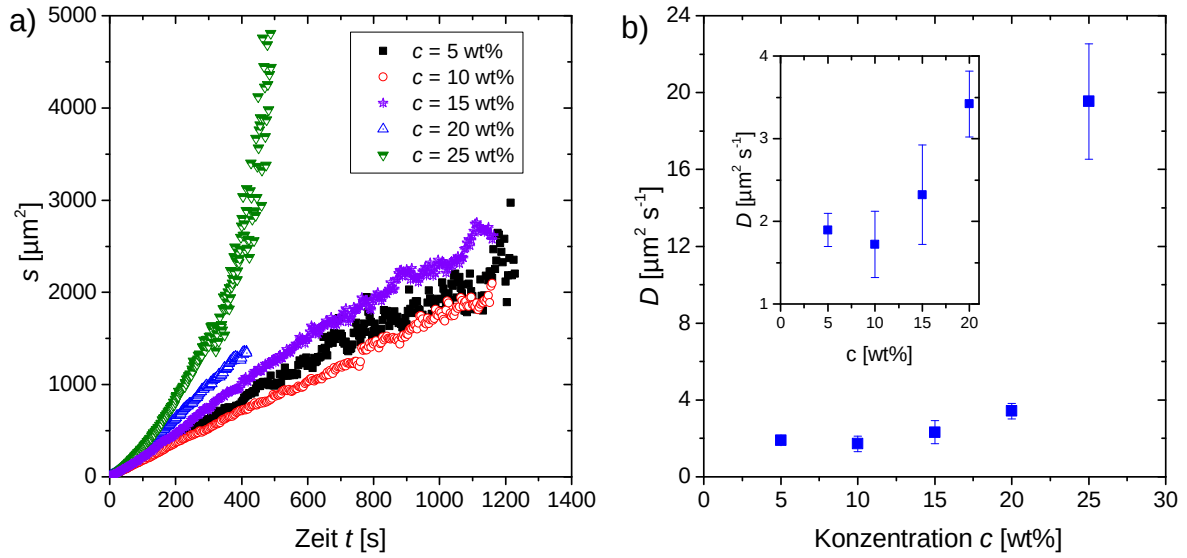


Abbildung 3.3: a) Spezifische Fläche s in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Konzentrationen der Dispersion, b) aus der Zeitabhängigkeit von s bestimmter Diffusionskoeffizient, der Bildeinsatz zeigt den Konzentrationsbereich bis 20 wt% vergrößert

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten der hier betrachteten Gradientendiffusion sind in Abb. 3.3b zu sehen. Der bei der Konzentration $c = 25 \text{ wt\%}$ ermittelte Diffusionskoeffizient wurde aus oben genannten Gründen aus dem letzten Teil der Kurve $s(t)$ bestimmt, also bei langen Zeiten. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die kollektive Diffusion mit steigender Konzentration im Konzentrationsbereich 5 - 25 wt% ansteigt, siehe Abb. 3.3b. Dies ist ein überraschender Effekt, da mit steigender Konzentration die Viskosität der Dispersion ansteigt, was wiederum zu einer langsameren Diffusion führen würde. Es gibt zwei mögliche Mechanismen, die zu einer mit der Konzentration ansteigenden Diffusionsgeschwindigkeit führen würden: Wechselwirkungen (hydrodynamische oder weitreichende) oder Auswirkungen durch die Verwendung von stäbchenförmigen Partikel. Der Einfluss von Wechselwirkungen auf die Diffusion von Kolloiden wurde bereits von Anderson et al. [44, 45, 46] gezeigt. Die Autoren fanden einen Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration des Kolloids, abhängig von der ionischen Stärke. Der andere mögliche Effekt ist die Ausrichtung der Partikel in Bewegungsrichtung. In thermotropen Flüssigkristallen wurde bereits gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient entlang des Direktors einer nematischen Phase größer ist als senkrecht zum Direktor, z.B. in [47].

3.3 Dynamische Lichtstreuung

3.3.1 Experiment

Bei dynamischen Lichtstreuungsexperimenten werden Intensitätsfluktuationen von Licht, das an kolloidalen Partikeln gestreut wurde, bestimmt. Je schneller sich dabei die gemessene Intensität und damit auch die Korrelation ändert, desto schneller ist die zu messende Brownsche Bewegung der Partikel. Im Grenzbereich von unendlicher Verdünnung kann so die Selbstdiffu-

3 Dynamik der Kolloidpartikel

sion der Partikel untersucht werden. Für die Messung wird ein monochromatischer Lichtstrahl (Laser) durch die Probe gestrahlt und die Intensität des gestreuten Lichtes wird in verschiedenen Winkeln gemessen. Von der so gewonnenen Lichtintensität in Abhängigkeit der Zeit wird die Autokorrelationsfunktion der Intensität bestimmt. Ein Beispiel für die Intensitätsfluktuationen ist in Abb. 3.4 gezeigt.

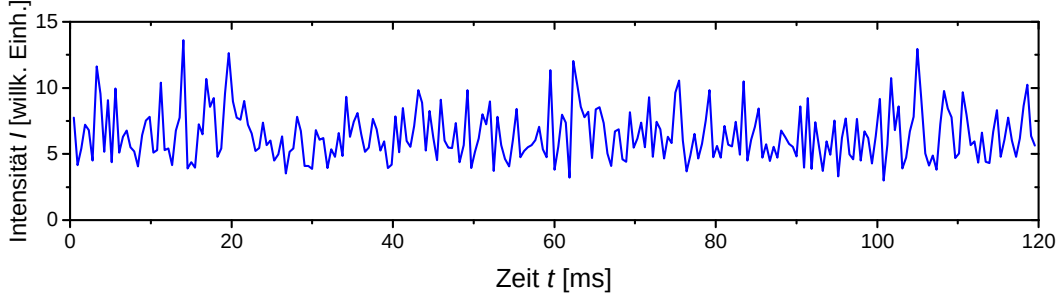


Abbildung 3.4: Beispielhafter Intensitätsverlauf während einer DLS Messung

Für die Autokorrelationsfunktion wird das Intensitätssignal mit sich selbst zu einem späteren Zeitpunkt multipliziert und über die gesamte Messzeit t gemittelt und normiert [48, 49]:

$$g_2(q, \tau) = \frac{1}{\langle I \rangle_t^2} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t) I(t + \tau) dt = \frac{\langle I(t) I(t + \tau) \rangle_t}{\langle I \rangle_t^2} \quad (3.23)$$

Der Parameter q ist der Betrag des Streuvektors, der durch den Streuwinkel θ gegeben ist. Für die Streuung an einem runden Gefäß ist der Betrag des Streuvektors (Streuwellenzahl)

$$q = \frac{4\pi n_r}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.24)$$

und für eine flache Zelle

$$q = \frac{4\pi n_r}{\lambda} \sin\left(\frac{1}{2} \arcsin\left(\frac{\sin \theta}{n_r}\right)\right) \quad (3.25)$$

dabei ist n_r der Brechungsindex der Trägerflüssigkeit ($n_r = 1,421$ für Dodekan) und λ die Wellenlänge des verwendeten Lichtes. Der Streuwinkel ist der Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl. Unter idealen experimentellen Bedingungen sinkt die normierte Intensitätskorrelationsfunktion vom Wert 2 bei $\tau = 0$ zu dem Wert 1 bei $t \rightarrow \infty$. Die Korrelationsfunktion ist direkt mit der Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes E der Lichtwelle verknüpft, die die Dichtefluktuationen in dem untersuchten Kolloid beschreibt. Sie lautet

$$g_1(q, \tau) = \frac{\langle E(t) E(t + \tau) \rangle_t}{\langle I \rangle_t} \quad (3.26)$$

Der Zusammenhang zwischen ihnen ist die Siegert-Relation [50]:

$$g_2(q, \tau) = 1 + |g_1(q, \tau)|^2 \quad (3.27)$$

Bei der homodynen Messmethode wird nur das gestreute Licht gemessen und korreliert und es wird die Intensitätskorrelationsfunktion (Gleichung 3.23) gemessen. Bei der heterodynen Methode wird Licht des einfallenden Strahls mit dem gestreuten Licht gemischt. In diesem

Fall misst der Detektor die Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes (Gleichung 3.26) [48]. In dieser Arbeit werden nur Experimente vorgestellt, die nach der homodynen Methode durchgeführt wurden.

In Abb. 3.5 ist der schematische Aufbau eines Lichtstreuexperimentes mit der homodynen Methode zu sehen. Die beiden Polarisatoren (vor und hinter der Probe) werden je nach Anwendung parallel (VV) oder senkrecht (VH) zueinander ausgerichtet.

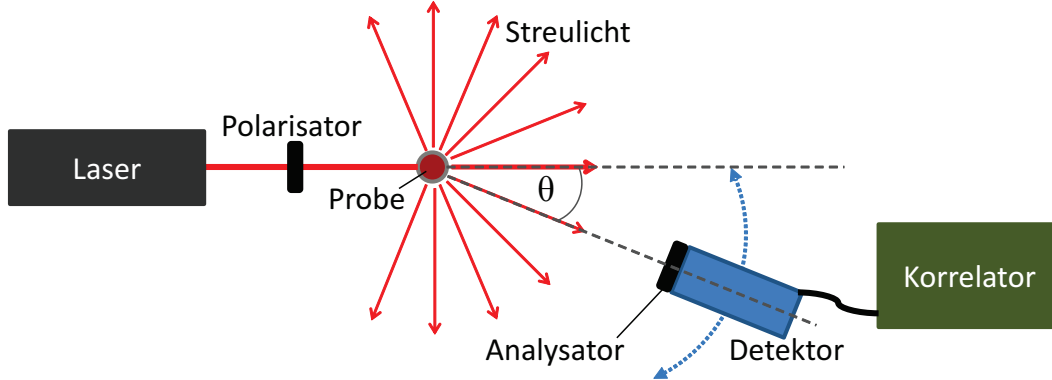


Abbildung 3.5: Schema eines Aufbaus zur Messung der dynamischen Lichtstreuung

In der Parallelstellung der beiden Polarisatoren zueinander kann in erster Linie die Translationsdiffusionskonstante bestimmt werden, während in senkrechter Stellung die Rotationsdiffusion von anisometrischen Partikeln untersucht werden kann. Zusätzlich kann bei der VH Geometrie die Translationsdiffusion untersucht werden, wenn die Konzentration des Kolloids (und damit die gemessene Intensität) hinreichend groß ist.

Den einfachsten Fall bilden runde monodisperse Partikel in einer Dispersion mit kleiner Konzentration, sodass weder Wechselwirkungen der Partikel noch Mehrfachstreuung eine Rolle spielen. Hier entspricht die Korrelationsfunktion aus den DLS Experimenten einem einfachen exponentiellen Abfall [50]:

$$f_1(t) = A \cdot \exp(-\Gamma t) \quad (3.28)$$

Bei VV Messungen in einem homodynen Aufbau hängt die Relaxationsrate Γ_{VV} von dem Wellenvektor in der Form [50]

$$\Gamma_{VV} = 2D_t q^2 \quad (3.29)$$

ab. Diese Gleichung ist auch noch für Partikel mit kleiner Anisotropie, wie die der hier untersuchten Partikel, näherungsweise gültig. Um die Rotationsdiffusion in VH Experimenten zu untersuchen, muss die Anisotropie hingegen berücksichtigt werden, da die Rotation nur bei anisometrischen Partikeln gemessen werden kann. In diesem Fall sieht die Relaxation Γ_{VH} wie folgt aus [50]:

$$\Gamma_{VH} = 2D_t q^2 + 12D_r \quad (3.30)$$

Polydispersität der Partikel führt zu Abweichungen von der quadratischen Abhängigkeit von q , da der Diffusionskoeffizient von der Größe der Partikel abhängt. Es gibt verschiedene Methoden, die Polydispersität bei der Auswertung der Korrelationsfunktionen zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit ist die Kumulantmethode [51], bei der der Exponent aus Gleichung 3.28 in

3 Dynamik der Kolloidpartikel

eine Taylorreihe der Zeit t entwickelt wird:

$$f_2(t) = A \cdot \exp(-\bar{\Gamma}t + \Gamma_2 t^2 + \dots) \quad (3.31)$$

Der erste Koeffizient $\bar{\Gamma}$ ist die mittlere Abklingrate, die den mittleren Diffusionskoeffizienten beschreibt ($\bar{D} = \frac{\Gamma}{q^2}$), während der zweite (Γ_2) die Verteilung der Relaxationsraten beschreibt. In den meisten Fällen, bei denen die Polydispersität nicht zu groß ist, reicht es, die Exponenten nur bis zum zweiten Term zu entwickeln. Für die Kumulantmethode ist das Zeitintervall, in dem die Korrelationsfunktion betrachtet wird, von großer Bedeutung [52]. Insbesondere beeinflussen Wechselwirkungen der Partikel, z.B. bei hohen Konzentrationen, das Ergebnis. Deshalb sollte die Auswertung vor allem bei hohen Konzentrationen auf einen Bereich beschränkt werden, in dem die Korrelationsfunktion nicht durch Wechselwirkungen der Partikel beeinflusst wird. Die charakteristische Zeit dafür kann man abschätzen durch die Zeit, die ein Partikel benötigt, um die Strecke seiner eigenen Größe a zu diffundieren [53]:

$$t_a = \frac{a^2}{D} \quad (3.32)$$

Eine andere Methode zur Berücksichtigung der Polydispersität ist die Bestimmung der Verteilungsfunktion der Relaxationsrate, die aus der Partikelverteilung resultiert. Dies kann durch die Berechnung der inversen Laplace-Transformation der Korrelationsfunktion erreicht werden, da im Fall von Polydispersität der Zusammenhang zwischen Intensität und Relaxationsrate einer Aufsummierung der einzelnen Partikelgrößenanteile entspricht:

$$|I(q, t)| = B \cdot \sum_j g_j \exp(-\Gamma_j t) \quad (3.33)$$

dabei ist B eine Konstante und g_j ist die Verteilungsfunktion der Partikelgrößen, bei der jeder Partikel j eine zugehörige Relaxationsrate Γ_j hat. Die Berechnung der inversen Laplace Transformation von Gleichung 3.33 um die Verteilungsfunktion der Relaxationsrate zu bestimmen kann mittels Regularisierungsverfahren z.B. mit dem Programm CONTIN [54] oder der Realisierung in Matlab „rilt.m“¹ erfolgen.

DLS-Experimente wurden in VV und VH Geometrie durchgeführt. Dafür wurden drei verschiedene Aufbauten verwendet, von denen zwei sich im Wesentlichen durch einen unterschiedlichen Korrelator und eine andere Wellenlänge des Lasers unterscheiden. Das Schema ist für alle drei Aufbauten das gleiche (Abb. 3.5): ein Laser wird als Lichtquelle verwendet und ein Polarisator/Analysator Paar wird verwendet. Der Laserstrahl geht durch den Polarisator, wird anschließend an der Probe gestreut, und das im Messwinkel θ gestreute Licht tritt durch einen Analysator. Nach diesem wird das gestreute Licht mit einem Photovervielfacher verstärkt und die Lichtintensität korreliert. Um in verschiedenen Streuwinkeln messen zu können, sind der Analysator, der Photovervielfacher und der Korrelator auf einem Goniometer platziert. Eine besondere Eigenschaft der Aufbauten 1 und 2 ist ein Toluol-Bad, in das die Probe eingelassen wird, um Streuung an der Luft/Glas Grenzfläche zu vermeiden. Die Wellenlänge des Lasers in Aufbau 1 und 3 beträgt 632 nm, die in Aufbau 2 ist 647 nm. Aufbau 1 und 2 wurden für die kleinen Konzentrationen verwendet ($< 0,5$ wt%), wobei ersterer für VV Messungen und der zweite für VH Messungen verwendet wurden. In diesen Aufbauten wurde die Dispersion in Glasküvetten verwendet und die Streuwinkel zwischen 30° und 150° variiert. Für Konzentrationen von 0,5 wt% und höher wurde Aufbau 3 sowohl für VV- als auch für VH-Messungen

¹<https://de.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/6523-rilt>, 12.9.2016

verwendet. In diesem Fall wurden statt der Küvetten planare Messzellen mit Dicken zwischen $10\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet, um den Einfluss der Mehrfachstreuung zu verringern. Wegen der flachen Geometrie der Zelle wurden in diesem Fall kleinere Streuwinkel (5° - 60°) untersucht.

3.3.2 Ergebnisse

Beispiele für gemessene Korrelationsfunktionen sind in Abb. 3.6a und 3.6b für die Konzentration $c = 0,1\text{ wt}\%$ zu sehen. Zusätzlich ist in den Abbildungen die Anpassung mit einem einfachen exponentiellen Abfall (Gleichung 3.28) dargestellt. Diese Fits beschreiben die experimentellen Daten nur unzureichend, insbesondere bei VH Messungen und kleinen Winkeln kommt es zu Abweichungen. Der Grund dafür liegt in der ausgeprägten Polydispersität und der Wechselwirkung der Partikel. Um die Polydispersität zu berücksichtigen und vertrauenswürdige Ergebnisse zu bekommen, wurden sowohl die CONTIN Methode als auch die Kumulantmethode für die Auswertung angewendet. Für die CONTIN-Methode wurde die gesamte Korrelationsfunktion (alle Zeiten) zur Auswertung verwendet. Dafür ist die Wahl einer geeigneten Regularisierungsparameter nötig, der die Glattheit der zu berechnenden Verteilungsfunktion bestimmt. Die Verteilungsfunktion wurde mit einem Regularisierungsparameter $\alpha = 1$ bestimmt. Diese Wahl ist ein Kompromiss aus einer guten Peak-Auflösung der Verteilungsfunktion und einer ausreichenden Glattheit. Einige typische Beispiele von Verteilungsfunktionen sind in Abb. 3.7a und 3.7b zu sehen. Für die Darstellung wurden die Werte der Verteilungsfunktion mit einem Faktor multipliziert, sodass sie an ihrem Maximum, also der wahrscheinlichsten Relaxationsrate, den Wert 1 haben.

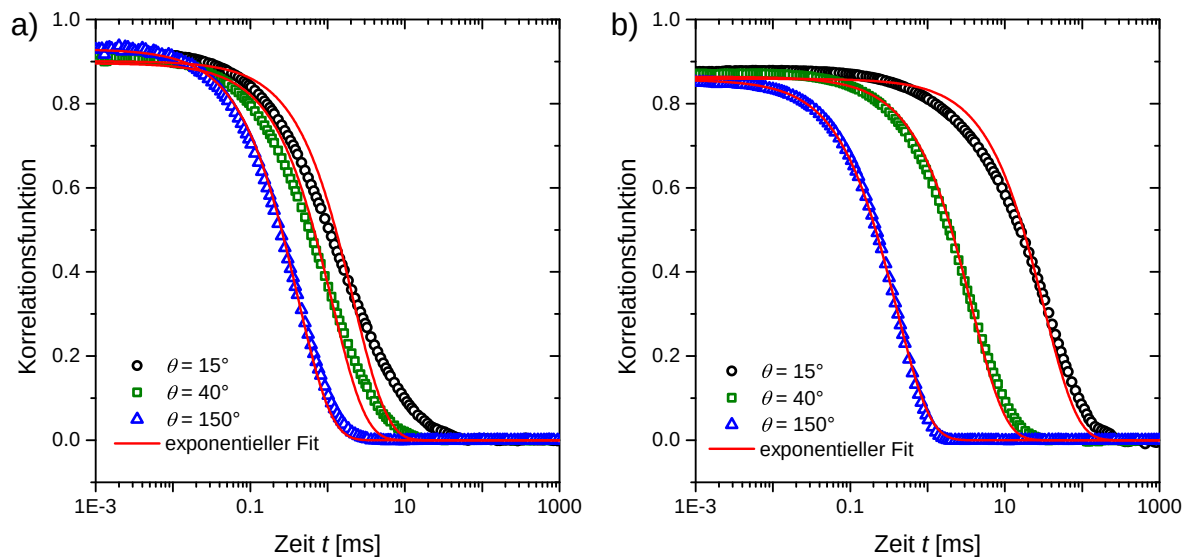


Abbildung 3.6: Beispiele von Korrelationsfunktionen bei der Konzentration $c = 0.1\text{ wt}\%$ mit einfachem exponentiellen Fit (Gleichung 3.28), a) VH und b) VV

3 Dynamik der Kolloidpartikel

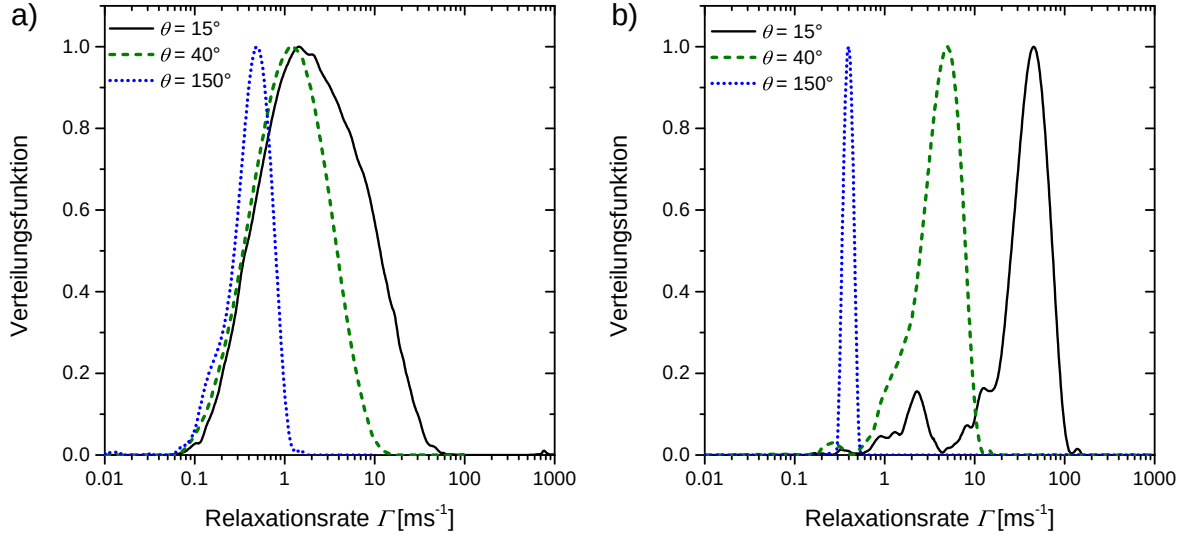


Abbildung 3.7: Beispiele von Verteilungsfunktionen aus der CONTIN Auswertung bei der Konzentration $c = 0.1 \text{ wt}\%$, a) VH und b) VV

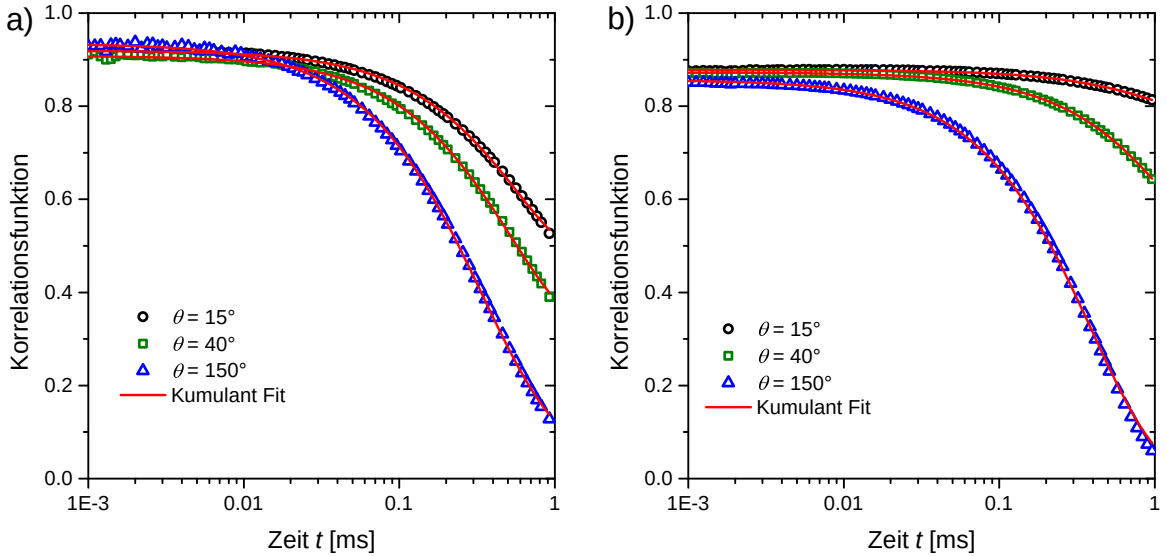


Abbildung 3.8: Beispiele der Kumulant-Fitfunktionen bei der Konzentration $c = 0.1 \text{ wt}\%$, a) VH und b) VV

Bei der Kumulantmethode werden nur kurze Zeiten der Korrelationsfunktion in Betracht gezogen, um den Einfluss von Wechselwirkungen zu minimieren. Aus Gleichung 3.32 ergibt sich als Abschätzung für die Zeit, zur der der Einfluss von Wechselwirkungen auf die Partikeldynamik bedeutungsvoll wird, ein Wert von $\sim 1 \text{ ms}$. Entsprechend werden für die Kumulantanalyse die Korrelationsfunktionen nur bis zu diesem Zeitpunkt betrachtet und dieser Teil mit dem Ausdruck aus Gleichung 3.31 angepasst. Einige Beispiele der Kumulant-Fits sind in Abb. 3.8a und 3.8b zu sehen.

3.3 Dynamische Lichtstreuung

Mit Hilfe der Relaxationsraten, die durch beide Methoden bei verschiedenen Winkeln bestimmt werden, kann der Zusammenhang (hier Dispersionsrelation genannt) zwischen Γ und der Streuwellenzahl ermittelt werden. In den Abbildungen 3.9 und 3.10 sind die VH- und VV-Dispersionsrelationen von niedrig und hoch konzentrierten Dispersionsproben dargestellt. Wie erwartet ist die Relaxationsrate proportional zum Quadrat der Wellenzahl (Gleichungen 3.29 und 3.30). Dabei zeigt die VH-Dispersionsrelation im Gegensatz zur VV-Dispersion einen Offset, der ebenfalls aufgrund der Theorie zu erwarten ist. Die relativ starke Streuung der Relaxationsrate liegt in der Ungenauigkeit der CONTIN Routine begründet, da die so bestimmte Verteilungsfunktion sehr empfindlich gegenüber kleinen Störungen in der Korrelationsfunktion ist. Zusätzlich beeinflusst die Wahl des Wertebereichs, in dem die Verteilungsfunktion bestimmt wird, und die Wahl der Regularisierungsparameters das Ergebnis leicht. Die Dispersionsrelation aus der Kumulantanalyse ähnelt für kleine Konzentrationen ($c < 0,1$ wt%) sehr den CONTIN-Ergebnissen (siehe Abb. 3.11a und 3.12a). Bei hohen Konzentrationen zeigt die VV-Dispersionsrelation allerdings einen Offset von etwa 100 s^{-1} . Eine mögliche Erklärung dafür ist Mehrfachstreuung, die einen Einfluss auf die Korrelationsfunktion hat.

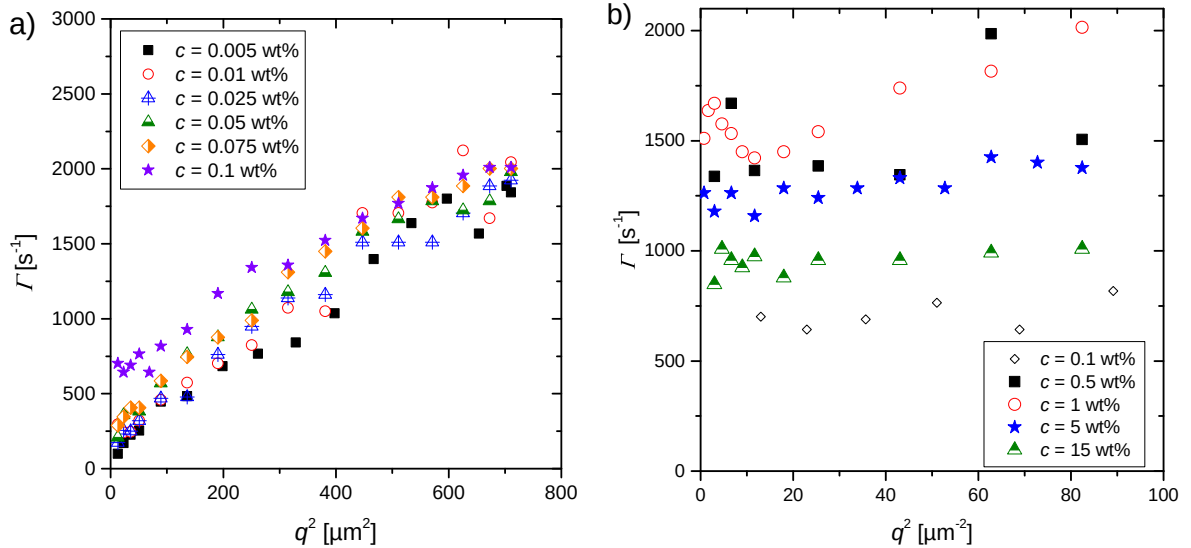


Abbildung 3.9: VH-Dispersionsrelationen aus der CONTIN-Auswertung, a) niedrige und b) hohe Konzentrationen

3 Dynamik der Kolloidpartikel

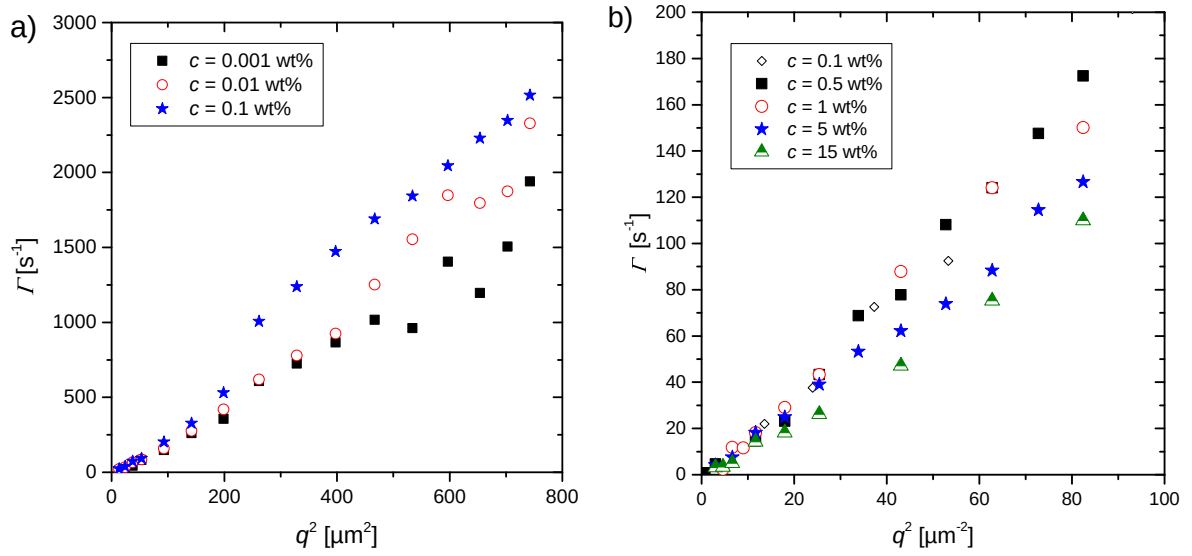


Abbildung 3.10: VV-Dispersionsrelationen aus der CONTIN Auswertung, a) niedrige und b) hohe Konzentrationen

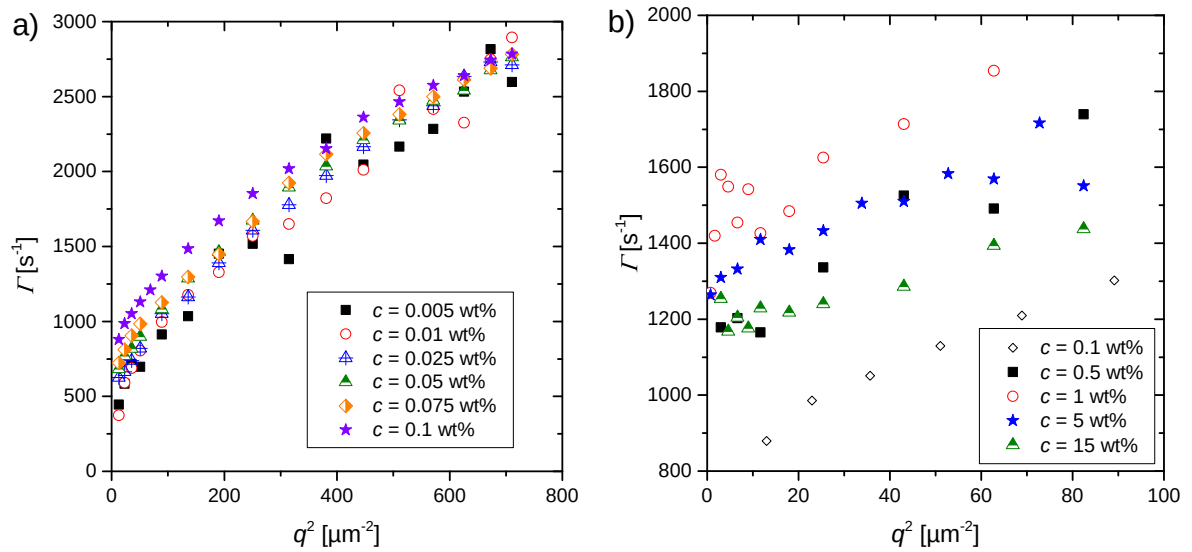


Abbildung 3.11: VH-Dispersionsrelationen aus der Kumulant-Auswertung, a) niedrige und b) hohe Konzentrationen

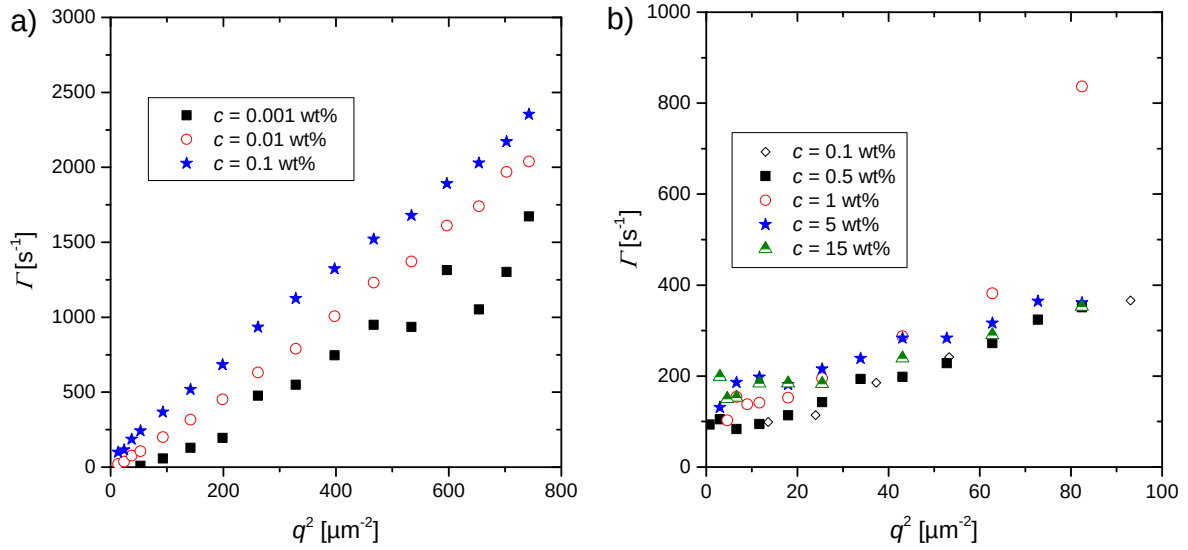


Abbildung 3.12: VV-Dispersionsrelationen aus der Kumulant-Auswertung, a) niedrige und b) hohe Konzentrationen

Mit Hilfe der Dispersionsrelationen werden die Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten bestimmt. Der Translationsdiffusionskoeffizient wird aus der Steigung der VV-Dispersionsrelation bestimmt, während die Rotationsdiffusionskonstante aus dem Offset der VH-Dispersionsrelation bestimmt wird. Die Abbildungen 3.13a und 3.13b zeigen die Diffusionskoeffizienten, wobei die durch die CONTIN-Methode bestimmten Werte als schwarze Quadrate markiert sind und die Ergebnisse der Kumulantanalyse als rote Punkte. Die Fehler wurden als Summe aus dem Standardfehler der Steigung und einem systematischen Fehler berechnet. Für die CONTIN-Analyse wurde der systematische Fehler zu $0,05 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ näherungsweise bestimmt, indem die maximale Abweichung der aus dem Maximum der Verteilungsfunktion bestimmten Relaxationsrate aufgrund der diskreten Verteilungsfunktion ermittelt wurde. Der systematische Fehler der Kumulantanalyse von $0,003 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ wurde mit Hilfe des maximalen Fehlers der durch den Fit bestimmen Relaxationsraten abgeschätzt.

Der Einfluss der Konzentration auf die Translationsdiffusion ist relativ klein, wenn man den großen Messfehler der Messung bei hohen Konzentrationen beachtet. Der Translationsdiffusionskoeffizient steigt bei kleinen Konzentrationen leicht mit der Konzentration an, erreicht bei etwa 0,5 wt% ein Maximum und sinkt bei hohen Konzentrationen wieder. Die Rotationsdiffusionskoeffizienten zeigen ein ähnliches Verhalten, allerdings führt hier ein Anstieg der Konzentration um den Faktor 100 zu einem Anstieg der Rotationsdiffusionskoeffizienten um den Faktor 3 bis 10 (abhängig von der Auswertungsmethode). Die Diffusionskoeffizienten zeigen bei beiden Methoden den gleichen Verlauf, allerdings ist der Unterschied der Zahlenwerte größer als der Fehlerbereich der Messwerte.

3 Dynamik der Kolloidpartikel

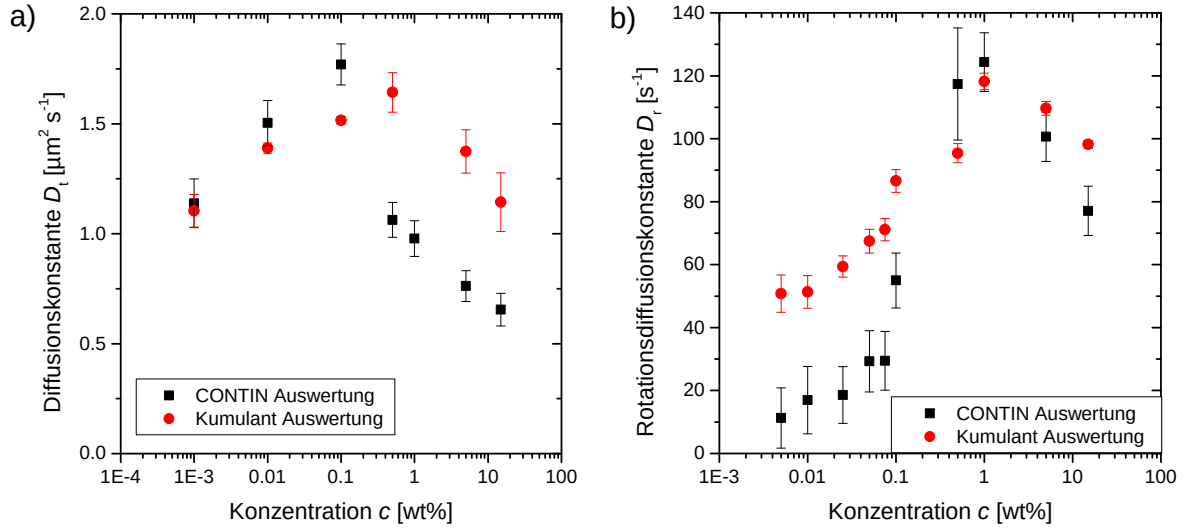


Abbildung 3.13: Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Konzentration, a) Translation und b) Rotation

Der Selbstdiffusionskoeffizient der Pigmentpartikel kann mit den Gleichungen 3.6 bis 3.9 und 3.13 bestimmt werden. Mit eingesetzten Werten für die Viskosität von Dodekan und die Partikelparameter (Länge und Aspektverhältnis $p = 5$), ergeben sich die Diffusionskoeffizienten entlang und senkrecht zur Partikelachse zu $D_{||} = 3,3 \pm 1,5 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ und $D_{\perp} = 2,6 \pm 1,5 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, mit einem Mittelwert von $\bar{D} = 2,8 \pm 1,5 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (bei $T = 293 \text{ K}$).

Die experimentellen Ergebnisse der Lichtstreuexperimente zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten zeigen ein komplexes Verhalten, siehe Abb. 3.13. Die Werte des Translationsdiffusionskoeffizienten sind etwa um den Faktor 2 kleiner als der theoretische Wert Für den Selbstdiffusionskoeffizienten. Bei großer Verdünnung, bei der der Selbstdiffusionskoeffizient näherungsweise bestimmt werden kann, ist der Diffusionskoeffizient sogar nur etwa ein Drittel so groß wie der theoretisch ermittelte. Das gleiche gilt für die Rotationsdiffusionskoeffizienten, deren theoretischer Wert $D = 268 \pm 244 \text{ s}^{-1}$ ist. Die Abweichungen ergeben sich aus Wechselwirkungen, die bei der Selbstdiffusion vernachlässigt werden, aus der Polydispersität und aus Clusterbildung der Partikel. Speziell die Abweichungen bei der Rotationsdynamik von der Theorie ist eine Folge der Polydispersität und der Clusterbildung der Pigmentpartikel.

Bei den DLS Experimenten verlangsamt sich die Dynamik bei hohen Konzentrationen. Dies kann durch die steigende Viskosität der Trägerflüssigkeit und sterische Behinderung der Partikel untereinander erklärt werden. Ein zusätzlicher Einfluss ist die Verwendung von (im Vergleich zur Partikelgröße) dünnen Messzellen. Diese Beschränkung könnte zu einer zusätzlichen Verlangsamung der Dynamik führen. Ebenfalls einen Einfluss haben ausgerichtete Bereiche (Vorstufe der nematischen Phase) in Dispersionen mit hohen Konzentrationen. Van Bruggen et al. haben außerdem eine starke Verlangsamung der Diffusion (etwa um den Faktor 10) beim Übergang zum nematischen Zustand beobachtet, sowohl entlang der Stäbchenachse als auch senkrecht dazu. Die Erklärung dafür ist die größere Dichte der nematischen Phase.

Im Bereich von kleinen Konzentrationen, kommt es im Gegensatz zu hohen Konzentrationen zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration ähnlich zu den Homogenisierungsexperimenten in Abschnitt 3.2.

Qualitativ besteht kein Unterschied zwischen den Diffusionskoeffizienten, die durch die Ku-

mulantanalyse und die CONTIN Analyse bestimmt wurden. Die mit der Contin-Methode bestimmten Diffusionskoeffizienten sind in den meisten Fällen etwas kleiner als die der Kumulantmethode. Dies liegt in erster Linie daran, dass bei der Kumulantmethode nur Zeiten mit $t < 1$ ms in Betracht gezogen wurden und somit in dieser Zeitspanne weniger Stöße der Partikel untereinander stattgefunden haben. Speziell bei hohen Konzentrationen, bei denen es häufiger zu Stößen kommt, ist eine vergleichsweise langsame Dynamik zu erwarten. Der Translationsdiffusionskoeffizient zeigt genau dieses Verhalten, siehe Abb. 3.13a. Die Rotationsdynamik wird schon bei niedrigen Konzentrationen durch die Wechselwirkungen verlangsamt, Abb. 3.13b.

3.4 Schlussfolgerungen

Die konzentrationsabhängige Dynamik von anisometrischen Pigmentpartikeln Novoperm Carmine wurde untersucht. Bei der Gradientendiffusion der Homogenisierungsexperimente zeigt der Diffusionskoeffizient einen Anstieg mit der Konzentration aufgrund von Wechselwirkungen und Ausrichtung der Partikel. Die durch dynamische Lichtstreuung bestimmten Diffusionskoeffizienten zeigen ein komplexes Verhalten in Abhängigkeit der Dispersionskonzentration. Das führt zu der Annahme, dass Wechselwirkungen der Partikel untereinander, die Bewegungseinschränkung durch die Messzelle und Dichteunterschiede aufgrund der Ausrichtung der Partikel miteinander konkurrieren. Für große Verdünnung ergibt sich aus den DLS Messungen ein Selbstdiffusionskoeffizient von etwa $D \approx 1 \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$, der etwa einem Drittel des theoretisch ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten entspricht. Das deutet auf eine Clusterbildung der Partikel hin.

4 Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder

Die verwendeten Pigmentdispersionen zeigen außergewöhnliche elektrooptische Effekte. In diesem Kapitel werden diese elektrooptischen Eigenschaften der Pigmentpartikel Novoperm Carmine genauer herausgestellt. Insbesondere werden Konzentrationsmuster untersucht, die beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes an eine dünne Schicht der Dispersion entstehen. Die Relaxationsmechanismen der Muster werden dargestellt. Dabei wird insbesondere auf den Einfluss der Stabilisators in der Dispersion eingegangen. Viele Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht [34].

4.1 Einführung und Grundlagen

Die spontane Bildung von Mustern in dynamischen Systemen kann sowohl in der Natur als auch in anderen biologischen und chemischen Systemen auftreten. Wird ein Kolloid einem elektrischen Gleich- oder Wechselfeld ausgesetzt, kann es unter bestimmten Voraussetzungen zu einer reversiblen Aggregatbildung (und damit Musterbildung) der Kolloidpartikel in der Nähe der Elektroden kommen [55, 56, 57]. Die Musterbildung von Kolloiden spielt aufgrund der Anwendung der Kolloide, z.B. in elektrophoretischen Displays, eine große Rolle. Die Aggregation von Partikeln und die Ausbildung von Mustern würde zu einem Versagen eines elektrophoretischen Displays führen. Aufgrund dessen gibt es schon sehr frühe Untersuchungen zur Musterbildung von geladenen Kolloidpartikeln [7]. Die Mechanismen der Musterbildung waren in den darauffolgenden Jahren Gegenstand der Forschung [58, 59]. Dabei wurden in erster Linie Kolloide mit polaren Trägerflüssigkeiten untersucht, da die Mechanismen der Musterbildung in diesem Fall naheliegender sind. Einer der ersten Versuche zu elektrisch induzierter reversibler Partikelaggregation in polaren Trägerflüssigkeiten in Wechselfeldern wurde von Richetti et al. [60] durchgeführt. Dafür wurden Polystyrolkugeln in Wasser im elektrischen Wechselfeld verwendet. Die Autoren fanden eine Aggregatbildung an den Elektroden mit einer hexagonalen Ordnung der Partikel.

Trau et al. [61, 62] erklärten die planaren Ansammlungen geladener Partikel in einer polaren Trägerflüssigkeit im elektrischen Gleichfeld mit einem Elektrohydrodynamischem Fluss senkrecht zum elektrischen Feld in der Nähe der Elektroden. Dieser Fluss bewirkt eine Bewegung der kolloidalen Partikel in der Nähe der Elektroden senkrecht zum elektrischen Feld und führt zu einer Ansammlung von Partikeln. Der Entstehungsmechanismus des Flusses ist abhängig von der Art des Feldes. Eine Erklärung zur Entstehung des Flusses im Gleichfeld wurde von Solomentsev [63] entwickelt. Er zeigte, dass das elektrische Feld durch die Anwesenheit von Partikeln in der Nähe der Elektroden so verändert wird, dass ein Feldgradient parallel zur Elektrode auftritt. Dieser Gradient wiederum bewirkt eine laterale Bewegung der Ladungen aus der abschirmenden Doppelschicht der Partikel. Die Ladungsbewegung bewirkt einen elektroosmotischen Fluss, der in der Nähe der Elektroden auf die Kolloidteilchen zu gerichtet ist.

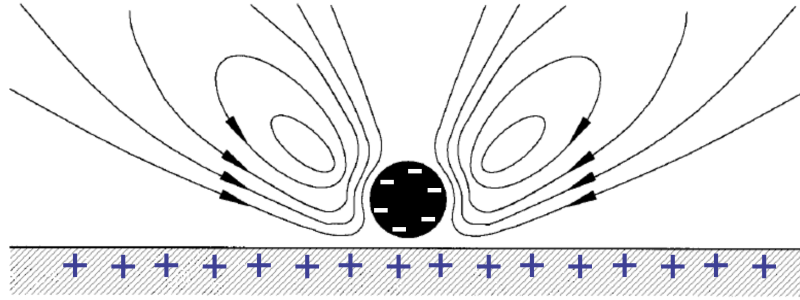


Abbildung 4.1: Fluss um ein negativ geladenes Kolloidpartikel in der Nähe der positiven Elektrode, modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Yuri Solomentsev, Marcel Böhmer, and John L. Anderson, *Langmuir*, 13(23):6058–6068, 1997. Copyright 1997 American Chemical Society.

In Abbildung 4.1 ist der Fluss um ein negativ geladenes Partikel in der Nähe der positiven Elektrode beispielhaft gezeigt [63]. Durch den Fluss, der auf die Partikel zu gerichtet ist, kommt es zu einer Aggregation der geladenen Partikel in der Nähe der Elektroden. Im Wechselfeld dagegen bewirkt der durch die Gleichgewichtsladungen an der Partikeloberfläche entstehende Fluss keine Aggregation, da in diesem Fall der Fluss abwechselnd auf die Teilchen zu und von den Teilchen weg gerichtet ist. Trotzdem kann in diesem Fall eine Aggregatbildung stattfinden, da der Feldgradient durch die Anwesenheit eines Partikels auf die induzierte Polarisierungsschicht an der Elektrode wirkt [55]. Die induzierte Ladung ändert mit dem elektrischen Feld ihr Vorzeichen, sodass es zu einem elektroosmotischen Fluss kommt, der die Partikel aufeinander zu bewegt.

4.1.1 Stabilisator

Unpolare Flüssigkeiten bestehen aus Molekülen, die kein Dipolmoment aufweisen und dadurch eine niedrige Dielektrizitätskonstante haben. Auch in Kolloiden mit unpolaren Lösungsmitteln wie der hier behandelten Dispersion kann ein elektrohydrodynamischer Fluss auftreten. Das ist möglich, wenn z.B. durch den Stabilisator Ladungen in der Dispersion stabilisiert und neue Ladungen eingebracht werden. In unpolaren Lösungsmitteln sind die elektrostatischen Kräfte wesentlich stärker als in polaren Dispersionen, da die Kraft zwischen zwei Ladungen q_1 und q_2 nach dem Coulombschen Gesetz invers proportional zur Dielektrizitätskonstante ist:

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (4.1)$$

dabei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, ϵ_r die Dielektrizitätskonstante und r der Abstand der Ladungen. Ein Maß für den Abstand, in dem geladene Partikel miteinander wechselwirken, liefert die Debye-Länge. Sie ist definiert als

$$\lambda_{DL} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2e^2 N_A I}} \quad (4.2)$$

dabei ist e die Elementarladung, N_A die Avogadro'sche Konstante und I die Ionenstärke der Flüssigkeit. Die Debye-Länge beschreibt die Länge, auf der das elektrostatische Potential eines Partikels auf das e^{-1} -fache abgefallen ist. Bei hohen Dielektrizitätskonstanten kommt es also zu einer geringen Abschirmung. Aufgrund dessen kommt es bei vorhandenen Ladungen (Ionen) in dem Lösungsmittel sehr schnell zu einer Rekombination, da die thermische Energie der Ladungsträger nicht ausreicht, eine Rekombination zu verhindern. In vielen Fällen ist es allerdings erwünscht, Ladungsträger in einer unpolaren Dispersion zu haben. Speziell ist es von Interesse, Oberflächenladungen auf kolloidalen Partikeln zu stabilisieren, um eine Aggregation der Partikel zu verhindern. Um das zu erreichen, müssen die Ladungsträger räumlich voneinander getrennt werden, wofür ein Stabilisator eingesetzt wird. Ein geeigneter Stabilisator für diesen Fall ist ein amphiphiles Molekül, das aus einem polaren Kopf und einem unpolaren Schwanz besteht, wie z.B. ein Tensid. Der polare Teil lagert sich an dem zu stabilisierenden Ladungsträger an, während der unpolare Teil in Richtung der unpolaren Flüssigkeit zeigt [64]. Ladungsträger können dabei z.B. kolloidale Partikel oder auch Ionen in der Trägerflüssigkeit sein. Zusätzlich bilden amphiphile Stabilisatoren in unpolaren Lösungsmitteln inverse Mizellen, analog zu Mizellen in polaren Flüssigkeiten. Dabei zeigen die polaren Kopfgruppen zueinander und es bildet sich eine runde oder längliche Struktur. Diese inversen Mizellen disproportionieren (oder dissoziieren) teilweise zu geladenen inversen Mizellen [65, 66], wie in Abb. 4.2 schematisch dargestellt. Bei der Entstehung von geladenen Mizellen durch Dissoziation entstehen aus einer großen, ungeladenen Mizelle zwei kleine gegensätzlich geladene Mizellen (4.2b). Im Gegensatz dazu können durch eine Disproportionierung aus zwei ungeladenen Mizellen durch Ladungsaustausch zwei geladene Mizellen entstehen. Beide Mechanismen finden jeweils in Gleichgewichtsreaktionen statt.

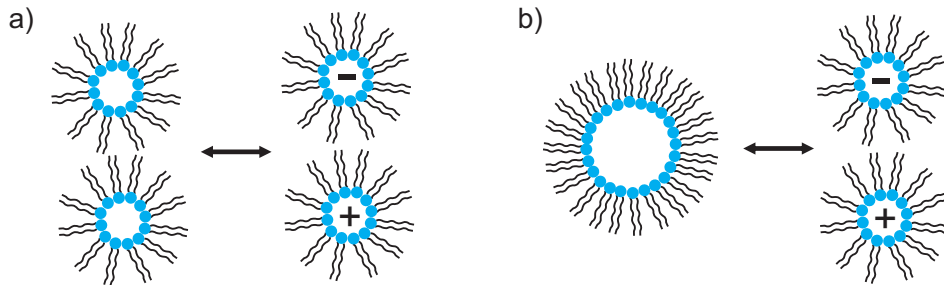


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung von inversen Mizellen eines Stabilisators in einer unpolaren Trägerflüssigkeit, a) Disproportionierung, b) Dissoziation der inversen Mizellen

Die Konzentration geladener Mizellen ist bei einer Disproportionierung proportional zur Gesamtkonzentration der Mizellen [66, 67]. Bei einer Dissoziation der Mizellen sind die in der Lösung vorhandenen Mizellen unterschiedlich groß und die Konzentration der geladenen Mizellen proportional zur Wurzel aus der Mizellenkonzentration [66, 67]. Bei dem hier verwendeten Stabilisator kommt es zu einer Disproportionierung der inversen Mizellen, da die Leitfähigkeit proportional zur Stabilisatorkonzentration ist (siehe Abschnitt 2.2).

In der Dispersion liegen geladene und ungeladene inverse Mizellen im chemischen Gleichgewicht vor, es werden also sowohl vorhandene Ladungen auf der Partikeloberfläche stabilisiert, als auch durch geladene inversen Mizellen Ladungen in die Dispersion eingebracht. Auf diese Weise entstehen sowohl leicht bewegliche Ladungsträger (geladene inverse Mizellen) im Lö-

4 Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder

sungsmittel als auch geladene Partikel, und es kann zu elektrohydrodynamischen Effekten kommen. Wegen der niedrigen Ladungsträgerkonzentration kommt es zu langreichweitigen Abschirmungseffekten und zur Ausbildung von Raumladungsschichten, die die Elektroresponsivität des Kolloids stark beeinflussen [68].

4.2 Konzentrationsmuster

Für die Erzeugung von Phasenseparationsmustern wurde Novoperm Carmine mit einer Konzentration von 5 wt% verwendet. Die isotrope Dispersion wurde in Zellen vom Typ 1 (siehe Abschnitt 2.4.1) mit einem Elektrodenabstand von $d = 5 \mu\text{m}$ gefüllt und zum Verhindern des Austrocknens von allen Seiten verklebt. Beim Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes (Rechteckspannung) entstehen für bestimmte Kombinationen von Feldstärke und Frequenz Phasenseparationsmuster. Bei diesen Mustern entstehen Bereiche in der Größenordnung von Mikrometern, in denen die Konzentration von Partikeln höher ist, und entsprechende Bereiche mit geringerer Konzentration. Die Beobachtung der Muster erfolgt mit Transmissionmikroskopie (siehe Abb. 4.3) bei möglichst geringer Beleuchtung.

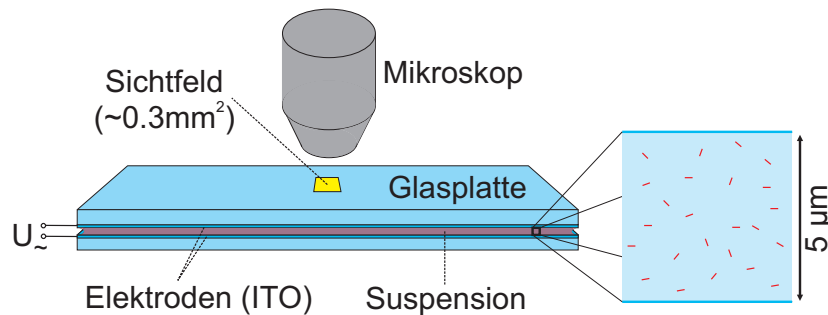


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau zur Untersuchung der Phasenseparationsmuster, Modifiziert mit Erlaubnis von Kathrin May, Ralf Stannarius, Susanne Klein, and Alexey Eremin. Electric-field-induced phase separation and homogenization dynamics in colloidal suspensions of dichroic rodshaped pigment particles. *Langmuir*, 30(24):7070–7076, 2014. Copyright 2014 American Chemical Society.

Die beobachteten Muster können sowohl statisch als auch dynamisch sein und verschiedenste Formen aufweisen. In Abb. 4.4 sind einige Muster gezeigt. Dabei wurde der Kontrast zur besseren Sichtbarkeit der Muster erhöht, die Kontrasterhöhung ist bei den einzelnen Frequenzen konstant.

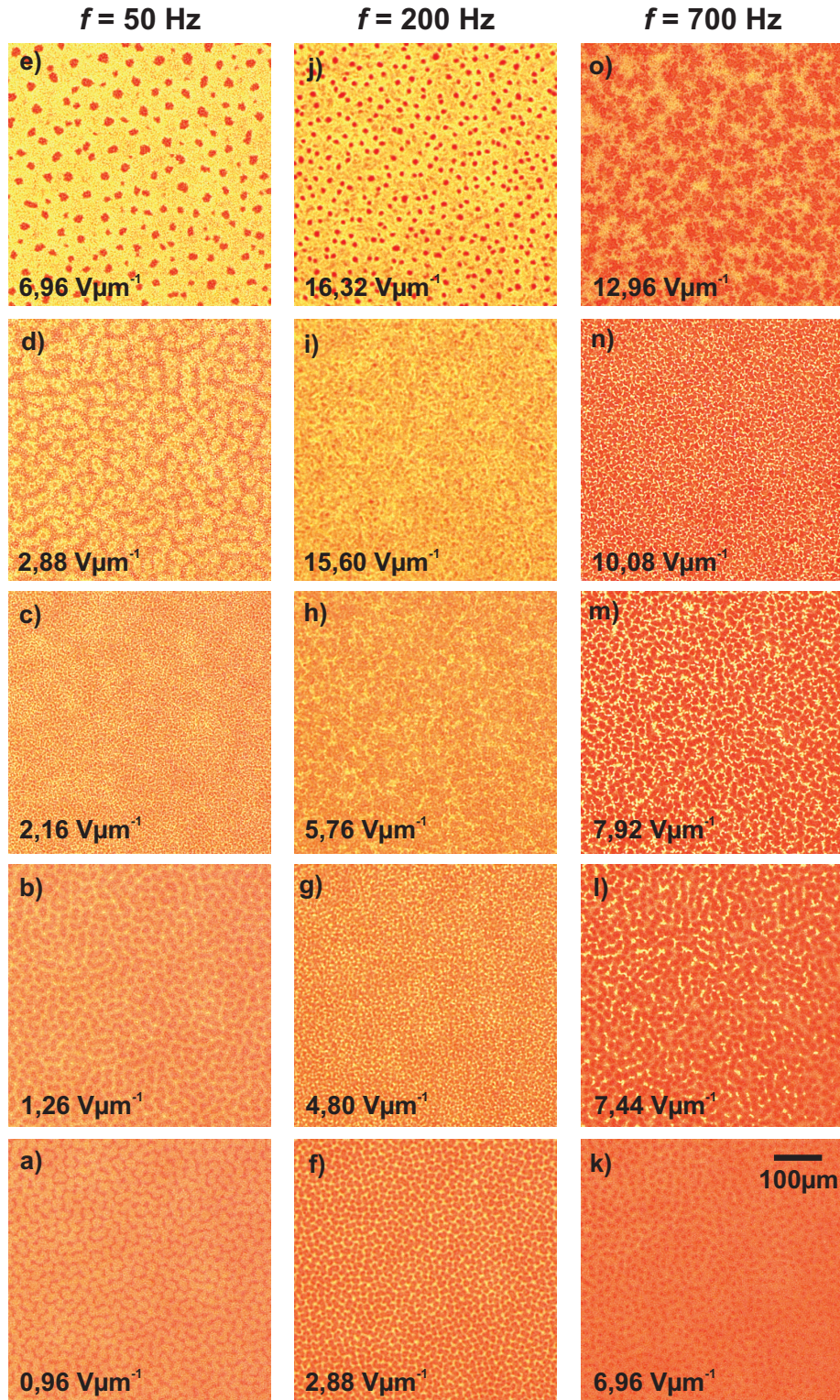


Abbildung 4.4: 3 Reihen von Mustern verschiedenen Frequenzen ($f = 50 \text{ Hz}$, 200 Hz und 700 Hz) und Feldstärken der Rechteckspannung; die auf den Bildern angegebenen Feldstärken sind Spitze-Spitze-Werte. Die Skala gilt für alle Bilder.

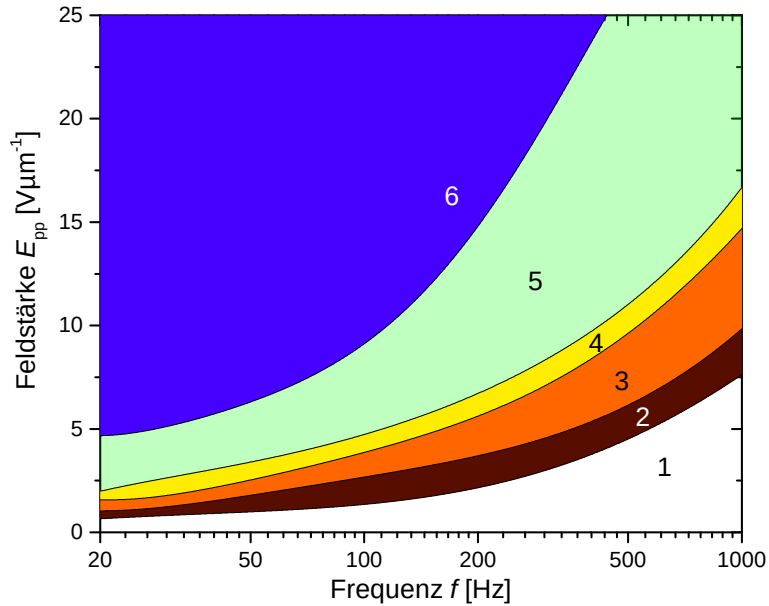


Abbildung 4.5: Ungefähres Phasendiagramm der Musterbildung in 5 wt% Dispersion bei einer Zelldicke von 5 µm (Erklärung siehe Text)

Das gesamte (ungefähre) Phasendiagramm ist in Abb. 4.5 zu sehen. Dabei wurde, ebenso wie bei den beispielhaften Reihen in Abb. 4.4, bei konstanter Frequenz die Feldstärke von niedrigen zu großen Werten erhöht. Bei kleinen Feldstärken ist die Dispersion homogen (Bereich 1). Das einsetzende Muster bei Erhöhung der Feldstärke (Bereich 2) hat eine Labyrinth- oder Ring-Struktur, siehe Abb. 4.4a, b, f, k, und ist statisch im Bereich von Sekunden. Die Bereiche mit höherer Konzentration sind bei diesem Muster klar von der Umgebung abgegrenzt. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke beginnen Teile des Labyrinths (Inseln) sich zu bewegen und das Muster wird dynamisch. Die dynamischen Muster werden mit zunehmender Feldstärke feiner, bis eine Art feines Gitter entsteht (Abb. 4.4 c, g, n). Bei noch etwas größerer Feldstärke, im Bereich 4, tritt eine Clusterbildung der Inseln auf (Abb. 4.4 d, h, o). Der nachfolgende Bereich 5 ist dynamisch und trotzdem homogen, die Partikel bewegen sich chaotisch und ohne Musterbildung. Im Bereich 6 schließlich kommt es zu einer erneuten Musterbildung mit starken Konzentrationsunterschieden. Bezeichnend für diese Muster sind dynamische Inseln, die klar voneinander abgegrenzt sind (Abb. 4.4e, j). Diese Inseln zeigen im Gegensatz zu den vorherigen eine kleine Doppelbrechung (Abb. 4.6a), es kommt also zu einer Ausrichtung der Pigmentpartikel. Bei sehr großen Feldstärken beginnen einige Inseln miteinander zu verschmelzen. Die entstehenden großen Inseln drehen sich um ihr Zentrum, sodass eine Spirale entsteht, wobei die Drehgeschwindigkeit mit steigender Inselgröße tendenziell zunimmt. Es können beide Drehrichtungen beobachtet werden. Zusätzlich entstehen während der Rotation ringförmige Inseln. Diese Spiralen und Ringe zeigen eine stärkere Doppelbrechung im Vergleich zu den einfachen Inseln (Abb. 4.6 b). Die genaue Feldstärke des Einsetzens dieser Strukturen lässt sich nicht reproduzierbar ermitteln. Das liegt vor allem daran, dass es

in der Dispersion durch die hohen Feldstärken zu starken Konzentrationsgradienten kommt, sodass die Muster in verschiedenen Bereichen der Zelle unterschiedlich sind. Zusätzlich hängt die Entstehung dieser Muster stark von der Vorgeschichte der Zelle ab, das heißt welche Felder vorher angelegt wurden und wie schnell das Feld erhöht wird.

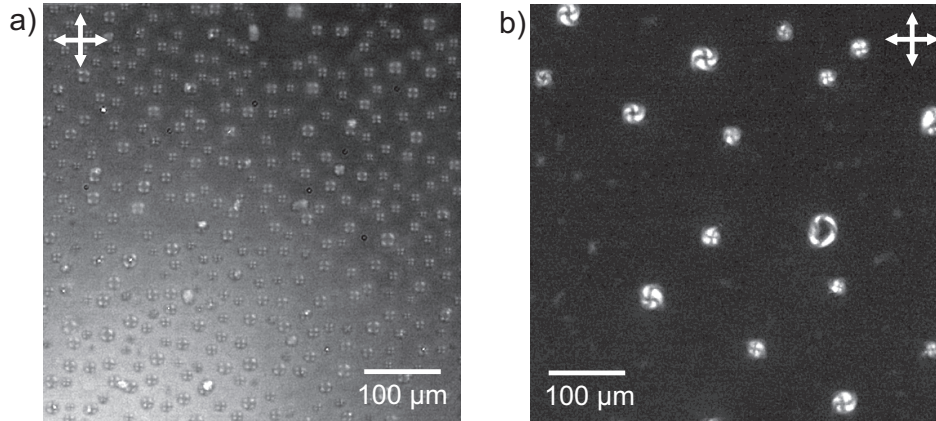


Abbildung 4.6: Inseln aus dem Bereich 6 unter gekreuzten Polarisatoren (mit erhöhtem Kontrast), a) $f = 70 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, b) $f = 70 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 19,2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$

Die Feldstärken des Übergangs zum nächsten Musterbereich nehmen mit steigender Frequenz zu. Auffällig ist, dass sowohl die Breite des Feldstärkenbereiches des ersten Musters (Bereiche 2, 3 und 4) als auch der Feldstärkebereich des musterfreien Zustands mit der Frequenz zunehmen. Vor allem der Bereich der dynamischen Muster (Bereich 3) verbreitert sich. Dies lässt sich durch den Entstehungsmechanismus der Muster erklären. Nach Ristenpart et al. [55] kommt es im Wechselfeld zu einer induzierten Polarisierungsschicht an den Elektroden, die durch leichte Feldverkrümmungen durch die Anwesenheit der Partikel in der Nähe der Elektroden beeinflusst wird. Deshalb ist anzunehmen, dass bei höheren Frequenzen die Ausbildung der Polarisierungsschicht nur unvollständig verläuft, sodass zum Erzielen der gleichen Ladungsmenge eine größere Feldstärke benötigt wird.

4.2.1 Abweichungen vom Phasendiagramm

Für die in Abb. 4.5 dargestellten Bereiche sind die Übergänge gut reproduzierbar, wenn eine frisch hergestellte Zelle mit möglichst homogener Konzentration verwendet wird. Trotzdem weisen die im Phasendiagramm dargestellten Übergangskurven einen Fehler in der Größenordnung von $1 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (Übergang von Bereich 1 zu 2) bis zu $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ (Übergang von Bereich 5 zu 6) auf. Die große Streubreite liegt zum einen daran, dass vor allem die durch hohe Feldstärken erzeugten Muster zu einer inhomogenen Partikelverteilung führen und durch diese umgekehrt auch begünstigt werden. Aus diesem Grund spielt bei diesen Mustern auch die Wartezeit nach Einstellen des Feldes eine große Rolle. So kann es schon im eigentlich homogenen Bereich 5 z.B. im Bereich der Elektrodengrenzen zu einer Ansammlung von Partikeln kommen, in welcher bereits Inseln entstehen. Durch kleine unvermeidbare Inhomogenitäten kommt es innerhalb der Bereiche 1-6, vor allem im Bereich 3 und 4, zu verschiedenen, teils sehr ungewöhnlich anmutenden Mustern, die allerdings nicht vollständig reproduzierbar sind. Beispiele dafür sind in Abb. 4.7 gezeigt.

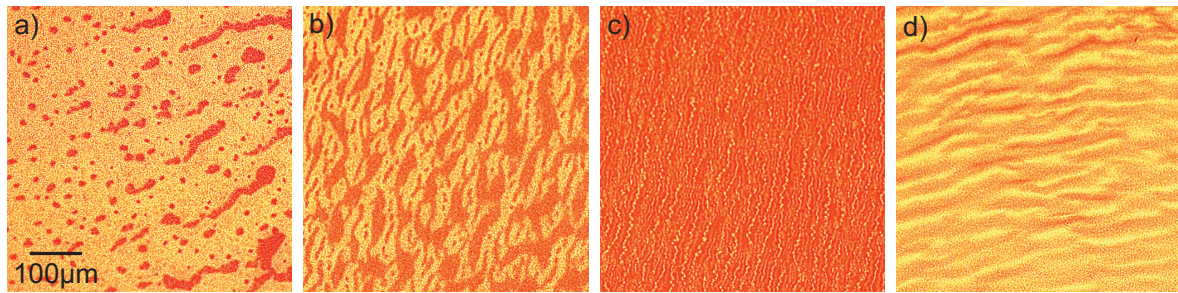


Abbildung 4.7: Ungewöhnliche, nicht vollständig reproduzierbare Muster durch inhomogene Konzentration, der Kontrast wurde vergrößert, a) $f = 230 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 14,4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, b) $f = 300 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 19,2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, c) $f = 490 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 7,2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, d) $f = 740 \text{ Hz}$, $E_{pp} = 14,4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$

Zusätzlich zu solchen Effekten spielt auch die Beleuchtung zur Beobachtung der Muster eine Rolle. Das Licht hat zwei verschiedene Auswirkungen auf die Muster: bei starker Beleuchtung mit sichtbarem Licht kommt es zu einer erhöhten Konzentration an Pigmentpartikeln innerhalb des beleuchteten Bereiches, sodass die Entstehung von Mustern begünstigt wird. Ein anderer, entgegengesetzt wirkender Effekt geht von Licht mit kleiner Wellenlänge (z.B. UV) aus: durch die Absorption von Licht kommt es zu einer Erwärmung und damit zu einer erhöhten Diffusion der einzelnen Partikel, sodass eine Musterbildung verhindert wird. Ein Beispiel für den Effekt von UV-Licht einer Quecksilberdampflampe ist in Abb. 4.8 zu sehen, der im Bild eingekreiste Bereich wurde während der Aufnahme mit UV-Licht bestrahlt. Auf die erhöhte Diffusion durch Erwärmung mit UV-Licht wird in Abschnitt 4.3 näher eingegangen. Eine weitere Fehlerquelle ist der Fehler der Zelldicke, der mit $0,5 \mu\text{m}$ angegeben wird, und zu einem Fehler der Feldstärke von 10% führt.

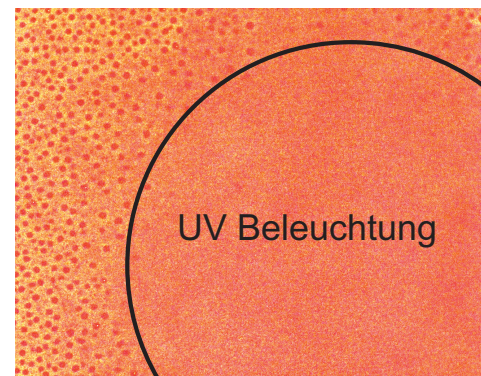


Abbildung 4.8: Verschwommenes Muster durch UV-Bestrahlung (Quecksilberdampflampe) bei eingeschaltetem elektrischem Feld

4.3 Relaxation der Muster

Wird das elektrische Feld nach Erzeugung des Musters ausgeschaltet, kommt es zu einer langsamen Rückbildung des Musters, hier Relaxation genannt. Nach Zeiten von etwa 1 – 5 Minuten nach der Abschaltung wird der homogene Zustand wieder erreicht. Im Experiment wurden dafür mit einer Kamera (AxioCam color, Carl Zeiss) in Zeitabständen von 0,2s bis 1s Bilder des Musters während der Homogenisierung aufgenommen. Von diesen Bildern werden die Intensitäten für jeden einzelnen Pixel bestimmt und in eine Konzentration der Dispersion an dieser Stelle umgerechnet. Dafür wird das Lambert-Beersche Gesetz verwendet, nach dem die Extinktion

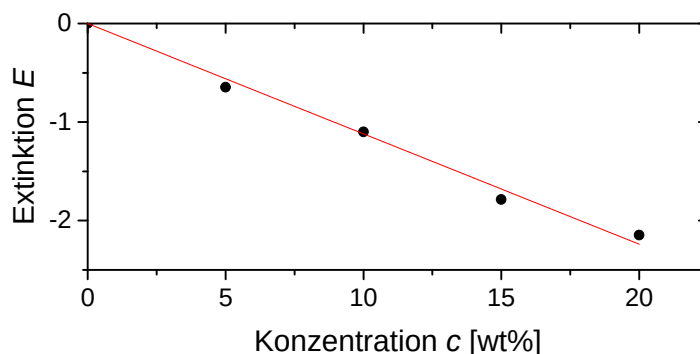


Abbildung 4.9: Extinktion bestimmt aus verschiedenen Zellen mit unterschiedlichen Konzentrationen von Novoperm Carmine

E in einem Stoff mit absorbierender Substanz bestimmt ist durch

$$E = \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon_\lambda c d \quad (4.3)$$

Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, I die Intensität des austretenden Lichtes, ϵ_λ der wellenlängenabhängige Extinktionskoeffizient, c die Stoffmengenkonzentration und d die Dicke der durchstrahlten Probe.

Somit kann durch Bestimmung der Extinktion aus den Intensitäten ein zur Konzentration proportionaler Wert bestimmt werden. In Abb. 4.9 sind einige Extinktionswerte für verschiedene Konzentrationen von Novoperm Carmine in Dodekan dargestellt. Die Werte wurden mit weißem Licht der Mikroskoplampe bei gleichbleibender Intensität aufgenommen. Es kann also angenommen werden, dass die Extinktion für eine kleine Konzentrationsvariation in einer gegebenen Zelle bei konstanter Beleuchtung proportional zur Konzentration ist. Die Proportionalitätskonstanten variieren dabei von Experiment zu Experiment leicht, da sich bei Beleuchtung mit unterschiedlicher Wellenlänge und auch bei Abweichungen von der Zelldicke die Extinktion ändert. Da die Proportionalitätskonstante bei diesen Experimenten nicht von Bedeutung ist, wurde die Extinktion als Maß für die Konzentrationsverteilung in einem Muster verwendet. Zur Untersuchung der Relaxation wurde von den bestimmten Extinktionswerten der einzelnen Bilder eine Fouriertransformation durchgeführt. Die Fouriertransformation dient zur Untersuchung der periodischen Muster in Abhängigkeit ihrer Wellenzahl. Nimmt man an, dass die Muster aus n einzelnen Gauss-verteilten Konzentrationsprofilen besteht, lautet die Konzentrationsverteilung (siehe Gleichung 3.19 in Kapitel 3):

$$c(\mathbf{r}, t) = \sum_n \frac{1}{4\pi Dt} \exp \left(-\frac{(x - x_n)^2 + (y - y_n)^2}{4Dt} \right) \quad (4.4)$$

Dabei sind (x_n, y_n) die einzelnen Mittelpunkte der Gauss-Verteilungen. Die Fouriertransformation einer Funktion $f(x)$ ist definiert als

$$\mathcal{F}(f(x)) = F(q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{iqx} dx \quad (4.5)$$

4 Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder

Somit lautet die Fouriertransformierte der Konzentrationsverteilung bezüglich der Koordinaten x und y ist somit

$$\mathcal{F}(c(\mathbf{r}, t)) = \sum_n \frac{1}{2\pi} \exp(i(x_n q_x + y_n q_y)) \exp(-Dt(q_x^2 + q_y^2)) \quad (4.6)$$

Die Summe in Gl. 4.6 geht über alle im Bild sichtbaren Inseln mit erhöhter Farbstoffkonzentration. Für die Auswertung dieser Experimente wird die 2D-Fouriertransformation in Matlab durchgeführt (Funktion `fft2`). Diese berechnet die schnelle diskrete Fouriertransformation. Für die Auswertung werden nur die Absolutwerte der Transformation berücksichtigt. Für die in diesen Experimenten betrachteten Muster gibt es keine ausgezeichnete Richtung in der x-y-Ebene, sodass $q_x^2 + q_y^2 = q^2$ gilt. Für die Zeitabhängigkeit der Fouriertransformation für eine gegebene Wellenzahl q ergibt sich dann:

$$\mathcal{F}(c(\mathbf{r}, t)) = k(q)e^{-Dtq^2} \quad (4.7)$$

wobei $k(q)$ eine von der Wellenzahl abhängige Größe ist. Gleichung 4.7 zeigt, dass die Fouriertransformierte der Konzentrationsverteilung exponentiell mit der Zeit abnimmt. Damit kann der Diffusionskoeffiziente D für ein gegebenes q aus der charakteristischen Zeit τ der Exponentialfunktion ermittelt werden:

$$D = \frac{1}{\tau q^2} \quad (4.8)$$

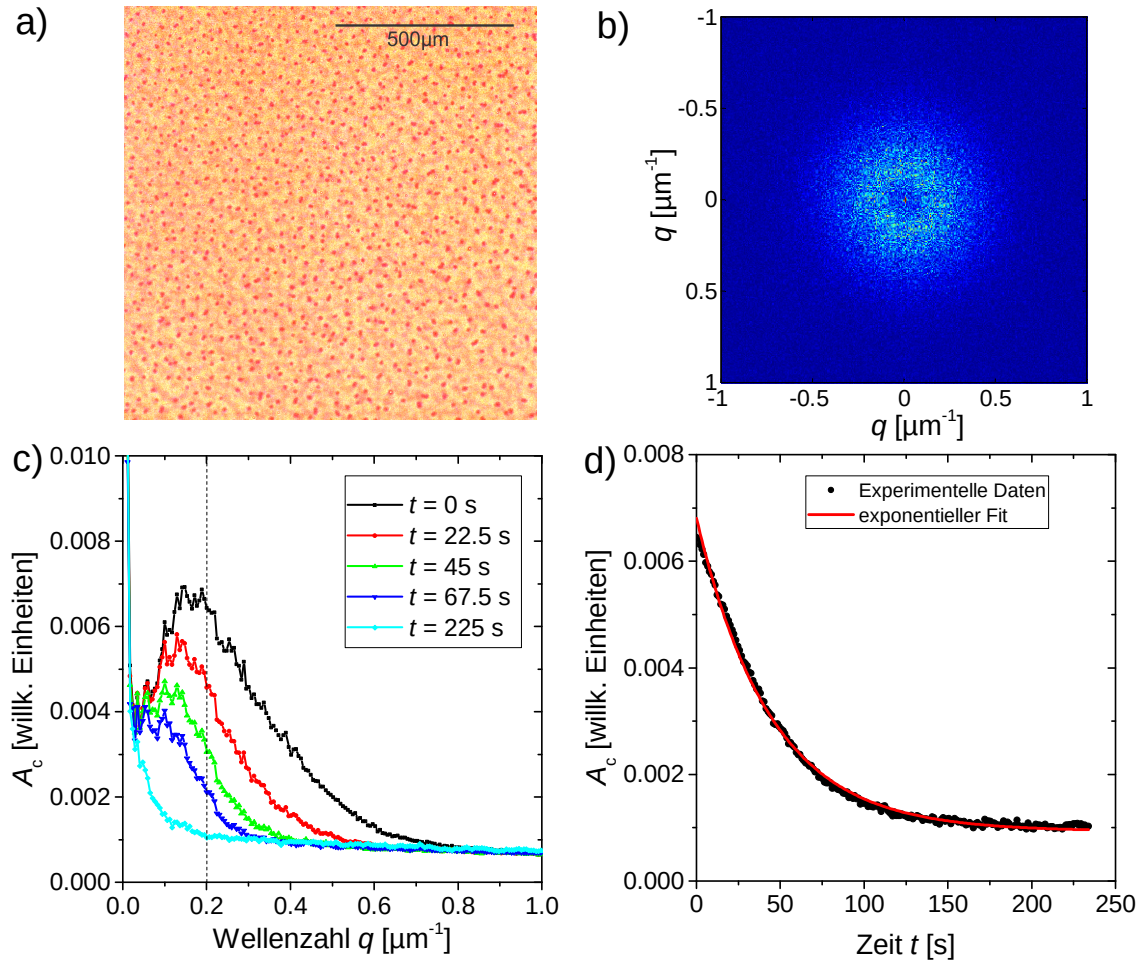


Abbildung 4.10: Schema zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, a) Foto des Musters, b) Fouriertransformation des Musters, c) Profile der Fouriertransformation (entlang der positiven x-Achse), d) Zeitabhängigkeit der Fouriertransformation bei der Wellenzahl $q = 0,2\text{ }\mu\text{m}^{-1}$ (Ursprungskonzentration des Beispielmusters ist 5 wt%), teilweise modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May, Ralf Stannarius, Susanne Klein, and Alexey Eremin. Langmuir, 30(24):7070–7076, 2014. Copyright 2014 American Chemical Society.

In Abb. 4.10b ist eine Fouriertransformation am Beispiel des Bildes in Abb. 4.10a dargestellt. Die Wellenzahl q beschreibt dabei den Abstand der einzelnen Musterstrukturen, in diesem Fall den Inselabstand. Es ist ein deutlicher Ring um den Nullpunkt zu erkennen, der dem Wellenzahlbereich der Inseln entspricht.

Da die Fouriertransformation bis auf kleine Abweichungen radialsymmetrisch ist, wurde über die Werte eines schmalen Ringes mit konstantem Abstand q zum Zentrum gemittelt. In Abb. 4.10c ist ein so entstandenes Profil zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Für einen konstanten Wert q (hier im Beispiel $q = 0,2\text{ }\mu\text{m}^{-1}$) kann dann die Zeitabhängigkeit bestimmt werden (Abb. 4.10d). Im Falle eines diffusiven Verhaltens ergibt sich dabei ein exponentieller Abfall der Fouriertransformation A_c mit der Zeit (siehe Gleichung 4.7).

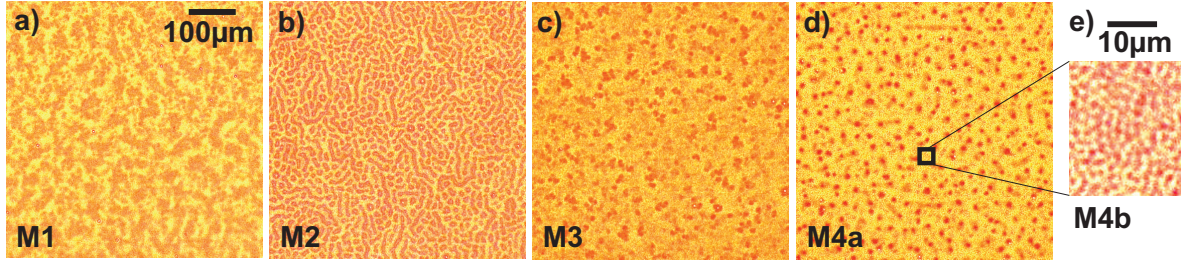


Abbildung 4.11: Muster zur Untersuchung der Relaxation (Konzentration der Dispersion: 5 wt%), a) Muster 1 ($f = 40$ Hz, $E_{pp} = 2,16$ V μm^{-1}), b) Muster 2 ($f = 100$ Hz, $E_{pp} = 2,16$ V μm^{-1}), c) Muster 3 ($f = 800$ Hz, $E_{pp} = 12,0$ V μm^{-1}), d) Muster 4a ($f = 70$ Hz, $E_{pp} = 12,0$ V μm^{-1}), e) Muster 4b (Untermuster von Muster 4a)

Für die weitere Untersuchung wurden vier verschiedene Muster, die sehr gut reproduzierbar sind, verwendet (Abb. 4.11). Das Muster 1 zeigt ungeordnete Dynamik ($f = 40$ Hz, $E_{pp} = 2,16$ V μm^{-1}), Muster 2 ist ein Labyrinth ($f = 100$ Hz, $E_{pp} = 2,16$ V μm^{-1}), Muster 3 sind dynamische Inseln ($f = 800$ Hz, $E_{pp} = 12,0$ V μm^{-1}), Muster 4a sind singuläre Inseln ($f = 70$ Hz, $E_{pp} = 12,0$ V μm^{-1}) und Muster 4b sind kleine statische punktförmige Strukturen zwischen den Inseln von Muster 4a. Muster 4b tritt nur nach Abschalten des elektrischen Feldes auf und hängt mit der Aggregation von Partikeln an der Elektrode zusammen und wird noch weiter diskutiert.

Die Relaxation der fünf Muster wurde nach dem Schema in Abb. 4.10 untersucht. Die erhaltenen Zeitabhängigkeiten der Fouriertransformation können nicht für alle Muster mit einer einfachen Exponentialfunktion angepasst werden, bei Muster 1 und 2 ist für eine gute Beschreibung der Daten eine Anpassung mit der Summe aus zwei Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten nötig (Abb. 4.12). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass die Relaxation nicht mit einer Diffusion der einzelnen Partikel allein zu erklären ist und abhängig vom Muster ist. Die exponentiellen Fits wurden für einen relativ großen Wellenzahlbereich durchgeführt und die daraus resultierenden Zeitkonstanten zum Vergleich mit diffusiven Prozessen in Abhängigkeit von q^2 dargestellt (siehe Gleichung 4.8). In Abb. 4.13 sind diese Dispersionsrelationen für die 4 Muster (1-4a) zu sehen.

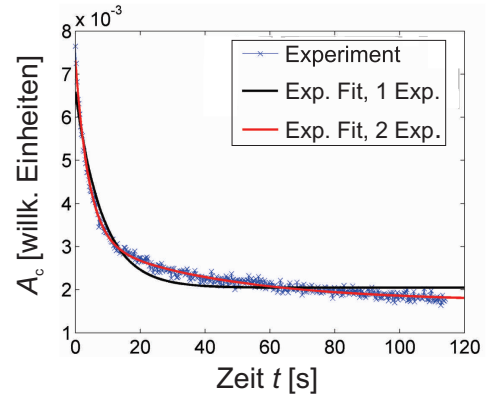


Abbildung 4.12: Relaxation einer Fouriertransformierten, die nicht mit einem exponentiellen Abfall beschrieben werden kann

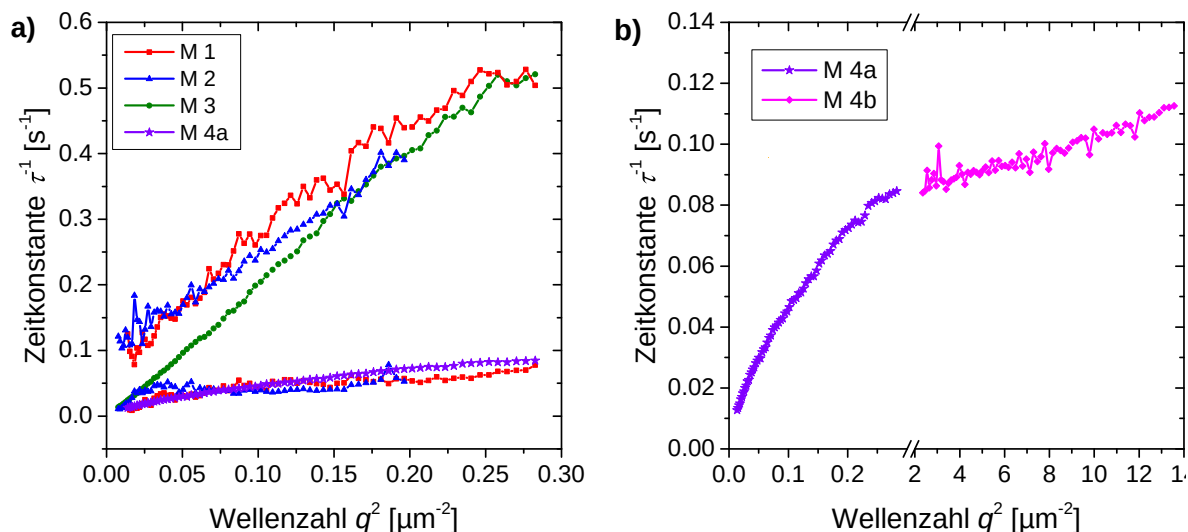


Abbildung 4.13: Dispersionsrelationen der verschiedenen Muster, a) Muster 1-4a, b) Muster 4a und 4b, zur besseren Übersicht wurde der Wellenzahlbereich zwischen M4a und M4b nicht dargestellt

Die beiden Relaxationszeiten von Muster 1 und 2 bilden jeweils eine Kurve, wobei die höhere Zeitkonstante quadratisch mit der Wellenzahl ansteigt. Dagegen gibt es bei der kleineren Zeitkonstante vor allem im Bereich von kleinen Wellenzahlen Abweichungen vom quadratischen Zusammenhang.

Die Relaxationszeitkonstanten von Muster 3 liegen im gleichen Wertebereich wie die schnellen Relaxationsprozesse von Muster 1 und 2, und zeigen ebenso eine quadratische Abhängigkeit von q . Muster 4a dagegen zeigt eine wesentlich langsamere Relaxation als Muster 3. Zusätzlich verläuft die Dispersionsrelation nicht quadratisch sondern nahezu linear mit q (siehe Abb. 4.14). Die Wellenzahlen von Muster 4b sind etwa um eine Größenordnung kleiner als die der anderen Muster. Es fällt auf, dass die Steigung wesentlich kleiner ist als die des Musters 4a.

Es gibt also wesentliche Unterschiede im Relaxationsverhalten der verschiedenen Muster: Die Relaxation von Muster 3 lässt sich allein durch Diffusion der einzelnen Partikel erklären, da hier der Zusammenhang $\tau^{-1} \propto q^2$ gegeben ist. Bei den Mustern 1 und 2 kommt ein zusätzlicher Prozess hinzu, der für eine langsamere Homogenisierung sorgt. Die Relaxation von Muster 4 schließlich wird von dem langsamen Homogenisierungsprozess dominiert. Allgemein relaxieren Muster durch Diffusion, wenn sie mit einer hohen Frequenz bzw. mit einer niedrigen Feldstärke erzeugt wurden. Bei

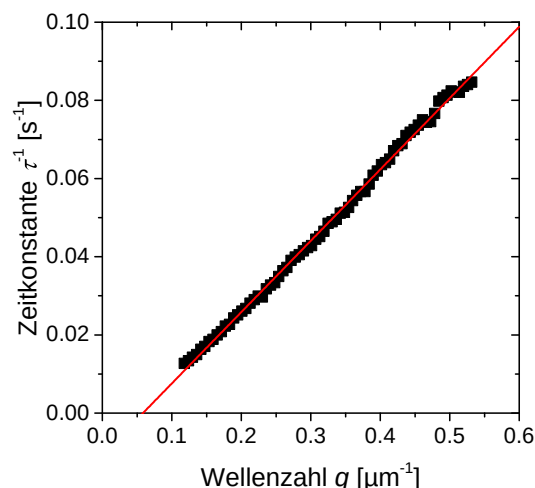


Abbildung 4.14: Dispersionsrelation von Muster 4a mit linearer q -Achse

4 Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder

Mustern, die durch kleine Frequenzen oder/und hohe Feldstärken erzeugt wurden, kommt es zu einer verlangsamten Homogenisierung. Die Geschwindigkeit der Homogenisierung ist unabhängig von der Konzentration in den Bereichen mit erhöhter Partikelkonzentration, dies wird in Tabelle 4.1 deutlich. Muster 3 und 4a weisen im Vergleich zu Muster 1 und 2 ähnliche Konzentrationsunterschiede auf, relaxieren aber komplett unterschiedlich. In Tabelle 4.1 sind außerdem die bestimmten "Diffusionskoeffizienten" genannt. Dabei ist zu beachten, dass es sich für Muster 4a und die langsamen Relaxationen von Muster 1 und 2 nur um einen Richtwert des ungefähren Anstiegs in der Dispersionsrelation handelt, nicht um eine Diffusionskonstante.

Tabelle 4.1: Konzentration der höheren konzentrierten Musterbereiche und effektiver Diffusionskoeffizient in Abhängigkeit des Musters

Muster	Konzentration der Muster [wt%]	Eff. Diffusionskoeffizient [$\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$]
1	6	0,2 und 1,8
2	5,5	0,1 und 1,5
3	7,5	2,0
4a	8	0,3
4b	6	0,002

Die Diffusionskoeffizienten der schnellen Relaxation, in denen Gleichung 4.8 gilt, liegen im Bereich von 1,5 bis $2\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt gut mit dem aus den Homogenisierungsexperimenten bestimmten Wert für 5 wt% von $D = 1,89 \pm 0,2\mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ (siehe Abschnitt 3.2.2) überein. Dagegen ist die nicht-diffusive Relaxation der Muster 1, 2 und 4a um etwa eine Größenordnung langsamer. Der Grund dafür liegt in Wechselwirkungen der Partikel untereinander. Bei niedrigen Frequenzen befinden sich die Partikel lange an einer Elektrode. Wenn die Feldstärke zusätzlich hoch ist, kommt es durch elektrohydrodynamischen Fluss in der Nähe der Elektroden nicht nur zu einer Annäherung der Partikel, sondern zur Bildung von Partikelaggregaten. In diesen Aggregaten sind die Partikel nicht nur lose aneinandergelagert, sondern es kommt allem Anschein nach zu einem teilweisen Verlust des Stabilisators an der Partikeloberfläche und somit zu einer starken Aggregation der Partikel. Dieser Prozess ist reversibel, allerdings verläuft das Auflösen dieser Aggregate wesentlich langsamer als die übliche Relaxation der Muster und kann nicht mehr durch die Diffusionsgleichung beschrieben werden. Muster 4b besteht aus einer Ansammlung solcher Aggregate. Die Aggregate selbst lösen sich nur sehr langsam wieder auf, der effektive Diffusionskoeffizient beim Muster 4b ist um zwei Größenordnungen kleiner als der Diffusionskoeffizient der Pigmentpartikel (Tabelle 4.1). Es diffundieren bei der Relaxation des Musters 4a in erster Linie die Partikelaggregate, für die ein wesentlich kleinerer Diffusionskoeffizient zu erwarten ist. Dies ist besonders gut in einigen Videos von der Homogenisierung der Muster, die mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gemacht wurden, zu erkennen (siehe Anhang). In Abb. 4.15 sind einige Bildausschnitte zu sehen, die die Homogenisierung einer strukturierten Insel (Muster 4) zeigen. Es kommt zunächst zu einer Bewegung der Aggregate vom Zentrum der Insel weg, das Auflösen der Aggregate selbst ist im Vergleich dazu noch wesentlich langsamer.

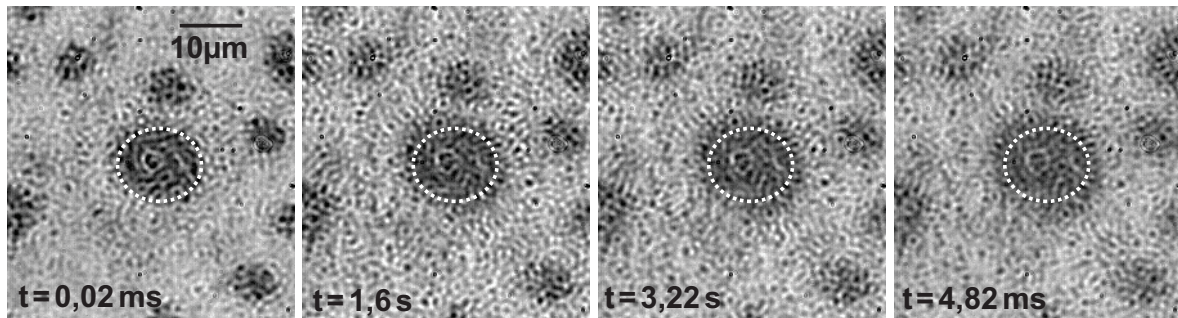


Abbildung 4.15: Auflösung der Muster 4, die weiße gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung der Bewegung der Inselgrenze, die Zeitenangaben beziehen sich auf das Abschalten des Feldes

Entsteht in einer Zelle, an der sehr hohe Felder ($>25 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$) angelegt sind, eine Blase (z. B. durch einen Funkenüberschlag), sind auch nach Abschalten des Feldes in der Blase deutlich Strukturen an den Elektrodenflächen zu erkennen (Abb. 4.16). Das zeigt, dass sich die Partikelaggregate an den Elektroden befinden. Wird wieder ein Feld angelegt, lösen sich die Aggregate weitestgehend an den Stellen auf, an denen Dispersion in die Blase hineinwandert. Die Aggregate sind also größtenteils reversibel.

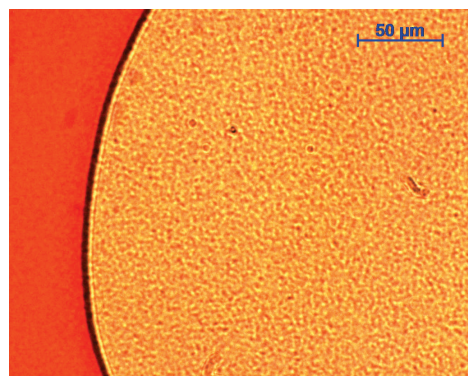


Abbildung 4.16: Partikelaggregate (kleine rote Strukturen auf der rechten Seite des Bildes) an einer Elektrode in einer Blase

Einfluss von Konzentration und Zelltypen

Das Muster 4a wird in ähnlicher Weise bei Dispersionen mit Konzentrationen abweichend von der bisher in diesem Kapitel behandelten Konzentration von 5 wt% beobachtet. Dafür müssen jeweils unterschiedliche Feldstärken und Frequenzen verwendet werden, um ein vergleichbares Muster zu erhalten. Die sich ergebende Dispersionsrelation ist im Rahmen des Fehlerbereiches unabhängig von der verwendeten Konzentration der Dispersion (Abb. 4.17a).

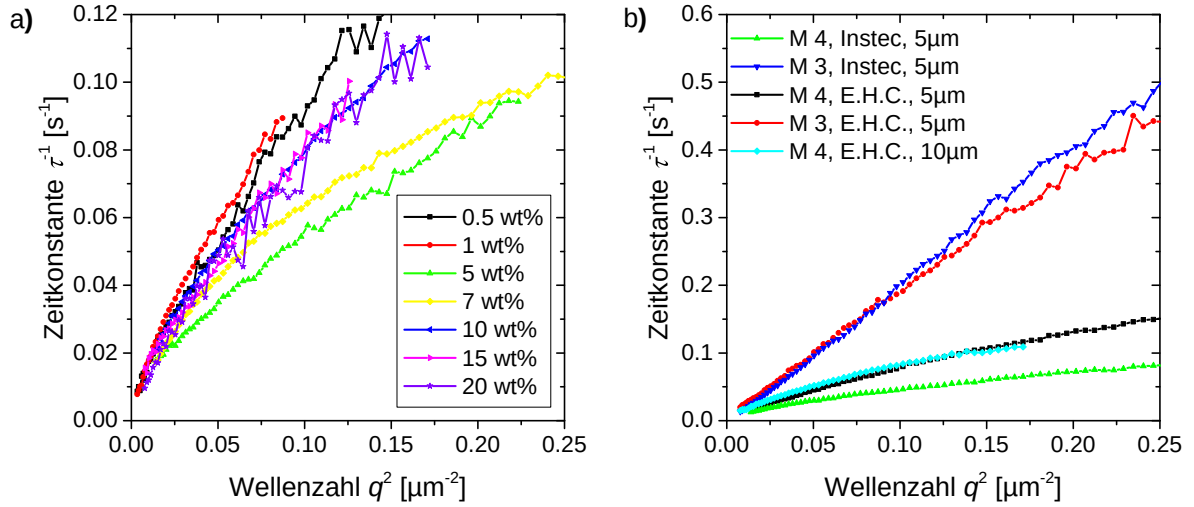


Abbildung 4.17: Einfluss von a) Dispersionskonzentration (Muster 4) und b) Zelltyp (Muster 3 und 4) auf die Relaxation

Bei der Verwendung von anderen Zellen (E.H.C. Corp.) und einer dickeren Zelle relaxieren die Muster 3 und 4 qualitativ ebenso wie in den im vorherigen Abschnitt verwendeten Zellen (4.17b). Bei Muster 4 kommt es lediglich zu einer leicht beschleunigten Homogenisierung im Vergleich zu dem bisher verwendeten Zelltyp (Instec). Der Grund dafür ist die leicht unterschiedliche Elektrodenbeschichtung.

Temperatur und UV-Licht

Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt, sind die Phasenseparationsmuster empfindlich bezüglich UV-Licht. Die naheliegendste Erklärung dafür ist eine Erwärmung der Dispersion durch Absorption des Lichtes. Zur näheren Untersuchung wurde die Musterrelaxation von Muster 4a sowohl bei verschiedenen UV-Licht Intensitäten als auch bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Während der Bestrahlung mit UV-Licht einer Quecksilberdampf Lampe relaxiert das Muster bei hohen Wellenzahlen etwas schneller als ohne Bestrahlung (Abb. 4.18a), es lösen sich also vor allem kleinere Strukturen schneller auf.

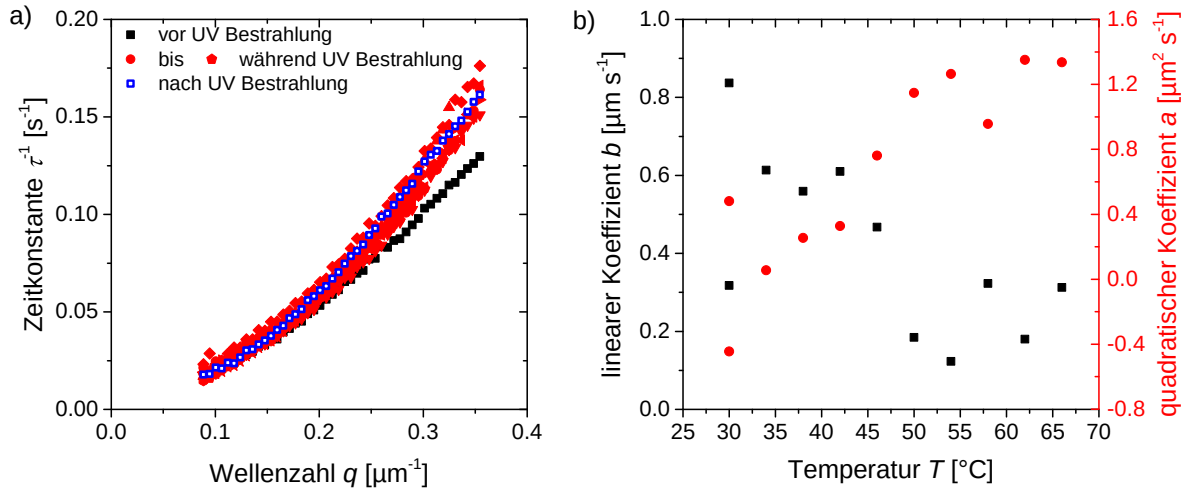


Abbildung 4.18: a) Einfluss von UV-Bestrahlung (Quecksilberdampfampe) auf die Dispersionsrelation bei Dispersionskonzentration $c = 5 \text{ wt}\%$ und Zelldicke $5 \mu\text{m}$; b) Lineare und quadratische Relaxationskoeffizienten (Gleichung 4.9) der Dispersionsrelation bei verschiedenen Temperaturen bei Dispersionskonzentration $c = 10 \text{ wt}\%$ und Zelldicke $5 \mu\text{m}$

Es ist außerdem zu erkennen, dass die Dispersionsrelation des Musters 4a während und direkt nach der Bestrahlung mit UV Licht eine fast quadratische Abhängigkeit von der Wellenzahl hat, im Gegensatz zur nahezu linearen Abhängigkeit ohne UV-Licht (siehe Abb. 4.14). Das deutet darauf hin, dass die Diffusion der einzelnen Partikel bei der Relaxation unter zusätzlicher Bestrahlung mit UV Licht weniger behindert wird als bei Beleuchtung nur mit weißem Licht.

Ein ähnlicher Effekt ist bei der Erwärmung der Dispersion zu erkennen. Die Dispersionsrelation zeigt eine Abhängigkeit von q , die zwischen linear und quadratisch liegt, wobei die quadratische Abhängigkeit einen diffusiven Prozess beschreibt. Die Dispersionsrelation wurde somit mit einer Funktion

$$\tau^{-1} = a q^2 + b q + c \quad (4.9)$$

angenähert, die Koeffizienten des quadratischen und linearen Anteils a und b sind in Abb. 4.18b zu sehen. Dabei ist der Koeffizient des linearen Anteils ein Maß für die Behinderung der Diffusion der einzelnen Partikel und deutet auf eine Aggregatbildung hin. Mit steigender Temperatur sinkt der lineare Anteil, während der quadratische Teil zunimmt. Beide Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Aggregate, die eine verlangsamte Homogenisierung bewirken, durch Wärme teilweise aufgelöst werden bzw. nicht entstehen.

4.4 Mögliche Musterbildungsmechanismen

Die hier beschriebene Musterbildung entsteht durch elektrohydrodynamische Effekte in der Nähe der Elektroden. Bedingung für das Auftreten solcher Effekte sind Ladungen in der Dispersion. Im folgenden wird der Ursprung und die Größenordnung der Ladungen in der Dispersion untersucht.

4.4.1 Ladungen in der Dispersion und Stromtransienten

Geladene Partikel in unpolaren Trägerflüssigkeiten sind aufgrund ihrer Anwendung z.B. in elektrophoretischen Displays [69, 70] oder als direkte Anwendung in der Kolloidstabilisierung [71] Gegenstand aktiver Forschung [72, 73, 74, 75]. Für die Untersuchung von Ladungen von Kolloidpartikeln gibt es verschiedene Methoden. Eine ist die optische Untersuchung der Bewegung von Partikeln in einem definierten elektrischen Feld [66, 72]. Eine breitere Anwendung findet die Messung von Transientenströmen bei Änderung eines angelegten Feldes, wie z.B. in [7, 76, 77], da bei dieser Methode Ladungsträger in beliebiger Größe untersucht werden können. So können mit dieser Methode auch die durch den Stabilisator eines Kolloids eingebrachten Ladungsträger charakterisiert werden [77, 64, 7]. Diese spielen für die Elektroresponsivität eines Kolloids eine wesentliche Rolle.

Transientenströme werden allgemein durch Anlegen einer Spannungsstufe an eine dünne (10-100 μm) Messzelle mit planaren Elektroden erzeugt. Die entstehenden Ströme werden mit Hilfe eines Stromverstärkers in eine gut messbare Spannung umgewandelt und die entsprechende Spannung mit einem Spannungsmessgerät, das eine Abtastfrequenz von über 1 kHz besitzt, gemessen. Die Transientenströme bei Anlegen einer Spannungsstufe zeigen je nach angelegter Spannung, Messzelldicke, Ladungsträgerdichte und -mobilität einen unterschiedlichen Verlauf.

Vor der genauen Analyse der Stromtransienten lassen sich wichtige Parameter aus deren Verlauf bestimmen. Es lassen sich näherungsweise die Ladungsträgerdichte n und die Mobilität μ der Ladungsträger bestimmen [78]:

$$n = \frac{1}{ZeS_{el}d} \int_0^{\infty} (I - I_{ss}) dt \quad (4.10)$$

$$\mu = \frac{I(t=0)d}{2ZenV_AS_{el}} \quad (4.11)$$

Dabei wird angenommen, dass positive und negative Ladungsträger die gleiche Ladungsdichte n aufweisen. Z ist die Anzahl der Elementarladungen pro Partikel und wird hier als 1 angenommen, e ist die Elementarladung, S_{el} die Elektrodenfläche, d der Abstand der Elektroden, I die Stromstärke und V_A ist die angelegte Spannung. I_{ss} ist der Strom, der nach Abfall des Transientenstroms aufgrund von Neubildung von Ladungsträgern erhalten bleibt.

Verschiedene Verläufe der Stromtransienten können anhand von zwei dimensionslosen Parametern für die Spannung und die Konzentration unterschieden werden [64]. Die dimensionslose Spannung lautet [64]

$$\varphi = \frac{eV_A}{kT} \quad (4.12)$$

Die dimensionslose Konzentration ist das Quadrat des Verhältnisses aus der Dicke der Messzelle und der Debye-Länge L_D in der Flüssigkeit mit Dielektrizitätskonstante ϵ_r [64]:

$$\varphi = \frac{d^2}{L_D^2} = \frac{2ne^2d^2}{\epsilon_0\epsilon_r kT} \quad (4.13)$$

Anhand der beiden dimensionslosen Parameter lassen sich verschiedene Fälle der Stromtransienten unterscheiden. Die Zeitabhängigkeit des Stromes nach der Spannungsstufe lässt eine Einteilung in 5 Bereiche zu. Die unterschiedlichen Mechanismen sind nach Neyts et al. [64]:

1) Kleine Konzentrationen und kleine Spannungen

Die Feldstärke und die Ladungsträgerkonzentration in der Flüssigkeit sind homogen. Die Bewegung der Ladungsträger kann mit der Ladung eines Kondensator verglichen werden [77] und der Strom sinkt exponentiell in Abhängigkeit von der Zeit.

2) Kleine Spannung und hohe Konzentrationen

Es bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht in der Nähe der Elektroden. Während der Entstehung der Doppelschicht sinkt der Strom exponentiell, wobei die Zeitkonstante im Gegensatz zum vorherigen Fall von der Konzentration abhängig ist. Nach Ausbildung der Doppelschicht kann es zu einer ambipolaren Diffusion kommen, die eine Verbreiterung der Doppelschicht bewirkt. Der Strom sinkt dann wie $I \propto t^{-3/2}$.

3) Hohe Spannung und kleine Konzentration

Es kommt zu einer Ladungstrennung durch Drift der Ladungsträger zu den Elektroden im homogenen Feld. Der Strom sinkt in diesem Fall wie $I \propto (1 - \frac{\mu V_A}{d^2} t)$.

4) Hohe Spannung und mittlere Konzentration

Es kommt zu einer Ausbildung von Raumladungszonen, die das Elektrische Feld in der Mitte abschirmen. Die Raumladungszonen verbreitern sich durch Drift der Ladungsträger zu den Elektroden, bis keine Ladungsträger mehr in der Mitte zwischen den Elektroden vorhanden sind. Bei einem Drift der Ladungsträger verhält sich der resultierende Strom wie $I \propto t^{-3/4}$. Ab dem Zeitpunkt $t_{dz} = \frac{\lambda d^2}{18 \varphi^2 D}$ (mit der Diffusionskonstante der Ladungsträger $D = \frac{\mu k T}{e}$), wenn keine Ladungsträger mehr in der Mitte vorhanden sind, sinkt der Strom abrupt ab.

5) Hohe Spannungen und hohe Konzentrationen

Bei noch höheren Konzentrationen als im vorherigen Fall kommt es durch die erhöhte Abschirmung zur Bildung von Diffusionsschichten. Es dominiert nicht mehr der Drift, sondern die Diffusion der Ladungen. In diesem Fall sinkt der Transientenstrom wie $I \propto t^{-1/2}$.

In allen Fällen der Transientenströme sinkt der Strom nicht auf Null, sondern es bleibt ein kleiner Strom erhalten. Dieser resultiert aus der Disproportionierung von ungeladenen Mizellen (siehe Abschnitt 4.1.1).

Experiment

Unter Einfluss eines elektrischen Feldes zeigen Dispersionen von Novoperm Carmine einen Transientenstrom, durch den die Ladungen in der Dispersion genauer untersucht werden können. So können unter anderem die Ladungsträgerdichte und die Beweglichkeit der Ladungsträger ermittelt werden (Gleichung 4.10 und 4.11). Die Messung der Stromtransienten wurde an der Universität Gent, Arbeitsgruppe K. Neyts, durchgeführt. Dafür wurde der experimentelle Aufbau von vorhergehenden Experimenten (z.B. [77]) in der Arbeitsgruppe K. Neyts zur Verfügung gestellt. Der schematische Aufbau zur Messung der Stromtransienten ist in Abb. 4.19 zu sehen.

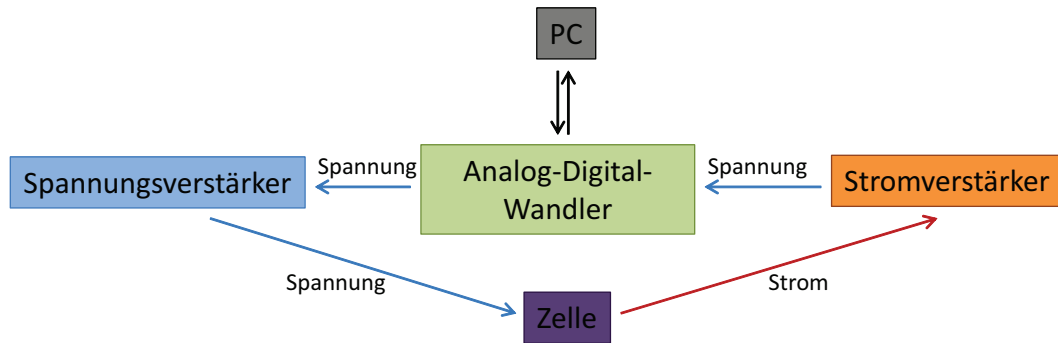


Abbildung 4.19: Schematischer Aufbau zur Messung der Stromtransienten

Verschiedene Konzentrationen der Dispersion mit Novoperm Carmine wurden in Messzellen vom Typ 1 (siehe Abschnitt 2.4.1) gefüllt. Spannungsstufen von 0 zur Spannung U (und von $-U$ bis U) wurden mit Hilfe eines Analog-Digital Wandlers erzeugt, 100-fach verstärkt und an die Zelle angelegt. Der resultierende Strom durch die Zelle wurde mit Hilfe eines Stromverstärkers (Keithley 428) in eine gut messbare Spannung umgewandelt, dabei beträgt der Umwandlungsfaktor 10^7 VA^{-1} . Die stromproportionale Spannung wird mit Hilfe eines Multifunktions-Datenerfassungsmoduls (National Instruments USB-6212) gemessen. Um Rauschen durch äußere elektrische Felder zu vermeiden, befand sich die Zelle während der Messung in einem Metallcontainer. Die Messung der Stromtransienten wurden für verschiedene Konzentrationen der Pigmentpartikel in der Dispersion durchgeführt. In Abb. 4.20 sind Beispiele für Stromtransienten mit einer Pigmentpartikelkonzentration von 15 wt% bei verschiedenen Spannungssprüngen von 0 V zur Spannung U zu sehen. Es sind deutlich verschiedene Regime der Stromantwortkurve zu sehen. Der Anfangsstrom ist nahezu konstant, im weiteren Verlauf kommt es zu einem Stromverlauf mit annähernd $I \propto t^{-1/2}$. Nach [64] entsteht eine solche Zeitabhängigkeit bei Ausbildung von Diffusionsschichten an den Elektroden. Nach einigen Sekunden sind die Diffusionsschichten aufgebaut und es kommt es zu einem nahezu konstanten niedrigen Strom, der auf eine konstante Neubildung von Ladungsträgern hinweist.

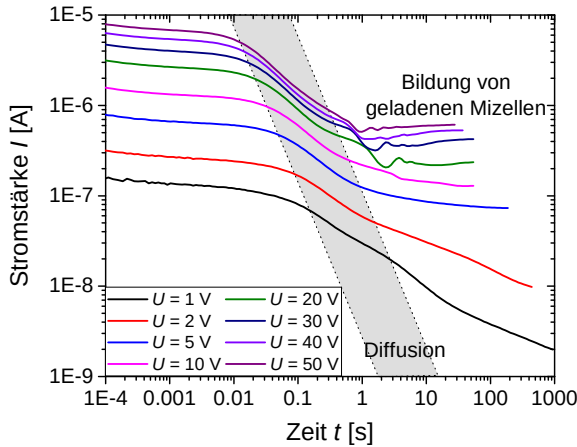


Abbildung 4.20: Stromtransienten von 15 wt% Dispersion in einer Zelle mit Zelldicke $d = 50 \mu\text{m}$, Spannungsstufen von 0 V zu U

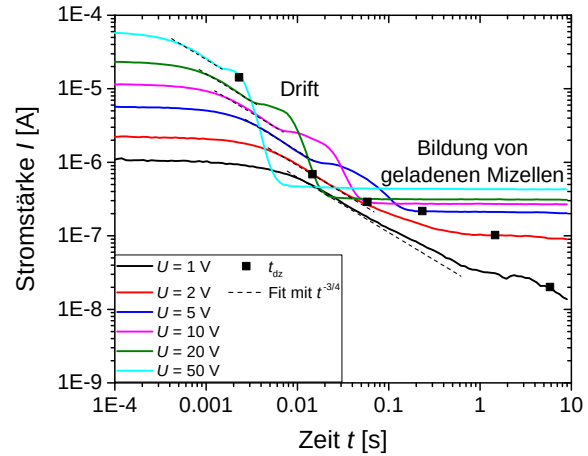


Abbildung 4.21: Stromtransienten von 7 wt% Solperse 11200 in Dodekan in einer Zelle mit Zelldicke $d = 10 \mu\text{m}$, Spannungsstufen von 0 V zu U

Die Verlaufsform der Stromtransienten ist ähnlich zu der Verlaufsform von Stromtransienten von inversen Mizellen eines Tensids in einem unpolaren Lösungsmittel. Das weist darauf hin, dass die Hauptursache für den Strom in der Dispersion vom Stabilisator gebildete inverse Mizellen sind. Es befinden sich in der Dispersion mit Stabilisator beschichtete Pigmentpartikel und zusätzlich freie Stabilisatormoleküle, die in der unpolaren Flüssigkeit inverse Mizellen bilden, siehe Abschnitt 4.1.1. Um dies zu überprüfen, wurde die Stromtransiente des reinen Stabilisators in Dodekan gemessen. In Abbildung 4.21 sind die Stromantwortkurven von 7 wt% Solperse 11200 in Dodekan zu sehen. Es ist ein deutliche Stromantwort zu erkennen, die einen ähnlichen Verlauf zeigt wie bei der Dispersion mit Pigmentpartikeln. Mit Hilfe der Gleichungen 4.10, 4.11, 4.12 und 4.13 wurde die dimensionslose Spannung und die dimensionslose Konzentration bestimmt. Für die verwendeten Spannungen liegt die dimensionslose Spannung im Bereich von $38 < \phi < 2000$ und die dimensionslose Konzentration im Bereich von $10^4 < \lambda < 3 \cdot 10^4$. Nach der Einteilung von Neyts et al. [64] entspricht das einer hohen Spannung und einer mittleren Konzentration (siehe oben). Zu erwarten ist in diesem Fall ein Driftstrom der Ladungsträger mit $I \propto t^{-3/4}$, der den Aufbau einer Doppelschicht bewirkt, bis zum Zeitpunkt t_{dz} , ab dem der Strom abrupt abfällt. Das Verhalten $I \propto t^{-3/4}$ wurde auch experimentell in einem kleinen Bereich vor dem Zeitpunkt t_{dz} gefunden. In Abbildung 4.21 sind in den betreffenden Bereichen der Stromverlauf $I \propto t^{-3/4}$ als gestrichelte Linie eingezeichnet und der Zeitpunkt des erwarteten (theoretischen) abrupten Stromabfalls t_{dz} als schwarze Würfel. Es ist zu erkennen, dass im Experiment für manche Spannungen der Zeitpunkt etwas früher auftritt. Der Strom fällt dabei wie erwartet nicht auf 0, sondern bleibt durch die Neubildung von geladenen Mizellen bei einem kleinen konstanten Wert.

Da nicht genau bekannt ist, welcher Anteil der Polymermoleküle in der Dispersion als freie Mizellen vorliegt, kann kein direkter Vergleich der Stromtransienten des Stabilisators zu einer Dispersion einer bestimmten Konzentration gezogen werden. Auffällig ist, dass die Stromantwort ohne Pigmentpartikel nach einer wesentlich kürzeren Zeit abgeklungen ist. Die Ladungsträger bewegen sich also in der Pigmentdispersion langsamer im Feld, was darauf hindeutet, dass auch die Pigmentpartikel an der Stromantwort beteiligt sind. Um den Einfluss des Stabi-

lisators genauer zu untersuchen, wurde bei Dispersionen der Konzentration 5 wt% und 20 wt% mit einer ursprünglichen Stabilisatorkonzentration von $c_s = 0,8$ die Menge des Stabilisators reduziert. Dafür wurden die Dispersionen zentrifugiert, der obere, klare Teil abgenommen und mit Dodekan auf die ursprüngliche Menge aufgefüllt. Die Stromantwortkurven dieser reduzierten Dispersionen im Vergleich zu den Originalen sind in Abb. 4.22 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die geringere Konzentration des Stabilisators die Stromstärke in allen Bereichen der Stromtransienten abnimmt. Vor allem bei langen Zeiten, wenn die Neubildung von geladenen Mizellen den Strom bestimmt, verringert sich die Stromstärke um fast eine Größenordnung. Ein großer Teil der Stromantwort ist also auf inverse Mizellen des Stabilisators zurückzuführen.

Die gemittelten Ergebnisse der Ladungsträgerdichten und Mobilitäten sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Mit steigender Konzentration der Pigmentpartikel c_{pp} steigt wie erwartet auch die Ladungsträgerkonzentration. Da das Verhältnis von Stabilisator zu Pigmentpartikeln in den nicht zentrifugierten Dispersionen konstant ist, ist für die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration sowohl die Konzentration der Pigmentpartikel als auch die der geladenen Mizellen verantwortlich.

Eine geringere Menge an Stabilisator bewirkt eine deutlich verringerte Ladungsträgerkonzentration. In der zentrifugierten 5 wt% Probe ist auch eine wesentlich verringerte Mobilität im Vergleich zur Originalprobe zu beobachten. Zusätzlich ist die Mobilität der Ladungsträger in der Dispersion nur etwa ein Drittel so groß wie die der Mizellen. Da eine verringerte Mobilität auf eine größere Durchschnittsgröße der Ladungsträger hindeutet, bestätigen diese Werte die Annahme, dass sowohl die Mizellen des Stabilisators als auch die Pigmentpartikel zum Transientenstrom beitragen. Der Stabilisator bildet also Mizellen, die zum Teil geladen sind, und stabilisiert Ladungen auf den Partikeln.

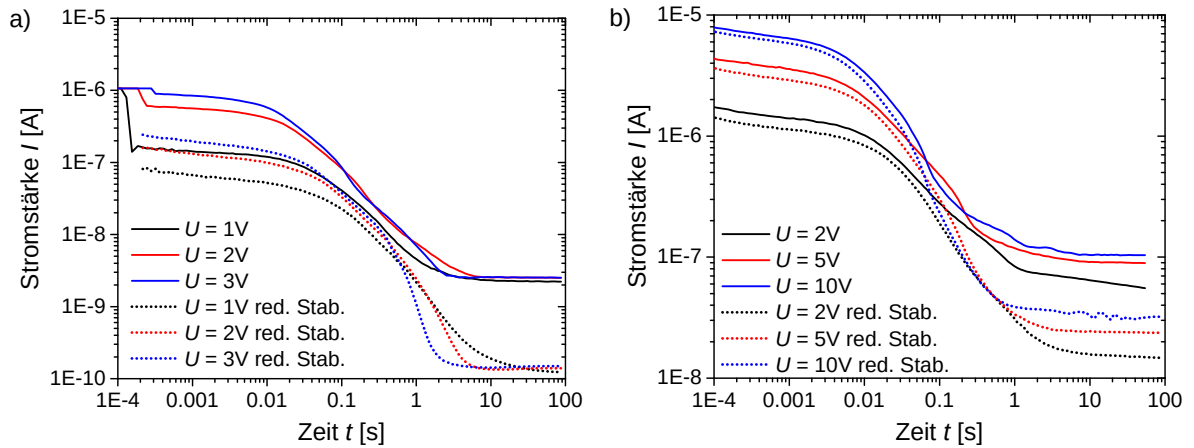


Abbildung 4.22: Stromtransienten von Dispersionen im Vergleich Dispersionen gleicher Konzentration mit reduzierter Stabilisatormenge, Zelldicke $d = 10 \mu\text{m}$; die Pigmentpartikelkonzentration ist a) 5 wt% und b) 20 wt%

Tabelle 4.2: Ladungsträgerdichte und Mobilität, bestimmt aus den Formeln 4.10 und 4.11, in Abhängigkeit der Pigmentpartikelkonzentration c_{pp}

Material	Ladungsträgerdichte [m^{-3}]	Mobilität [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]
$c_{pp}=5 \text{ wt}\%$	$2,2 \cdot 10^{20} \pm 8 \cdot 10^{19}$	$3,6 \cdot 10^{-10} \pm 3 \cdot 10^{-11}$
$c_{pp}=15 \text{ wt}\%$	$6,2 \cdot 10^{20} \pm 2 \cdot 10^{20}$	$4,2 \cdot 10^{-10} \pm 1 \cdot 10^{-10}$
$c_{pp}=20 \text{ wt}\%$	$1,4 \cdot 10^{21} \pm 5 \cdot 10^{20}$	$2,1 \cdot 10^{-10} \pm 1 \cdot 10^{-10}$
Dodekan mit Stabilisator	$4,6 \cdot 10^{20} \pm 7 \cdot 10^{19}$	$7,9 \cdot 10^{-10} \pm 1 \cdot 10^{-10}$
$c_{pp}=5 \text{ wt}\%$, reduzierter Stab.	$1,1 \cdot 10^{20} \pm 1 \cdot 10^{19}$	$2,5 \cdot 10^{-10} \pm 2 \cdot 10^{-11}$
$c_{pp}=20 \text{ wt}\%$, reduzierter Stab.	$1,0 \cdot 10^{21} \pm 2 \cdot 10^{20}$	$2,3 \cdot 10^{-10} \pm 5 \cdot 10^{-11}$

4.4.2 Ladung der Pigmentpartikel Novoperm Carmine

Um herauszufinden, ob die Ladung der Pigmentpartikel Novoperm Carmine in der Dispersion (in Anwesenheit des Stabilisators) positiv oder negativ ist, wurde die Dispersion in eine Messzelle mit ineinandergreifenden Elektroden (Typ 2, siehe Abb. 2.18b) gefüllt und eine Gleichspannung angelegt. Dafür wurde eine niedrige Konzentration (1 wt%) gewählt, um den Einfluss von Fluss durch die Bewegung der Mizellen im Feld so gering wie möglich zu halten. In Abb. 4.23 ist deutlich zu erkennen, dass der Großteil der Partikel sich an der negativen Elektrode anlagert und beim Feldwechsel ebenfalls die Elektrode wechselt. Es ist also davon auszugehen, dass die Partikel Novoperm Carmine in der hier untersuchten Dispersion positiv geladen sind.

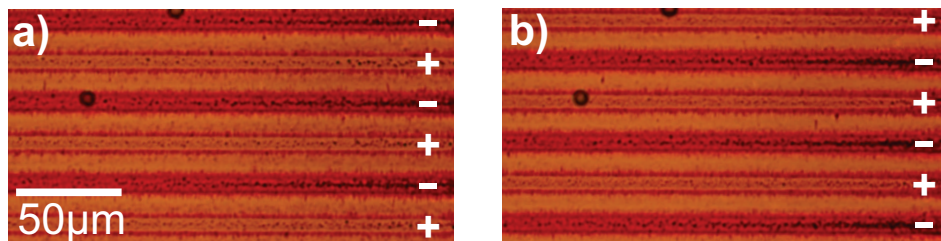


Abbildung 4.23: Dispersion (1 wt%) im elektrischen Gleichfeld, $U = 60 \text{ V}$, Zelldicke $7.3 \text{ }\mu\text{m}$; die Elektroden verlaufen horizontal, die Pigmentpartikel sammeln sich an der negativen Elektrode

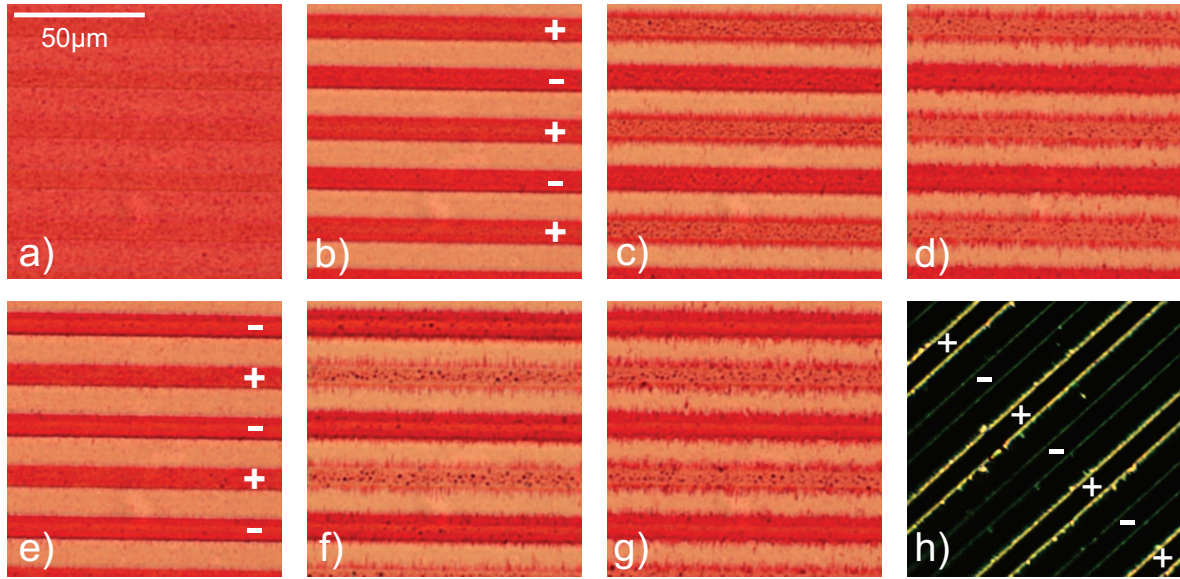


Abbildung 4.24: 1 wt% Dispersion im Rechtecksfeld mit $U_{pp} = 60 \text{ V}$ a) ohne Feld b) direkt nach Einschalten des Feldes ($t = 0$), c) $t = 1,8 \text{ s}$, d) $t = 11,0 \text{ s}$, e) nach Umschalten des Feldes ($t = 14,0 \text{ s}$), f) $t = 24,4 \text{ s}$, g) $t = 36,0 \text{ s}$, h) bei eingeschaltetem Feld unter gekreuzten Polarisatoren (Elektroden diagonal)

Beim Anlegen einer Rechteckspannung mit niedriger Frequenz kann der Verlauf der Partikelverteilung an den Elektroden beobachtet werden. In Abb. 4.24b) bis g) sind Bilder der Dispersion im Verlauf einer Periode einer Rechteckspannung zu sehen. Bild 4.24a zeigt den Zustand ohne Feld. Beim Anlegen des Feldes lagern sich die Pigmentpartikel zunächst sowohl an der negativen als auch an der positiven Elektrode an (Abb. 4.24b). Der Grund dafür ist vermutlich der Aufbau der elektrochemischen Doppelschicht an den Elektroden durch geladene Stabilisatormizellen. Während des Aufbaus der Doppelschicht kommt es zeitweise zu einer Umkehrung des Feldes in der Nähe der Elektroden, sodass sich in diesem Bereich auch die positiv geladenen Pigmentpartikel in der Nähe der positiven Elektrode anlagern können. Wenn die Ladungstrennung der Mizellen abgeschlossen ist, entsteht ein labiler Gleichgewichtszustand mit abgeschirmtem elektrischen Feld in der Mitte der Zelle. Kleine Fluktuationen in der Ladungsverteilung bewirken dann, dass sich die positiv geladenen Pigmentpartikel von der positiven Elektrode zur negativen Elektrode bewegen (Abb. 4.24c). Dies ist unter dem Mikroskop als „springende“ rote Punkte zu beobachten. Nach einigen Sekunden ist ein Zustand erreicht, bei dem die meisten Pigmentpartikel sich an der negativen Elektrode angelagert haben. Auffällig ist allerdings, dass sich auch eine nicht zu vernachlässigende Anzahl von Partikeln an der positiven Elektrode befindet. Vor allem im Randbereich, aber auch in der Mitte der Elektrode befinden sich noch Pigmentpartikel. Unter gekreuzten Polarisatoren wird sichtbar, dass die Pigmentpartikel an der positiven Elektrode im elektrischen Feld ausgerichtet sind (Abb. 4.24h). Der Grund dafür könnte ein Fluss durch die Bewegung von neu entstandenen geladenen Mizellen in Richtung der Elektroden sein.

4.4.3 Bewegung der Partikel im Muster

Wie in Abschnitt 4.4.2 bereits beschrieben, bewegen sich die Pigmentpartikel im elektrischen Feld zu den Elektroden. Zur näheren Untersuchung dieses Effektes im Wechselfeld wurden bei angelegtem elektrischen Feld weitere Aufnahmen mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gemacht. Abbildung 4.25 zeigt Ausschnitte einer Folge von Bildern, bei einer Feldstärke von $E_{pp} = 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und einer Frequenz von $f = 70 \text{ Hz}$.

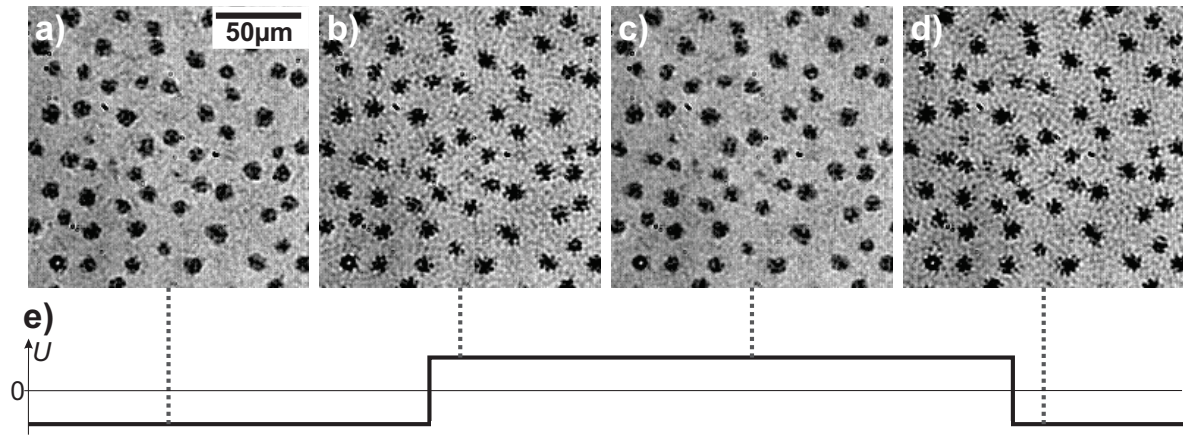


Abbildung 4.25: Bildfolge des Musters zu verschiedenen Zeiten während einer Spannungsperiode bei einer Feldstärke von $E_{pp} = 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und einer Frequenz von 70 Hz, a) $t = 0$, b) $t = 4 \text{ ms}$, c) $t = 7 \text{ ms}$, d) $t = 11 \text{ ms}$, e) zeigt den Verlauf der Spannung

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Struktur des Musters sich direkt nach dem Vorzeichenwechsel des Feldes ändert. Das Muster 4b entsteht zwischen und auf den Inseln (siehe Abb. 4.25b), und löst sich bei konstanter Feldstärke langsam auf (Abb. 4.25c). Daraus kann geschlossen werden, dass die Partikel sich beim Vorzeichenwechsel des Feldes zu einer der Elektroden bewegen und dort aggregieren. Zu berücksichtigen ist dabei, dass die Muster für beide Richtungen des elektrischen Feldes gleich aussehen. Die punktförmigen Unterstrukturen, die sich bei konstanter Feldstärke langsam auflösen, zeigen, dass es durch den Vorzeichenwechsel zu einem Fluss in der Zelle kommt, der die Partikel zu einer Elektrode mitreißt. Dieser Fluss entsteht, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, durch die Mizellen des Stabilisators. Die periodische Wiederholung des Flusses bewirkt wiederum die Entstehung der einige Mikrometer großen Inseln von angenäherten Partikeln. Zur Veranschaulichung der Partikeldynamik während der Periodendurchläufe der Wechselfeldspannung wurde eine Fouriertransformation der Bilder durchgeführt. Für die häufigste Wellenzahl der Inseln, $q = 0,183 \mu\text{m}^{-1}$, wurde die Fouriertransformierte der Extinktion A_c bestimmt. In Abb. 4.26 ist die Abhängigkeit von A_c von der Zeit für 7 Perioden dargestellt.

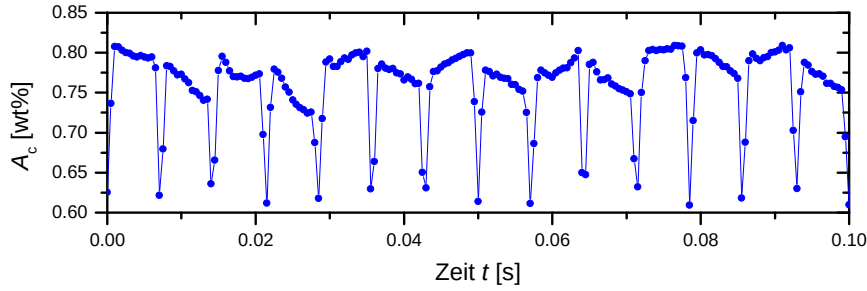


Abbildung 4.26: Extinktion des transmittierten Lichtes der Inseln in Abhängigkeit der Zeit bei einer Feldstärke von $E_{pp} = 12 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und einer Frequenz von 70 Hz, die Bildrate beträgt 2000 Bilder pro Sekunde.

Das Umschalten des Feldes ist deutlich als Einbruch der Extinktion des transmittierten Lichtes der Inseln zu erkennen. Aufgrund der Bewegung der Partikel zu diesem Zeitpunkt kommt es zu einer erhöhten Streuung, die wiederum eine geringere Absorption und damit auch eine geringere Extinktion bewirkt.

4.5 Elektrooptische Effekte in der homogenen Dispersion

4.5.1 Qualitative Untersuchung

Die erhöhte Streuung beim Umschalten des Feldes tritt ebenfalls in der homogenen Dispersion auf. Dazu wurde ein ähnliches Experiment wie in Abschnitt 4.4.3 mit Hilfe einer Photodiode durchgeführt. Es wurde eine Dispersion von der Konzentration 1 wt% verwendet, um die Effekte des überflüssigen Stabilisators zu minimieren. Zellen vom Typ 1 wurden verwendet. Ebenso wie bei dem Muster ist bei der Umpolung des Feldes deutlich der Einbruch der Intensität zu erkennen (Abb. 4.27a), es kommt also auch im musterfreien Zustand zu einer Partikelbewegung in Richtung der Elektroden. Die Tiefe des Peaks bei Umpolung des Feldes sinkt mit steigender Frequenz (Abb. 4.27b). Das deutet darauf hin, dass die Partikel sich im Feld ausrichten und die Ausrichtung bei hohen Frequenzen nicht mehr vollständig ablaufen kann.

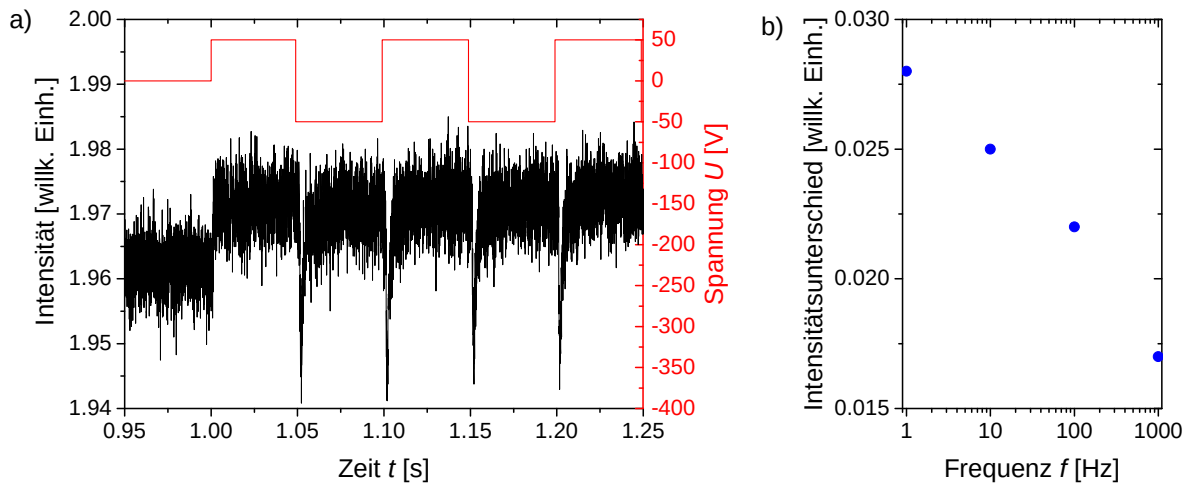


Abbildung 4.27: a) Transmittierte Intensität in bei angelegtem Wechselfeld mit $E_{pp} = 10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, modifiziert übernommen von Kathrin May et al. RSC Adv., 4:44223–44228, 2014. - Published by The Royal Society of Chemistry. b) Tiefe der Peaks bei Vorzeichenwechsel des Feldes in Abhängigkeit der Frequenz

Beim Anlegen des Feldes ($t = 1 \text{ s}$) ist außerdem eine deutliche Intensitätserhöhung messbar, die auch nach Umpolung des Feldes erhalten bleibt. Dies ist ebenfalls ein Hinweis darauf, dass es zu einer Ausrichtung der Partikel im Feld kommt.

4.5.2 Stabilisatoreinfluss

Um den Einfluss der Stabilisatorkonzentration auf die Ausrichtung der Pigmentpartikel Novoperm Carmine genauer zu untersuchen, wurden Experimente zur Messung der Doppelbrechung durchgeführt. Dafür wurde der im folgenden Kapitel (5, Abb. 5.3) vorgestellte Aufbau verwendet, allerdings wurde statt eines Magnetfeldes ein elektrisches Wechselfeld verwendet, das direkt an die Zelle angelegt wird. Das Rechteckfeld wurde mit Hilfe eines Frequenzgenerators (TTi Arbitrary waveform generator TGA1241) erzeugt und 12x verstärkt. Zur Messung der Doppelbrechung soll eine Ausrichtung der Partikel parallel zur verwendeten Zelloberfläche erreicht werden, entsprechend wurden bei diesen Versuchen Zellen vom Typ 2 (ineinandergreifende Elektroden) verwendet. Die verwendeten Zellen haben eine Dicke von $7,3 \mu\text{m}$, die Breite des Bereichs zwischen des Elektroden beträgt $12 \mu\text{m}$ und die Elektrodenbreite $8 \mu\text{m}$. Untersucht wurden zwei Dispersionen der Konzentration 15 wt%, mit verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen $c_s = \frac{m_s}{m_{pp}}$, dabei ist m_s die Masse des Stabilisators und m_{pp} die Masse der Pigmentpartikel. Verwendet wurden $c_s = 0,8$ und $c_s = 1,5$.

4 Musterbildung und Doppelbrechung induziert durch elektrische Felder

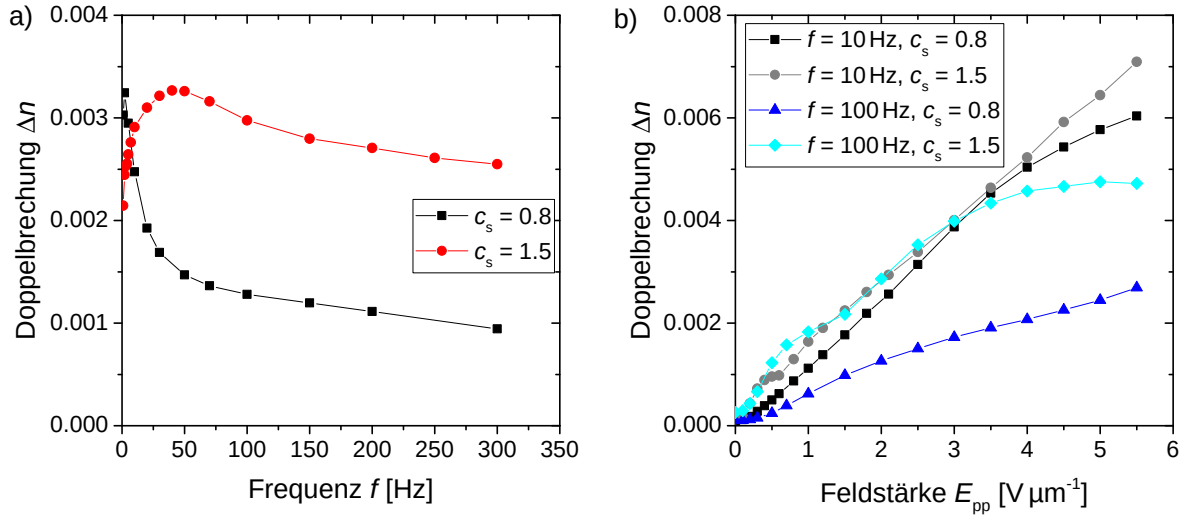


Abbildung 4.28: Doppelbrechung von Dispersionen aus Novopern Carmine mit der Konzentration 15 wt% im elektrischen Rechteckfeld bei verschiedenen Konzentrationen des Stabilisators c_s , a) Variation der Frequenz bei konstanter Feldstärke $E_{pp} = 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$, b) Variation der Feldstärke bei konstanten Frequenzen $f = 10 \text{ Hz}$ und $f = 100 \text{ Hz}$

Es wurden verschiedene Feldstärken und Frequenzen untersucht. Dabei wurde jeweils eine Messgröße konstant gehalten, und die andere von kleinen zu großen Werten durchlaufen. Zwischen jeweils zwei Messpunkten wurde das elektrische Feld ausgeschaltet. In Abbildung 4.28a ist der Verlauf der Doppelbrechung bei konstanter Feldstärke $E_{pp} = 2 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ und Variation der Frequenz zwischen 1 Hz und 300 Hz dargestellt. Der Verlauf der Doppelbrechungskurven der verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen unterscheidet sich deutlich. Bei $c_s = 0,8$ liegt das Maximum der Doppelbrechung bei etwa $f = 2 \text{ Hz}$, bei der höheren Stabilisatorkonzentration verschiebt sich das Maximum zu größeren Frequenzen und liegt etwa bei $f = 40 \text{ Hz}$. Bei kleinen Frequenzen ist die Doppelbrechung in der Dispersion mit $c_s = 0,8$ größer. Dieser Effekt lässt sich durch die Abschirmung des elektrischen Feldes bei hoher Stabilisatorkonzentration und der daraus resultierenden höheren Ladungskonzentration in der Dispersion erklären. Bei hohen Frequenzen dagegen zeigt sich in der Dispersion mit $c_s = 1,5$ eine höhere Ausrichtung. Die Dispersion mit hoher Stabilisatorkonzentration zeigt außerdem einen wesentlich langsameren Abfall der Doppelbrechung mit der Frequenz. Dieser Effekt könnte auf eine verbesserte Stabilität der Pigmentpartikel gegenüber Aggregation in elektrischen Feldern durch erhöhte Stabilisatorkonzentration hinweisen. Die Doppelbrechung in Abhängigkeit der Feldstärke bei konstanter Frequenz zeigt bei beiden Stabilisatorkonzentrationen einen ungewöhnlichen Verlauf (4.28b). Würde es sich um einen reinen Kerr-Effekt handeln, wäre eine quadratische Abhängigkeit der Doppelbrechung von der Feldstärke zu erwarten, $\Delta n \propto E^2$. Das ist allerdings nur bei sehr kleinen Feldstärken der Fall. Bei höheren Feldstärken spielt nicht nur die Ausrichtung der Partikel durch ihre dielektrische Anisotropie eine Rolle, sondern auch elektrohydrodynamische Effekte. Diese bewirken einen Fluss in der Zelle, der die Pigmentpartikel ausrichtet. Der Übergang zwischen den beiden Ausrichtungsmechanismen ist bei der hohen Stabilisatorkonzentration deutlich an einer Steigungsänderung in der Messkurve bei etwas unter 1 V zu erkennen.

4.6 Schlussfolgerungen

In Dispersionen von Novoperm Carmine in einer unpolaren Trägerflüssigkeit lassen sich in elektrischen Wechselfeldern in Abhängigkeit der Feldstärke und Frequenz Konzentrationsmuster erzeugen. Diese spezielle elektrooptische Eigenschaft der Dispersionen entsteht durch die Bewegung von Ladungsträgern im elektrischen Feld, die einen Fluss bewirken (elektrohydrodynamische Effekte). Durch die Anwesenheit und Neubildung von inversen Mizellen des Stabilisators kommt es im elektrischen Feld zu einem Fluss in der Dispersion, der auf die Partikel wirkt. Zusätzlich bewirkt der Stabilisator eine positive Ladung der Pigmentpartikel in der Dispersion. Trotz der Ladung der Partikel dominieren bei den elektrischen Eigenschaften der Dispersion die inversen Mizellen aus dem Stabilisator.

Die Muster sind empfindlich gegenüber Lichteinwirkung, speziell gegenüber Licht mit niedrigen Wellenlängen und sind abhängig von der Konzentration der Dispersion. Eine Fourieranalyse der Relaxation der Muster zeigt, dass es zwei verschiedene Prozesse bei der Musterbildung gibt: Bei niedrigen Feldstärken und hohen Frequenzen bilden sich Ansammlungen von stabilisierten Partikeln, die nach Abschalten des Feldes durch Diffusion homogenisieren. Hohe Feldstärken und kleine Frequenzen führen zu einer starken Aggregation der Partikel an der Elektroden. So kommt es bei der Relaxation dieser Muster nicht nur zu einer langsameren diffusiven Homogenisierung der Aggregate, sondern zusätzlich zu einer Rückbildung der Aggregate, die zu einer Abweichung von der diffusiven Dispersionsrelation $\tau^{-1} = Dq^2$ führt. Die Rückbildung der Aggregate kann durch UV-Licht und Wärmeeinwirkung minimal beschleunigt werden.

Die stäbchenförmigen Partikel werden durch zwei verschiedene Mechanismen im elektrischen Wechselfeld ausgerichtet. Bei kleinen Feldstärken kommt es zu einem Kerr-Effekt durch die Anisotropie der Dielektrizitätskonstante der Partikel. Bei hohen Feldstärken und hohen Stabilisatorkonzentrationen überwiegt eine Ausrichtung der Partikel durch einen Fluss senkrecht zu den Elektroden.

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Magnetooptische Eigenschaften einer Dispersion nicht-magnetischer Teilchen können durch die Zugabe einer kleinen Menge magnetischer Nanopartikel deutlich verstärkt werden. Um dieses Phänomen zu verstehen werden in diesem Kapitel die magnetooptischen Eigenschaften von Dispersionen aus Novoperm Carmine und Permanent Rubine, jeweils versetzt mit einer kleinen Menge an magnetischen Partikeln, untersucht. Die Doppelbrechung der Mischungen wird bestimmt und die Konzentrationsabhängigkeit experimentell untersucht und mit einem numerischen Modell verglichen. Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden bereits zu großen Teilen veröffentlicht [79, 80].

5.1 Einführung

5.1.1 Onsager-Theorie

Die spontane Ausrichtung von anisometrischen Partikeln in kolloidalen Dispersionen wurde bereits 1949 von Onsager [4] theoretisch untersucht. Er fand, dass der Grund für die spontane Ausrichtung von Partikeln bei hohen Konzentrationen die Konkurrenz von Translations- und Rotationsentropie ist. Ab einer bestimmten Konzentration der Partikel ist der Gewinn an Translationsentropie durch Ausrichten der Partikel größer als der Verlust von Rotationsentropie. Dieser Effekt kann rechnerisch über die Minimierung der Gesamtentropie nachgewiesen werden. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie bestimmte Onsager näherungsweise die Entropie S geteilt durch die Boltzmann-Konstante k ($B_p = \frac{S}{k}$ des Kolloids (viriale Entwicklung):

$$\ln B_p = N_p \left(1 + \ln \left(\frac{V}{N_p} \right) + \frac{1}{2} \beta_1 \frac{N_p}{V} + \frac{1}{2} \beta_2 \left(\frac{N_p}{V} \right)^2 + \dots \right) \quad (5.1)$$

dabei ist N die Teilchenzahl, V das Volumen des Systems und $\beta_{1,2}$ die Korrekturfaktoren zum idealen Gas, die die Wechselwirkung der Teilchen berücksichtigen (Virialkoeffizienten). β_1 ist ein Maß für paarweise Wechselwirkung und β_2 für Wechselwirkung zwischen drei Partikeln, höhere Terme beschreiben entsprechend Wechselwirkungen mit mehr Teilchen. In der Onsager-Theorie werden nur paarweise Wechselwirkungen berücksichtigt. Die Wechselwirkungen sind in der Onsager-Theorie nur „harte“ Wechselwirkungen, die das ausgeschlossene Volumen für ein Teilchen durch die Anwesenheit eines zweiten beschreiben. Das ausgeschlossene Volumen b ist dabei $b = -0,5 \beta_1$. Für zwei Kugeln ist das ausgeschlossene Volumen $b_{\text{Kugel}} = 4 V_{\text{Kugel}}$ pro Teilchen, das Entsprechende gilt für das ausgeschlossene Volumen von zwei gleich großen Stäbchen, die in einem Winkel von $\gamma = 0^\circ$ zueinander stehen. In Abbildung 5.1 ist das ausgeschlossene Volumen von zwei Stäbchen mit Winkel $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$ zueinander schematisch dargestellt.

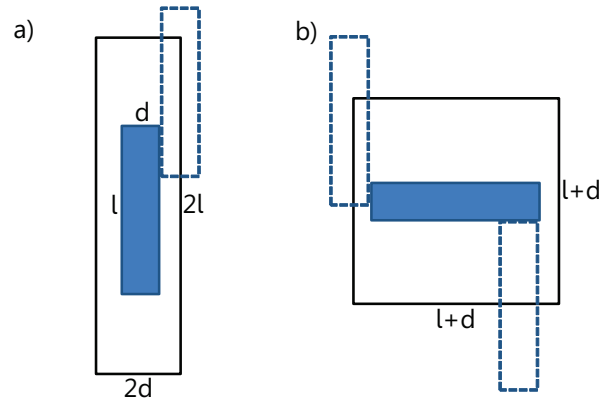


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des ausgeschlossenen Volumens von zwei Stäbchen mit Kontaktwinkel a) $\gamma = 0^\circ$ und b) $\gamma = 90^\circ$, nach [81]

In der Onsager-Theorie wird eine Verteilungsfunktion der Ausrichtungswinkel eingeführt, die durch Maximierung der Entropie bestimmt wird. Dies geschieht unter der Bedingung, dass die Länge der Partikel viel größer ist als die Breite, $L \gg D$. Die sich ergebende Verteilungsfunktion hängt von der Form der Partikel und deren Konzentration ab. Ergibt sich eine konstante Verteilungsfunktion $f(\vec{a}) = \text{konst.}$, wobei $\vec{a}$ die Ausrichtung der ausgezeichneten Achse des Partikels angibt, ist das Kolloid isotrop. In den anderen Fällen ist die Dispersion anisotrop, z.B. in der nematischen oder auch smektischen Phase. Idealerweise hat die Verteilungsfunktion zwei Maxima im Winkelbereich $0 \leq \gamma < 2\pi$. Es entsteht also eine Vorzugsrichtung der Partikel bei hohen Konzentrationen nur aufgrund des ausgeschlossenen Volumens, die einer flüssigkristallinen Phase entspricht. Die Onsager-Theorie wurde vielfach erweitert auf verschiedene Spezialfälle. Für das hier betrachtete System ist besonders die Arbeit von Lekkerkerker et al. [82] wichtig. Lekkerkerker erweiterte die Theorie auf zwei Partikelsorten, beide mit einem Aspektverhältnis $L \gg D$. Er fand dabei unter anderem, dass die Übergangskonzentration für die nematische Phase für beide Partikelsorten durch die Mischung abnimmt. Dies ist für die hier betrachteten polydispersen Partikel von Bedeutung. Eine zusätzliche Erweiterung wurde von Slyusarenko et al. [83] entwickelt. Sie betrachten zusätzlich ein Magnetfeld und eine der beiden Partikelsorten erhält ein magnetisches Moment, sodass es sich im Magnetfeld ausrichtet. Diese Theorie wird in Abschnitt 5.3.1 zur numerischen Bestimmung der Doppelbrechung der Pigmentdispersionen mit stäbchenförmigen Partikeln verwendet.

5.1.2 Magnetooptische Eigenschaften

Im Gegensatz zu elektrooptischen Eigenschaften (Änderung der optischen Eigenschaften durch elektrische Felder) finden magnetooptische Eigenschaften von Materialien weniger Anwendungen, haben aber dennoch wichtige Auswirkungen. Beispiele für magnetooptische Effekte sind der Faraday-Effekt, der magnetooptische Kerr-Effekt und der hier ebenfalls untersuchte Cotton-Mouton-Effekt. Beim Faraday-Effekt wird die Drehung der Polarisationsrichtung von Licht, das durch ein magnetooptisch-aktives Medium tritt, durch ein magnetisches Feld parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichtes untersucht. Beim magnetooptischen Kerr-Effekt wird die Drehung der Polarisation durch Reflexion an einem Material untersucht. Der Cotton-Mouton Effekt beschreibt die Entstehung von Doppelbrechung in einem Material unter Ein-

wirkung eines Magnetfeldes bei einem Lichtstrahl, der das Material senkrecht zum Magnetfeld durchstrahlt. Bei diesem Effekt ist die durch das Magnetfeld B induzierte Doppelbrechung proportional zum Quadrat des Feldes:

$$\Delta n = \lambda K_{\text{CM}} B^2 \quad (5.2)$$

dabei ist λ die Wellenlänge des Lichtes und K_{CM} die Cotton-Mouton-Konstante. Die Cotton-Mouton Konstante ist eine Materialkonstante, sie beträgt z.B. für Benzol $K_{\text{CM}} = 7,8 \text{ T}^{-2} \text{ m}^{-1}$ [84] und für Nitrobenzol $K_{\text{CM}} = 0,02 \text{ T}^{-2} \text{ m}^{-1}$ [85]. Der Cotton-Mouton Effekt in Kolloiden wurde z.B. von van der Beek et al. [33] untersucht. In diesem Fall gilt für die Doppelbrechung bei kleinen Konzentrationen der Kolloidpartikel [33]

$$\Delta n = \frac{1}{15} \frac{\Delta n_s \Delta \xi}{kT} \frac{\varphi}{1 - \varphi/\varphi^*} \quad (5.3)$$

dabei ist Δn_s die spezifische Doppelbrechung, $\Delta \xi$ die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, k die Boltzmann Konstante, T die Temperatur, φ der Volumenanteil und φ^* ist der Volumenanteil, ab dem der isotrope Zustand instabil wird. Van der Beek et al. ermittelten eine Cotton-Mouton-Konstante für Gibbsit-Partikel von $K_{\text{CM}} \approx 20 \text{ T}^{-2} \text{ m}^{-1}$ [33].

5.1.3 Ferrofluide

Ferrofluide sind superparamagnetische Dispersionen magnetischer Teilchen (siehe Abb. 5.2), die ca. 10 nm groß sind. Als Trägerflüssigkeit wird Wasser oder Öl verwendet.

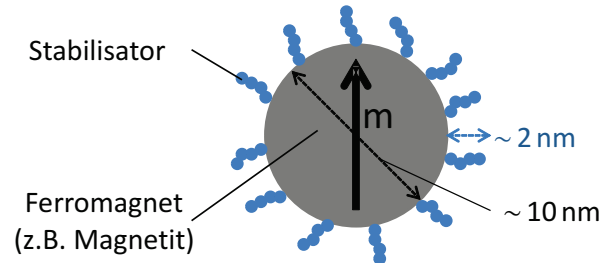


Abbildung 5.2: Skizze eines Ferrofluidpartikels

Als magnetische Teilchen werden Metalloxide, zum Beispiel Magnetit oder Maghemit, oder reine Metalle (Eisen oder Cobalt) verwendet. Da Metallpartikel in einem Ferrofluid leicht an der Luft oxidieren, basieren die meisten Ferrofluide auf Magnetit (Fe_3O_4). Während des Herstellungsprozesses von Magnetitpartikeln kann es leicht zur Entstehung von Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) kommen, sodass Ferrofluide auf Basis von Magnetit meistens auch einen kleinen Anteil Maghemit enthalten. Wegen ihrer geringen Größe besitzt jedes magnetische Partikel nur eine magnetische Domäne, die die Magnetisierung des Partikels bestimmt.

Van-der-Waals Kräfte zwischen den Partikeln bewirken eine Anziehung, die nicht durch die Brownsche Bewegung ausgeglichen werden kann. Um die Agglomeration zu verhindern, sind die einzelnen Partikel mit einer ca. 2 nm dicken Schicht aus polaren oder sehr langkettigen Beschichtungsmolekülen versehen, durch die eine abstoßende Kraft zwischen den Partikeln erzeugt wird. Die Brownsche Bewegung bewirkt außerdem, dass sich die magnetischen Partikel

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

unter Einwirkung von Schwerkraft nicht absetzen und die Dispersion auch in einem Magnetfeld stabil ist.

In Ferrofluiden kommt es trotz Stabilisierung unter bestimmten Umständen zu einer Ketten- und Clusterbildung der magnetischen Partikel. Dies kann sowohl im feldfreien Zustand bei eher großen Partikeln oder ungenügender Stabilisierung, aber auch im Magnetfeld geschehen. Der Grund ist die Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente der Partikel. Je größer die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie E_{dd} im Vergleich zur thermischen Energie ($E_{\text{therm}} = kT$) (Brownsche Bewegung) der Partikel ist, desto wahrscheinlicher ist eine Aggregation. Das Verhältnis der beiden Energien ist ein Maß für die Stabilität eines Ferrofluids gegen magnetische Agglomeration:

$$\frac{E_{dd}}{E_{\text{therm}}} = \frac{m^2 \mu_0}{2\pi d^3 kT} = \frac{\mu_0 M_d^2 V}{12kT} \quad (5.4)$$

Dabei ist m das magnetische Moment, d der Durchmesser und V das Volumen eines Partikels, μ_0 die magnetische Feldkonstante und M_d die Sättigungsmagnetisierung des magnetischen Materials (als Festkörper). Bei einem Verhältnis der Energien $\frac{E_{dd}}{E_{\text{therm}}} > 1$ kommt es zu einer Aggregation der Partikel.

Bei nicht stabilisierten Magnetitpartikeln ($M_d = 4,46 \cdot 10^5 \text{ A m}^{-1}$) ist die Grenze zur Aggregation bei einem Durchmesser von $d > 7,8 \text{ nm}$. Mit einem sterischen Stabilisator verringert sich die maximal mögliche Dipol-Dipol-Energie (bei Annäherung der Partikel) zu [86]

$$E_{dd} = \frac{\pi \mu_0 M_d^2 d^3}{9(l+2)^3} \quad (5.5)$$

Dabei ist $l = 2s/d$ und s der Abstand der Partikeloberflächen, also die doppelte Schichtbreite der Stabilisierungsschicht. Bei einer Stabilisierungsschichtdicke von 2 nm vergrößert sich der Grenzdurchmesser für die Clusterbildung auf 10 nm. Konventionelle Ferrofluide befinden sich mit einer üblichen Magnetitpartikelgröße von etwa 10 nm also an der Grenze zur Aggregatbildung.

Anwendung finden Ferrofluide zum Beispiel als Dichtung für Vakuum und als Kühlflüssigkeit in Lautsprechern. In der Erforschung ist außerdem die Anwendung in der Medizin.

5.1.4 Magnetooptische Effekte in Ferrofluiden

Magnetooptische Effekte in Ferrofluiden, speziell Doppelbrechung, sind experimentell schon seit langem beschrieben worden (z.B. [87]). Die Ursache der optischen Anisotropie und damit auch die theoretische Beschreibung sind bis heute nicht abschließend geklärt. Als Ursache kommen verschiedene Effekte in Frage [88, 89], die alle eine Ausrichtung des magnetischen Moments der Partikel im Magnetfeld gemeinsam haben. Im folgenden sind die möglichen Ursachen aufgelistet und die jeweiligen Argumente genannt, die gegen (oder für) diese Möglichkeit sprechen:

1) Optische Anisotropie der Partikel durch Gitterstruktur

Die meisten magnetischen Materialien haben eine kubische Gitterstruktur, in der im Allgemeinen keine optische Anisotropie bei sichtbarem Licht auftritt. In Dispersionen von Nanometer großen Partikeln spielt die optische Anisotropie der Kristalle keine Rolle [90, 89].

2) Magnetfeld-induzierte optische Anisotropie im Partikelmaterial

In den magnetischen Materialien wird eine optische Anisotropie induziert, allerdings ist die daraus resultierende Doppelbrechung wesentlich kleiner als die in den Experimenten gemessene [90, 89].

3) Formanisotropie der Partikel

Eine mögliche Formanisotropie der Partikel trägt zur Entstehung von Doppelbrechung bei. Experimentelle Daten z.B. von Hasmonay et al. [89] werden mit Hilfe dieser Annahme erklärt. Um experimentelle Ergebnisse mit hoher Doppelbrechung allein dadurch zu erklären, müsste eine systematische Formanisotropie der Partikel vorliegen, die weit über die nachgewiesenen Abweichungen von der Kugelform hinausgeht [88]. Ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass es sich nicht um einzelne sich ausrichtende Partikel handelt, ist die hohe Relaxationszeit der Doppelbrechung [88], die auf größere Strukturen hinweist.

4) Anisotrope Anordnung oder Aggregation der Partikel im Magnetfeld

Durch die Ausrichtung der magnetischen Momente im Feld kommt es zu richtungsabhängigen Kräften zwischen den Partikeln. Zwischen den Partikel gibt es in Feldrichtung eine anziehende Kraft, während die Partikel sich senkrecht zum Feld abstoßen. Für diese Art der Anziehung kann eine Kopplungskonstante definiert werden ([88, 86]) als

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{E_{\text{dd}}}{E_{\text{therm}}} \quad (5.6)$$

(siehe Gleichung 5.4). Die Kopplungskonstante beschreibt die Dipolwechselwirkung eines Partikels mit einem benachbarten im Vergleich zur thermischen Energie. Um eine Annäherung der Partikel und damit eine anisotrope Verteilung oder Aggregation zu erreichen, muss der Wert der Kopplungskonstante im Bereich von 1 liegen [88]. In diesem Fall sind allerdings auch im feldfreien Zustand bereits Aggregate im Ferrofluid vorhanden und es ergäbe sich nur ein unwesentlicher Effekt der im Feld gebildeten Ketten.

Die Kettenlänge im feldfreien Fall wurde von deGennes für diesen Fall hergeleitet und lautet [91, 86]

$$N_0 = \left(1 - \frac{2}{3} \varphi \kappa^{-3} e^{2\kappa}\right)^{-1} \quad (5.7)$$

Analog wurde die Kettenlänge bei hohen Feldern ermittelt zu [91, 86]

$$N_0 = \left(1 - \frac{2}{3} \varphi \kappa^{-2} e^{2\kappa}\right)^{-1} \quad (5.8)$$

Demnach wäre die Kettenlänge abhängig von der Konzentration der Partikel. Als Beispiel müsste bei einer Entstehung von Dimeren im Magnetfeld die Konzentration von Dimeren und damit der Doppelbrechung proportional zum Quadrat der Partikelkonzentration sein [88]. Experimentell beobachtet wird allerdings ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Doppelbrechung und der Konzentration. Dies deutet darauf hin, dass die Partikelketten bereits im Ferrofluid vorhanden sind.

5) Ausrichtung von vorhandenen Aggregaten

Aufgrund der in den vorherigen Fällen genannten Argumente ist die wahrscheinlichste Ursache für die Entstehung der Doppelbrechung, dass sich im Ferrofluid bereits kleine

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Aggregate von Partikeln befinden, die sich im Magnetfeld ausrichten. Die wahrscheinlichste Anordnung von Partikeln in Clustern mit wenigen (2-6) Partikeln sind kurze Ketten [88]. Die Anwesenheit von Partikelaggregaten erklärt außerdem die außergewöhnlich hohen Viskositäten von Ferrofluiden, auch in Abwesenheit von magnetischen Feldern. Anhand von Simulationen wurde bereits 1982 von Chantrell et al. [92] die Bildung von Agglomeraten von Cobaltpartikeln im feldfreien Zustand und mit magnetischem Feld untersucht. Sie fanden, dass die Aggregatbildung von der Größe der Partikel abhängig ist, wobei größere (15 nm) Cobaltpartikel längere Ketten und sogar Ringe bilden.

Im weiteren wird von der begründeten Annahme ausgegangen, dass im Ferrofluid auch im feldfreien Zustand kleine kettenförmige Aggregate vorhanden sind, die sich im Magnetfeld ausrichten. Durch die Ausrichtung der Ketten kommt es zu einer optischen Anisotropie, einem Cotton-Mouton-ähnlichen Effekt. Dies wurde mehrfach experimentell beobachtet, z.B. wiesen Taketomi et al. [85] in dünnen Schichten von magnetischen Flüssigkeiten eine feldinduzierte Doppelbrechung nach.

Auf Grundlage eines Modells von oszillierenden Dipolen untersuchten Xu et al. [93] die magnetfeldabhängige Doppelbrechung von kurzen Ketten magnetischer Partikel. In der Theorie wird angenommen, dass die Partikel sich wie permanente Dipole verhalten, die aufgrund ihrer Wechselwirkung lineare Ketten bilden. Im elektrischen Feld einer Lichtwelle entstehen oszillierende Dipole, die mit ihren Kettennachbarn aufgrund der Nähe wechselwirken [93]. Durch die Wechselwirkung entsteht eine Asymmetrie, die durch die Ausrichtung der Ketten beschrieben wird. Dadurch kommt es zu einer optischen Anisotropie in dem Ferrofluid. Mit Hilfe dieses Ansatzes bestimmen Xu et al. [93] die feldinduzierte Doppelbrechung zu

$$\Delta n = 0.5 \cdot n_r \cdot \varphi \cdot g \cdot \left(1 - \frac{3 \cdot \coth(a \cdot B)}{a \cdot B} + \frac{3}{(a \cdot B)^2} \right) \quad (5.9)$$

dabei ist n_r der Brechungsindex der Trägerflüssigkeit, φ der Volumenanteil von magnetischen Partikeln, $g = \chi_{||} - \chi_{\perp}$ ist die Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität, B ist das Magnetfeld und a ist definiert als $a = m_{ch}/(kT)$, wobei m_{ch} das magnetische Moment einer Kette/eines Aggregats ist und k die Boltzmann-Konstante. Angenommen wurde dabei, dass die Partikel das gleiche Volumen und gleiche optische Eigenschaften haben.

5.1.5 Magnetooptische Effekte in Dispersionen nicht-magnetischer Partikel

Nicht nur ferromagnetische Partikel in Dispersionen können magnetooptische Effekte zeigen, sondern auch anisometrische Partikel mit einer anisotropen magnetischen Suszeptibilität. Van der Beek et al. [33] zeigten, dass in Dispersionen aus plättchenförmigen Gibbsite-Partikeln ein außergewöhnlich starker Cotton-Mouton-Effekt beobachtet werden kann. Auch in Dispersionen von Partikeln, die allein keinen magnetooptischen Effekt zeigen, kann eine Ausrichtung der Partikel mit Hilfe von magnetischen Partikeln (oder Aggregaten) induziert werden. Dieser Effekt wurde von Kredentser et al. [94] experimentell gezeigt. Dafür untersuchten sie die induzierte Ausrichtung von stäbchenförmigen Vanadiumpentoxid-Kristallen mit Hilfe von runden Magnetit-Partikeln. Die Ausrichtung wurde quantitativ mit Hilfe der Doppelbrechung bei Variation der Magnetfeldstärke untersucht. Während V_2O_5 -Partikel in Dispersionen (ohne magnetische Partikel) keine magnetooptischen Eigenschaften zeigen, konnten die Autoren durch Zugabe der magnetischen Partikel eine feldinduzierte Doppelbrechung von bis zu $1,2 \cdot 10^{-4}$ beobachten. Dieser Effekt wurde von Slyusarenko et al. [83] theoretisch mit Hilfe der Onsager-

und Lekkerkerker-Theorie erklärt. Die Autoren betrachteten dafür ein binäres System aus magnetischen und nicht-magnetischen Stäbchen und berechneten numerisch den Ordnungsparameter beider Stäbchensorten in Abhängigkeit des Magnetfeldes (siehe Abschnitt 5.3.1). In diesem Kapitel werden anisometrische Pigmentpartikel mit Hilfe von Magnetitpartikeln ausgerichtet, sodass es zu einer starken Doppelbrechung ($>1 \cdot 10^{-2}$ für Permanent Rubine) kommt.

5.2 Versuch

Die induzierte Doppelbrechung von zwei verschiedenen Pigmentdispersionen wurde untersucht. Es wurden die bereits untersuchten stäbchenförmigen Pigmentpartikel Novoperm Carmine (Abschnitt 2.2) und plättchenförmige Partikel Permanent Rubine (Abschnitt 2.2) verwendet. Für die Mischung mit magnetischen Partikeln wurde das kommerziell erhältliche Ferrofluid APG935 (Ferrotec) verwendet. Die Partikel bestehen weitestgehend aus Magnetit und sind rund mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm. Die Dicke der Tensidschicht zur Stabilisierung des Ferrofluids wird mit 2 nm abgeschätzt [86].

5.2.1 Versuchsaufbau

Der verwendete Versuchsaufbau zur Bestimmung der Doppelbrechung ist in Abb. 5.3 schematisch dargestellt.

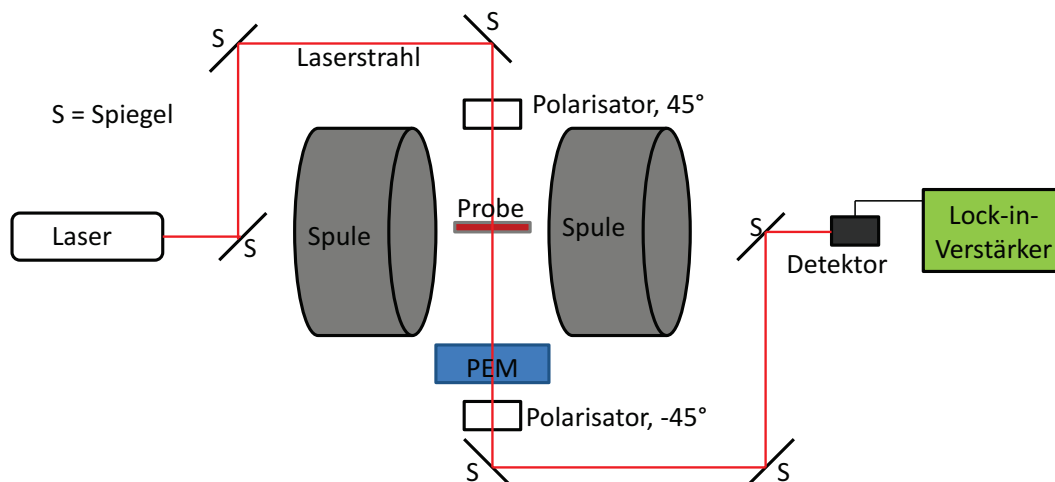


Abbildung 5.3: Skizze des Versuchsaufbaus

Der Laserstrahl eines Helium-Neon-Lasers ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) wird mit Hilfe von drei Spiegeln senkrecht durch einen Elektromagneten geleitet. Vor Durchstrahlung der Probe, die sich in der Mitte des Magneten befindet, durchtritt er einen Polarisator, der im Winkel von 45° zum Magnetfeld ausgerichtet ist. Der polarisierte Laserstrahl trifft dann senkrecht auf die Glasoberfläche der Glaszelle mit der zu untersuchenden Dispersion. Der durchtretende Anteil des Strahls mit geänderter Polarisation wird durch einen Photoelastischen Modulator und anschließend durch einen zum ersten Polarisator senkrechten Analysator geleitet. Die Intensität wird mit einem Detektor gemessen und in einen Lock-in-Verstärker geleitet.

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Der Photoelastische Modulator (PEM) bietet die Möglichkeit einer genaueren Messung der Doppelbrechung im Vergleich zu einfachen gekreuzten Polarisatoren. Der PEM besteht aus einem Kristall, der mit Hilfe des piezoelektrischen Effekts periodisch komprimiert und expandiert wird. Dadurch ändert sich der Brechungsindex des Kristalls ebenfalls periodisch, und es kommt zu einer Modulierung der Polarisation des durchtretenden Lichtes in der Frequenz des Modulators. Die genaue Auswirkung des PEMs in dem hier verwendeten Aufbau kann mit Hilfe von Jones-Matrizen verdeutlicht werden. Tritt das Laserlicht durch den ersten Polarisator (45°), hat die durchtretende Welle nach Gleichung 2.4 und 2.5 einen Jones Vektor

$$\vec{E}_1 = \mathbf{J}_p(45^\circ) \vec{E}_0 = 0,5 (E_{0x} + E_{0y}) \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

Trifft die polarisierte Welle auf die zu messende Probe, die durch eine Ausrichtung (0°) eine Phasenverschiebung von η erzeugt, ergibt sich mit Gleichung 2.6

$$\vec{E}_2 = \mathbf{J}_s(0^\circ, \eta) 0,5 \vec{E}_0 = 0,5 C \begin{pmatrix} e^{i\frac{\eta}{2}} \\ e^{-i\frac{\eta}{2}} \end{pmatrix} \quad (5.11)$$

mit $C = E_{0x} + E_{0y}$. Durch den Modulator, der parallel zur Probenausrichtung steht, erhält die Welle eine zusätzliche Phasenverschiebung um δ :

$$\vec{E}_3 = \mathbf{J}_s(0^\circ, \delta) \vec{E}_2 = 0,5 C \begin{pmatrix} e^{i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} \\ e^{-i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} \end{pmatrix} \quad (5.12)$$

Die vom Modulator erzeugte Phasenverschiebung δ ist zeitabhängig und periodisch mit der Modulationsfrequenz $\omega = 2\pi f$

$$\delta = A \sin(\omega t) \quad (5.13)$$

Die Welle mit elektrischem Feld E_3 tritt schließlich durch den Analysator mit Winkel 45° :

$$\vec{E}_4 = \mathbf{J}_p(-45^\circ) \vec{E}_3 = \frac{1}{4} C \begin{pmatrix} e^{i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} + e^{-i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} \\ e^{-i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} + e^{i\frac{\eta}{2}(\eta+\delta)} \end{pmatrix} = \frac{1}{4} C \sin\left(\frac{\eta + \delta}{2}\right) \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad (5.14)$$

Die Intensität der Welle ist dann

$$I = |\vec{E}_4|^2 = \frac{1}{8} |C|^2 \sin^2\left(\frac{\eta + \delta}{2}\right) = \frac{1}{16} |C|^2 (1 - \cos(\eta) \cos(\delta) + \sin(\eta) \sin(\delta)) \quad (5.15)$$

Zur weiteren Umformung wird die Jacobi-Anger-Erweiterung verwendet:

$$\cos(A \sin(\omega t)) = J_0(A) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A) \cos(2n\omega t) \quad (5.16)$$

$$\sin(A \sin(\omega t)) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(A) \sin((2n-1)\omega t) \quad (5.17)$$

dabei sind J_n Besselfunktionen erster Art und n gibt die Modenzahl an. Für die Intensität ergibt sich damit

$$I = \frac{1}{16} |C|^2 \left(1 - \cos(\eta) \left(J_0(A) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(A) \cos(2n\omega t) \right) + \sin(\eta) \left(2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n-1}(A) \sin((2n-1)\omega t) \right) \right) \quad (5.18)$$

Durch Messung des Verhältnisses von zwei Amplituden verschiedener Harmonischer lässt sich die Phasenverschiebung η der zu untersuchenden Probe bestimmen. Die einfachste Variante ist dabei die Messung der ersten und zweiten Harmonischen, also der Amplituden V_1 und V_2 mit der einfachen und doppelten Modulatorfrequenz ω . Das Verhältnis der beiden ist mit Gleichung 5.18 gegeben durch

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin(\eta) J_1(A)}{\cos(\eta) J_2(A)} \quad (5.19)$$

Somit ergibt sich für die Phasenverschiebung der Probe

$$\eta = \arctan\left(\frac{V_1 J_2(A)}{V_2 J_1(A)}\right) \quad (5.20)$$

Diese Methode wird in den folgenden Experimenten zur Messung der Doppelbrechung Δn verwendet. Die Doppelbrechung hängt über die Dicke der Probe d und die Wellenlänge des verwendeten Lichtes λ mit der Phasenverschiebung zusammen:

$$\Delta n = \frac{\eta \lambda}{2\pi d} \quad (5.21)$$

Als Amplitude der Modulation wurde dabei $A = 2,405$ rad gewählt, die erste Nullstelle von J_0 .

5.2.2 Herstellung der Mischungen

Die Pigmentdispersion werden bei der Herstellung (Susanne Klein) eingewogen, womit sich eine Konzentrationsangabe in Masseprozent ergibt. Da die für die physikalischen Vorgänge wichtige Größe der Volumenanteil ist, werden die Konzentrationen in Massenanteil umgerechnet in Volumenanteil. Für die Berechnungen wird angenommen, dass die Volumina der Flüssigkeiten und Partikel additiv sind. Daraus ergibt sich für die Dichte der Dispersion ρ_{sus}

$$\rho_{sus}(\varphi_{pm}) = \left(\varphi_{pm} \left(\rho_p^{-1} + \frac{\varphi_{pm}^{-1} - (1 + c_s)}{\rho_{dd}} + \frac{c_s}{\rho_s} \right) \right)^{-1} \quad (5.22)$$

dabei ist φ_{pm} der Massenanteil an Pigmentpartikeln, ρ_p die Dichte der Pigmentpartikel (Novoperm Carmine: $\rho_p = 1400 \text{ kg m}^{-3}$, Permanent Rubine: $\rho_p = 1600 \text{ kg m}^{-3}$), $\rho_{dd} = 750 \text{ kg m}^{-3}$ die Dichte von Dodekan, $\rho_s = 840 \text{ kg m}^{-3}$ die Dichte des Stabilisators und $c_s = \frac{m_s}{m_{pp}}$ das Verhältnis aus Masse des Stabilisators zu Masse der Pigmentpartikel. c_s ist in den hier vorgestellten Versuchen $c_s = 0,8$ oder $c_s = 1,5$, je nach Versuch. Die berechneten Dichten sind in Abb. 5.4a für den hier verwendeten Konzentrationsbereich dargestellt.

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

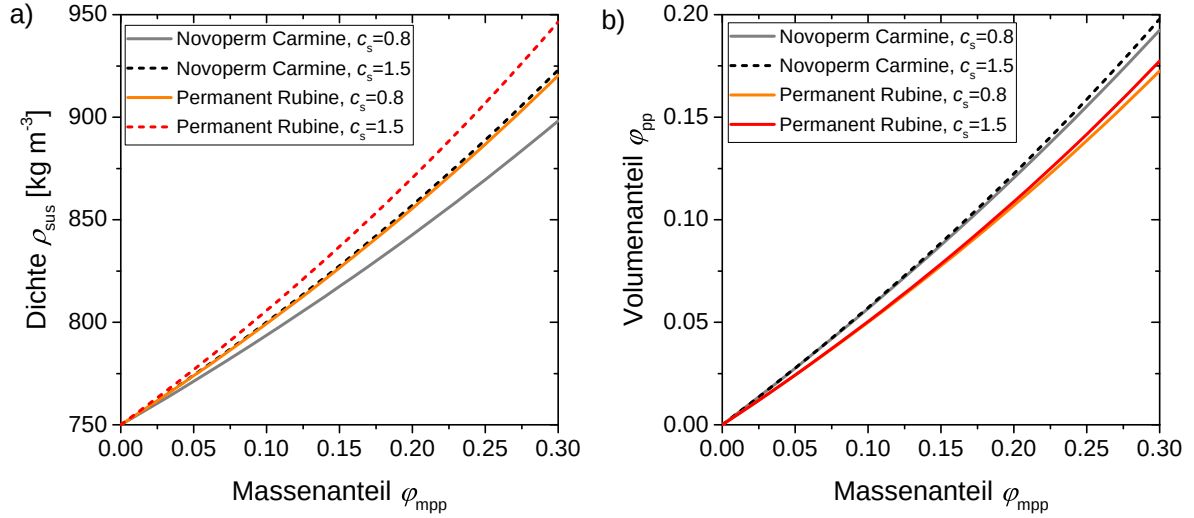


Abbildung 5.4: a) Dichte der Dispersionen in Abhängigkeit des Massenanteils der Pigmentpartikel, b) Zusammenhang zwischen Massen- und Volumenanteil der Pigmentpartikel in den verwendeten Dispersionen

Es ist zu erkennen, dass die Dichte etwas stärker als linear mit dem Massenanteil steigt. Der Volumenanteil an Pigmentpartikeln kann berechnet werden aus

$$\varphi_p = \left(1 + (\varphi_{\text{pm}}^{-1} - (1 + c_s)) \frac{\rho_p}{\rho_{\text{dd}}} + c_s \frac{\rho_p}{\rho_s} \right)^{-1} \quad (5.23)$$

Der Zusammenhang zwischen Volumen- und Massenanteil ist in Abb. 5.4b dargestellt. Zur Herstellung der Mischungen mit gewünschten Volumenanteilen von Pigment- und magnetischen Partikel wird zunächst die Dispersion mit Dodekan verdünnt. Die benötigte Konzentration als Massenanteil φ_{pm} kann mit Hilfe der konzentrationsabhängigen Dichte (Gleichung 5.22) durch Lösen der Gleichung

$$\left(1 - \frac{\varphi_{\text{mp}}}{\varphi_{\text{ff}}} \right) \frac{\varphi_{\text{pm}} \rho_{\text{sus}}(\varphi_{\text{pm}})}{\rho_p} - \varphi_p = 0 \quad (5.24)$$

bestimmt werden. Dabei ist φ_{mp} der gewünschte Volumenanteil an magnetischen Partikeln in der Mischung und φ_{ff} der Volumenanteil von magnetischen Partikeln im Ferrofluid. Es wird eine geeignete (höhere) Konzentration als fertige Dispersion mit Dodekan auf die gewünschte Konzentration verdünnt und zweimal für vier Minuten im Ultraschallbad gemischt. Zwischen den beiden Mischungsdurchläufen wird das Wasser im Ultraschallbad gewechselt, um ein zu starkes Aufheizen der Dispersion zu verhindern. Das Einbringen der magnetischen Partikel erfolgt durch Zugabe einer bestimmten Menge an Ferrofluid mit Volumenanteil der Partikel φ_{ff} (APG 935: $\varphi_{\text{ff}} = 0.039$), um den gewünschten Volumenanteil φ_{mp} bzw. Konzentration c_{mp} zu erreichen. Der dafür benötigte Anteil an Ferrofluid an der Gesamtmischung x lässt sich bestimmen aus

$$x = \left(\left(\frac{\varphi_{\text{ff}}}{\varphi_{\text{mp}}} - 1 \right) \frac{\rho_{\text{sus}}}{\rho_{\text{ff}}} + 1 \right)^{-1} \quad (5.25)$$

Um möglichst genaue Konzentrationen in der Mischung zu erhalten, wird erst die wesentlich geringere Menge an Ferrofluid gewogen und dann die Dispersion mit der aus 5.24 berechneten

Konzentration zugegeben. Das Ferrofluid wird durch Schütteln für wenige Minuten mit der Dispersion vermischt, anschließend wird die Mischung noch zweimal für vier Minuten im Ultraschallbad gemischt. Die Mischung wird dann in Zellen des Typs 2 (siehe Abschnitt 2.4.1) der Dicke 5 oder 10 μm gefüllt und mit Expoixidharz-Kleber verklebt um ein Austrocknen zu verhindern.

5.3 Novoperm Carmine

Dispersionen von Novoperm Carmine ohne magnetische Partikel zeigen in kleinen Magnetfeldern ($< 600 \text{ mT}$) keine reproduzierbare Doppelbrechung. In hohen Magnetfeldern (25 T) wurden Messungen durchgeführt, die eine Ausrichtung der stäbchenförmigen Partikel (ohne Mischung mit magnetischen Partikeln) senkrecht zum Feld zeigen [95]. Werden in die Dispersion dagegen kugelförmige magnetische Partikel in kleiner Konzentration gegeben, wird eine vergleichsweise starke Doppelbrechung gemessen. Das Ferrofluid ohne Pigmentpartikel zeigt ebenfalls eine sehr geringe Doppelbrechung. Dies wurde genutzt, um die induzierte Ausrichtung näher zu untersuchen. Dafür wurde das Ferrofluid mit Dodekan zu unterschiedlichen Konzentrationen c_{mp} der magnetischen Partikel verdünnt. In Abbildung 5.5 ist die Abhängigkeit der gemessenen Doppelbrechung vom Magnetfeld bei verschiedenen Konzentrationen dargestellt.

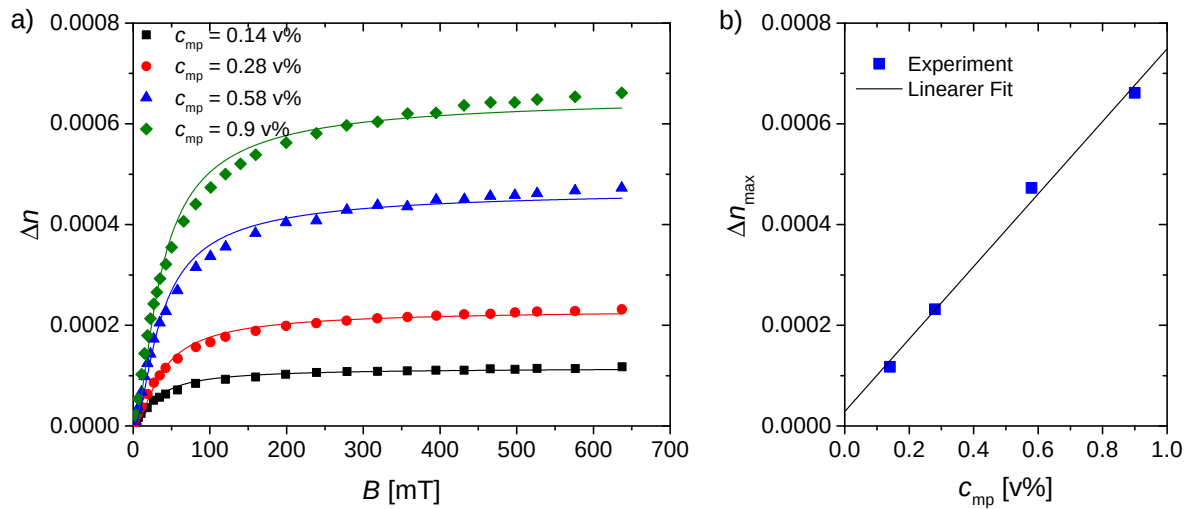


Abbildung 5.5: Doppelbrechung des verdünnten Ferrofluids bei verschiedenen Konzentrationen in Zellen der Dicke 10 μm , a) Abhängigkeit vom magnetischen Feld, b) Doppelbrechung bei einer Feldstärke von 640 mT, modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., Langmuir, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

Da die magnetischen Partikel annähernd kugelförmig sind, ist durch die Ausrichtung von einzelnen runden Partikeln im Magnetfeld keine Anisotropie der optischen Eigenschaften zu erwarten. Die messbare Doppelbrechung kann somit auf Aggregate, im einfachsten Fall kurze Ketten, die sich im Magnetfeld ausrichten, zurückgeführt werden. Diese feldinduzierte Doppelbrechung kann mit Hilfe eines Modells von Xu et al. [93] beschrieben werden. Beim Fitten der

experimentellen Daten mit Gleichung 5.9 ergibt sich ein mittleres magnetisches Moment einer Kette von $m_{\text{ch}} \approx 5 \cdot 10^{-19} \text{ Am}^2$, mit $g \approx 0,1$, unabhängig von der Konzentration. Das magnetische Moment eines einzelnen Magnetitpartikels der Größe 10 nm beträgt $m = 2,34 \cdot 10^{-19} \text{ Am}^2$, daraus ergibt sich eine mittlere Aggregatlänge von nur etwa 2 Partikeln.

Trotz der geringen Kettenlängen wird die Ausrichtung der Ketten teilweise auf die nicht-magnetischen Pigmentpartikel übertragen. Die daraus entstehende Doppelbrechung ist etwa um den Faktor 10 größer als die von magnetischen Partikeln in Dodekan.

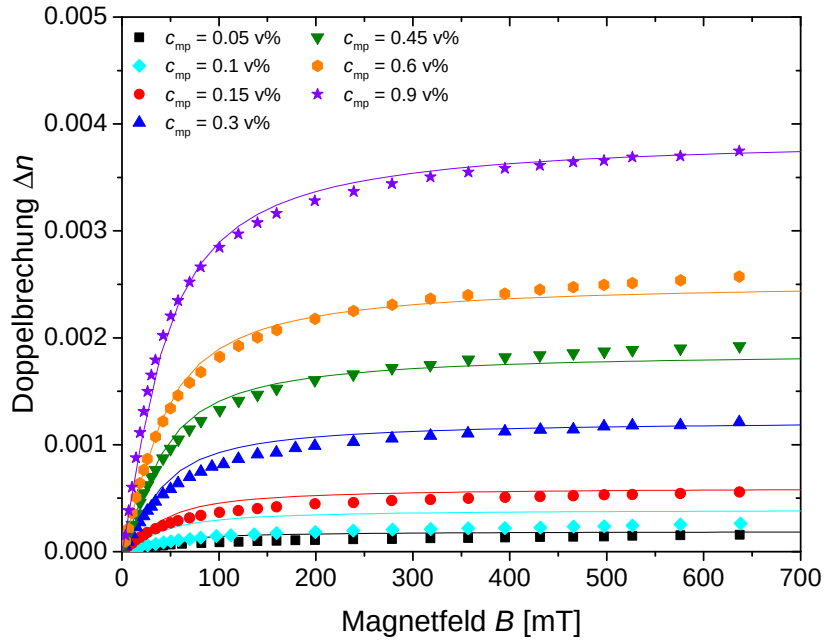


Abbildung 5.6: Magnetfeldabhängige Doppelbrechung von Mischungen aus Pigmentpartikeln mit der Konzentration $c_{\text{pp}} = 5 \text{ v\%}$ mit unterschiedlichen Konzentrationen von magnetischen Partikeln, die durchgezogenen Linien zeigen die numerische Näherung (Abschnitt 5.3.1), modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., *Langmuir*, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

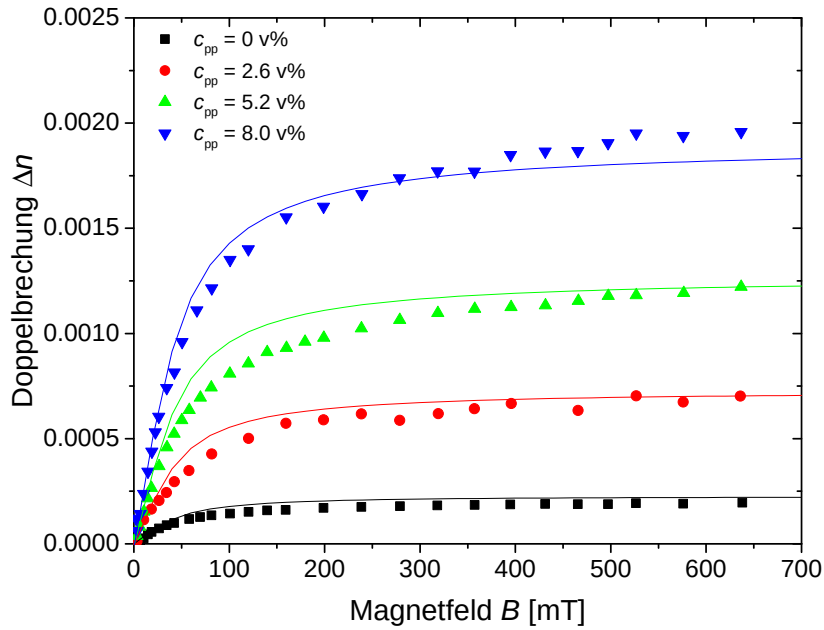


Abbildung 5.7: Magnetfeldabhängige Doppelbrechung von Mischungen aus magnetischen Partikel mit der Konzentration $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ mit unterschiedlichen Konzentrationen von Pigmentpartikeln, die durchgezogenen Linien zeigen die numerische Näherung (Abschnitt 5.3.1), modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., *Langmuir*, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

In Abb. 5.3 ist der Verlauf der Doppelbrechung bei konstanter Konzentration von Pigmentpartikeln (c_{pp}) bei verschiedenen Konzentrationen der magnetischen Partikel (c_{mp}) zu sehen. Wie zu erwarten ist, steigt die Doppelbrechung mit steigender Feldstärke an und es kommt zu einer Sättigung. Der Verlauf ähnelt entfernt einer Langevin-Funktion, die die Magnetisierung eines Ferrofluids beschreibt. Die maximale Doppelbrechung steigt im untersuchten Konzentrationsbereich ($0,05 \text{ v\%} \leq c_{mp} \leq 0,9 \text{ v\%}$) linear mit der Konzentration der magnetischen Partikel (5.9a). In Abbildung 5.3 ist die Doppelbrechung bei Variation von c_{pp} im Bereich von $c_{pp} = 0$ bis $c_{pp} = 8 \text{ v\%}$ bei konstanter Konzentration von magnetischen Partikeln $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ dargestellt.

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

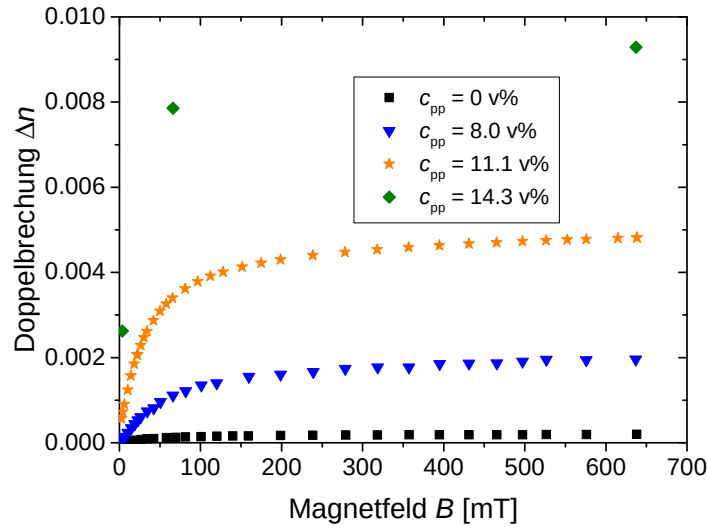


Abbildung 5.8: Magnetfeldabhängige Doppelbrechung von Mischungen aus magnetischen Partikel mit der Konzentration $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ mit unterschiedlichen (unter anderem hohen) Konzentrationen von Pigmentpartikeln, modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., Langmuir, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

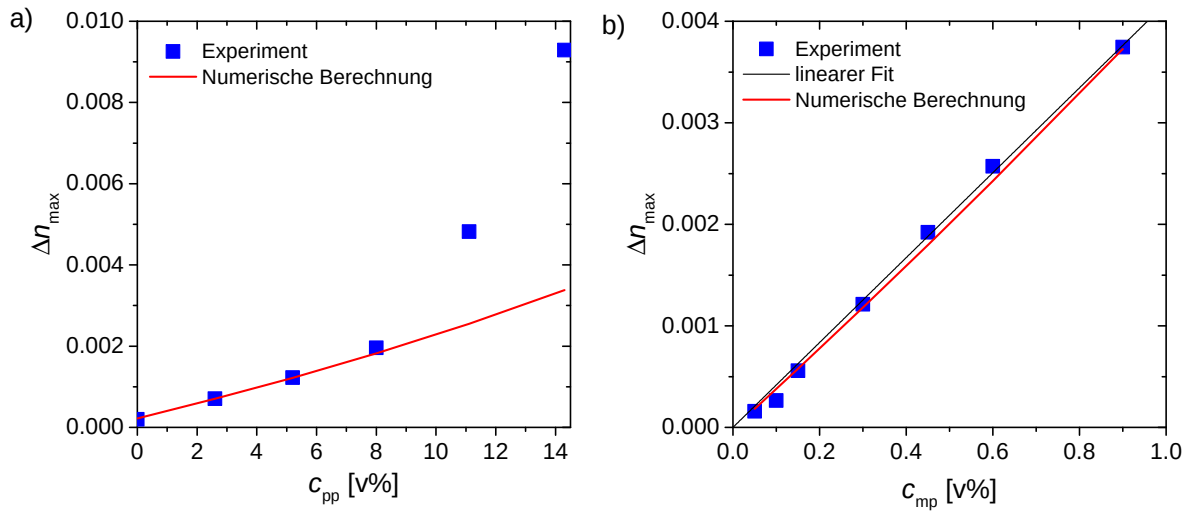


Abbildung 5.9: Sättigungsdoppelbrechung: a) bei konstanter Magnetpartikelkonzentration $c_{mp} = 0,3 \text{ vol\%}$ und variiert Pigmentpartikelkonzentration (c_{pp}), und b) bei konstanter Pigmentpartikelkonzentration $c_{pp} = 5 \text{ vol\%}$ und variiender Magnetpartikelkonzentration (c_{mp}), modifiziert übernommen mit Erlaubnis von Kathrin May et al., Langmuir, 32(20):5085–5093, 2016. Copyright 2016 American Chemical Society.

In diesem Konzentrationsbereich der Pigmente ist die Dispersion noch weitestgehend isotrop und die maximale Doppelbrechung steigt linear mit der Konzentration an (Abb. 5.9a). Für die maximale Doppelbrechung wurde als Näherung der Wert der Doppelbrechung bei einer

Feldstärke von $B = 640 \text{ mT}$ genommen.

Bei höheren Konzentrationen der Pigmente ($c_{pp} > 8 \text{ v\%}$) gibt es einen dramatischen Anstieg der Doppelbrechung aufgrund des Einsetzens der nematischen Phase (Abb. 5.9a).

5.3.1 Numerische Berechnung des Ordnungsgrades mit Hilfe der Lekkerkerker-Theorie

Numerische Berechnungen der Doppelbrechung wurden mit Hilfe einer Iterationsmethode von Herzfeld et al. [96] durchgeführt, die ebenfalls von Slyusarenko et al. [83] für eine Mischung von nichtmagnetischen und magnetischen kolloidalen Stäbchen verwendet wurde. Analog zur Onsager und Lekkerkerker-Theorie wird dafür die freie Energie des Systems minimiert. Für ein Zweikomponenten-System mit magnetischem Feld und einer magnetischen Partikelsorte sieht die freie Energie wie folgt aus [83]:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F}{Nk_B T} = & \frac{\mu^0}{k_B T} - 1 + \ln c + (1-x) \ln(1-x) + x \ln x + \\ & (1-x)\sigma_1 + x\sigma_2 + c[b_{11}(1-x)^2\rho_{11} + 2b_{12}x(1-x)\rho_{12} + \\ & b_{22}x^2\rho_{22}] - ax \int \cos\beta f_2(\Omega) d\Omega \end{aligned} \quad (5.26)$$

dabei ist μ^0 das chemische Potential, c ist die Anzahldichte der Partikel, x ist der Anteil der magnetischen Partikel (**2**) von der Gesamtanzahl von Stäbchen, $(1-x)$ ist der Anteil der nichtmagnetischen Partikel (**1**), $b_{ij} = \frac{\pi}{8} (D_i + D_j) L_i L_j$, β ist der Winkel zwischen dem Magnetfeld $\mathbf{H}$ und μ , dem magnetischen Moment der Stäbchen (**2**), Ω ist der Raumwinkel und σ_j und ρ_{ij} sind Funktionale, die von den Winkelverteilungsfunktionen der nichtmagnetischen (f_1) und magnetischen Partikel (f_2) abhängen [83]:

$$\sigma_j = \int f_j(\Omega) \ln(4\pi f_j(\Omega)) d\Omega, j = 1; 2 \quad (5.27)$$

$$\rho_{ij} = \frac{4}{\pi} \int \int |\sin \gamma| f_i(\Omega) f_j(\Omega') d\Omega d\Omega', i; j = 1; 2 \quad (5.28)$$

Die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Partikeln werden dabei vernachlässigt. Die Korrekturterme in Gleichung 5.26 beschreiben die Translationsentropie, das ausgeschlossene Volumen, den Effekt des ausgeschlossenen Volumens und den Einfluss des magnetischen Feldes. Eine Näherungslösung für den Ordnungsparameter der nichtmagnetischen Teilchen wird ebenfalls bestimmt für den Fall von hohen magnetischen Feldstärken und geringer Ordnung:

$$S_1 = \frac{\frac{b_{12}}{V_2} \varphi_2}{4 - \frac{b_{11}}{V_1} \varphi_1} \quad (5.29)$$

Für eine numerische Lösung ohne die Näherung hoher Felder führen Slyusarenko et al. diese Gleichung in Euler-Lagrange Gleichungen über [83]:

$$\ln 4\pi f_1(\Omega) = \lambda_1 - \frac{8c}{\pi} \int |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| [b_{11}(1-x)f_1(\Omega') + b_{12}xf_2(\Omega')] d\Omega' \quad (5.30)$$

$$\ln 4\pi f_2(\Omega) = \lambda_2 - \frac{8c}{\pi} \int |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| [b_{12}(1-x)f_1(\Omega') + b_{22}xf_2(\Omega')] d\Omega' + a \cos \beta \quad (5.31)$$

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Die Lösung der Gleichungen wurde für die Anwendung in dieser Arbeit mit Hilfe eines Matlab Programms durchgeführt, das die Iterationsmethode von Herzfeld et al. [96] verwendet und auf ein Zwei-Komponenten System übertragen. In der iterativem Form sehen die Gleichungen wie folgt aus:

$$f_{1;2i}^{n+1} = \tilde{f}_{1;2i}^{n+1} \left(\Delta\Theta \sum_{l=1}^J t_l \sin \Theta_l \tilde{f}_{1;2i}^{n+1} \right)^{-1} \quad (5.32)$$

mit

$$\tilde{f}_{1i}^{n+1} = \exp \left[-B \Delta\Theta \sum_{j=1}^J W(\Theta_i, \Theta_j) t_j \sin \Theta_j (b_{11}(1-x)f_{1j}^n + b_{12}x f_{2j}^n) \right] \quad (5.33)$$

$$\tilde{f}_{2i}^{n+1} = \exp \left[-B \Delta\Theta \sum_{j=1}^J W(\Theta_i, \Theta_j) t_j \sin \Theta_j (b_{12}(1-x)f_{1j}^n + b_{22}x f_{2j}^n) + a \cos \Theta_j \right] \quad (5.34)$$

und

$$W(\Theta_i, \Theta_j) = \frac{1}{2\pi} \Delta\phi \sum_{k=1}^{J_\phi} \sin(\arccos(\sin \Theta_i \sin \Theta_j \cos \phi + \cos \Theta_i \cos \Theta_j)) \quad (5.35)$$

Dabei sind Θ und ϕ Kugelkoordinaten der Stäbchenausrichtung und $\Delta\Theta = \pi/(2J)$ und $\Delta\phi = \pi/(2J_\phi)$ die Schrittweite der Winkel pro Iteration, also $\Theta_i = i \Delta\Theta$ mit $i = 0, 1, \dots, J$ und $\phi_k = k \Delta\phi$ und $k = 0, 1, \dots, J_\phi$. f_i ist der numerische Wert für $f(\Theta_i)$ und $t_i = 1$ für $i = 1, \dots, J-1$, $t_0 = t_J = 0, 5$.

Durch die Iterationen werden die Verteilungsfunktionen der Orientierung beider Stäbchenarten bestimmt. Dafür wurde angenommen, dass beide Partikelsorten monodispers sind, und Ketten magnetischer Partikel werden als magnetische Stäbchen mit der Länge von zwei runden Partikeln und der Breite von einem behandelt. Somit werden die magnetischen Partikel als Zylinder mit den Maßen $28 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ und einem magnetischen Moment von zwei runden magnetischen Partikeln $\mu_2 = 4,68 \cdot 10^{-19} \text{ Am}^2$ angenommen.

Mit den so bestimmten Verteilungsfunktionen kann der Ordnungsparameter S beider Partikelsorten ($i = 1; 2$) bestimmt werden durch

$$S_i = \int \frac{1}{2} f_i (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega \quad (5.36)$$

Dabei ist θ der Winkel der Orientierung eines Teilchen zur Vorzugsrichtung, also zum magnetischen Feld. In kolloidalen Dispersionen ist die Doppelbrechung bei konstanter Konzentration proportional zum Ordnungsparameter [33] (siehe Gleichung 2.9). Die gesamte Doppelbrechung wird hier durch die Summe der einzelnen Doppelbrechungen angenähert:

$$\Delta n = \Delta n_{s,pp} c_{pp} S_{pp} + \Delta n_{s,mp} c_{mp} S_{mp}. \quad (5.37)$$

Die so berechneten Ordnungsparameter beider Partikelsorten für verschiedene Konzentrationen von magnetischen und Pigmentpartikeln sind in Abbildung 5.10 und 5.11 zu sehen. Der Ordnungsparameter der magnetischen Partikel (Bildteile (b)) ist nahezu unabhängig von der Konzentration beider Partikelsorten. Bei hohen Magnetfeldern erreichen die magnetischen Ketten fast vollständige Ordnung. Bei den Pigmentpartikeln hingegen wird nur ein vergleichsweise kleiner Ordnungsparameter von $S_{pp} < 0,1$ erreicht. Der Ordnungsparameter hängt stark von

der Pigmentpartikelkonzentration und leicht von der Konzentration der magnetischen Partikel ab.

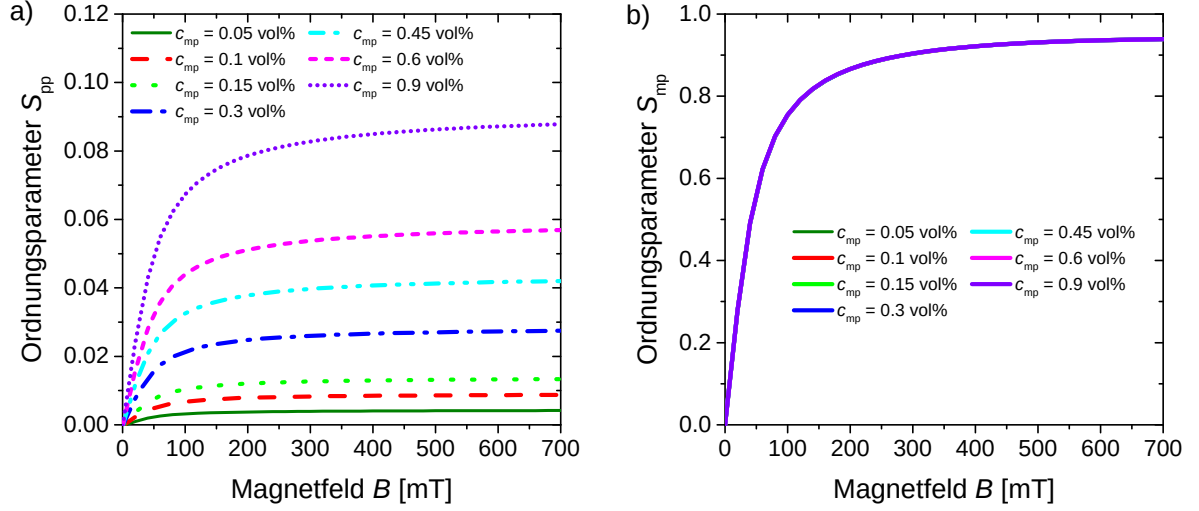


Abbildung 5.10: Numerisch berechneter Ordnungsparameter von a) Pigmentpartikeln und b) magnetischen Partikeln bei Variation von c_{mp} und konstantem $c_{pp} = 5$ vol%, der Ordnungsparameter der magnetischen Partikel ist nahezu unabhängig von der Konzentration c_{mp}

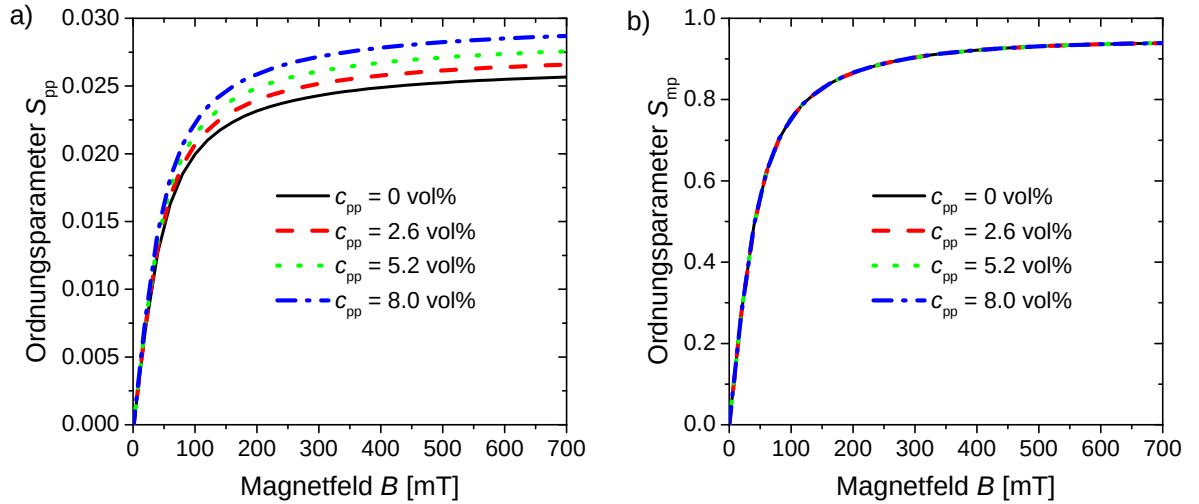


Abbildung 5.11: Numerisch berechneter Ordnungsparameter von a) Pigmentpartikeln und b) magnetischen Partikeln bei Variation von c_{pp} und konstantem $c_{mp} = 0,3$ vol%, der Ordnungsparameter der magnetischen Partikel ist nahezu unabhängig von der Konzentration c_{pp}

Um die numerisch bestimmten Ordnungsparameter der Mischungen mit der experimentellen Doppelbrechung zu vergleichen werden die spezifischen Doppelbrechungen $\Delta n_{s,pp}$ und $\Delta n_{s,mp}$ benötigt. Letztere kann durch den Vergleich der experimentellen und numerischen

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Daten der Doppelbrechung von Dispersionen mit nur magnetischen Partikeln (Abb. 5.5) bestimmt werden. Wie aufgrund von Gleichung 2.9 zu erwarten ist, sind die Doppelbrechung und der Ordnungsparameter bei konstanten Konzentrationen annähernd proportional zueinander (Abb. 5.3.1). Die Abweichungen ergeben sich aus den im Modell verwendeten Näherungen, unter anderem dass die Kettenlänge der magnetischen Partikel als Konstante angenommen wird.

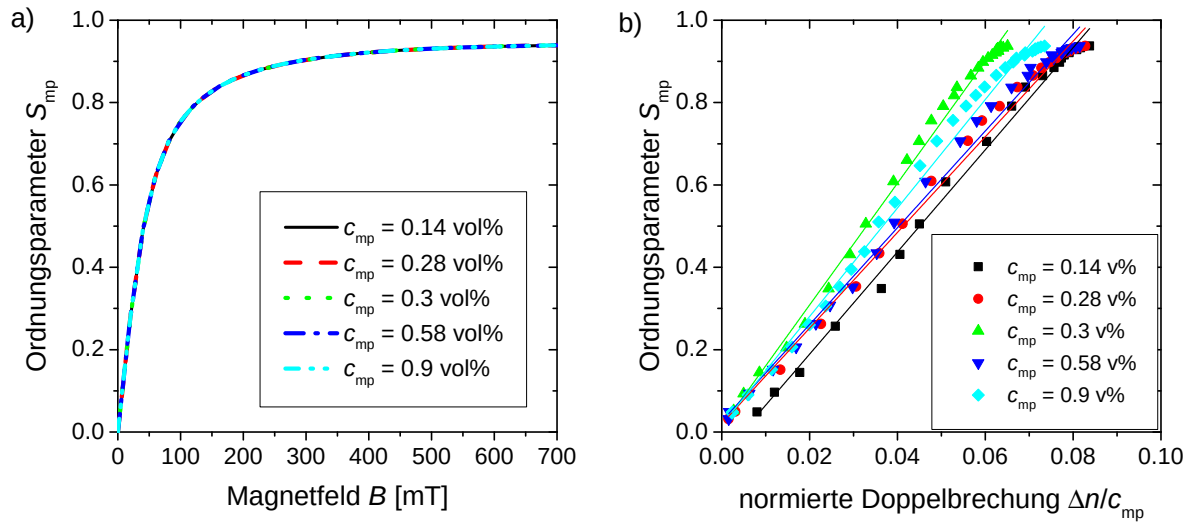


Abbildung 5.12: Numerisch berechneter Ordnungsparameter der magnetischen Partikel in Dodekan, a) in Abhängigkeit der Feldstärke, b) Zusammenhang mit der (durch die Konzentration) normierten Doppelbrechung $\frac{\Delta n}{c_{mp}}$

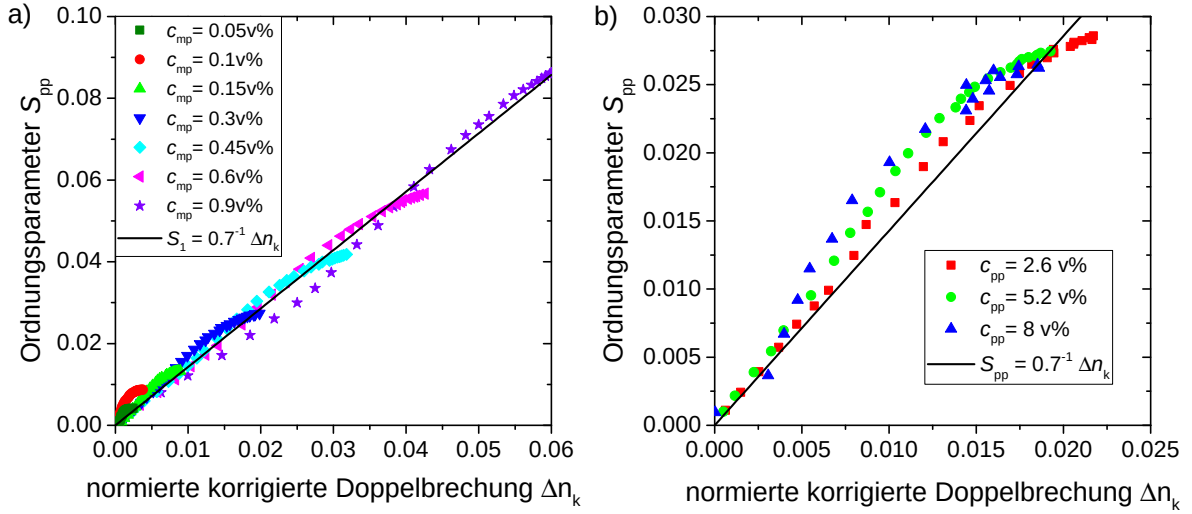


Abbildung 5.13: Numerisch berechneter Ordnungsparameter der Pigmentpartikel in Abhängigkeit der (durch die Konzentration) normierten und um den Anteil der magnetischen Partikel korrigierten Doppelbrechung, a) bei konstantem $c_{pp} = 5 \text{ v\%}$, b) bei konstantem $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$

Daraus kann die spezifische Doppelbrechung der magnetischen Ketten bestimmt werden zu $\Delta n_{s,mp} = 0,0785$. Mit Hilfe dieses Wertes und den berechneten Ordnungsparametern S_{pp} und S_{mp} können die Doppelbrechungskurven $\Delta n(B)$ mit Gleichung 5.37 angepasst werden. In Abb. 5.13 ist der Ordnungsparameter S_{pp} in Abhängigkeit der normierten und korrigierten Doppelbrechung $n_k = n_{s,pp} S_{pp}$ (siehe Gleichung 5.37) dargestellt. Daraus ergibt sich eine spezifische Doppelbrechung der Pigmentpartikel von $\Delta n_{s,pp} = 0,7$ für alle Konzentrationen. Die resultierenden Doppelbrechungskurven sind in den Abbildungen 5.3 und 5.3 als durchgezogene Linien gezeigt. Die numerischen Ergebnisse beschreiben die experimentellen Daten gut, vor allem das Verhalten der maximalen Doppelbrechung bei konstanter Pigmentpartikelkonzentration zeigt eine gute Übereinstimmung. Dagegen weicht die maximale Doppelbrechung bei hohen Konzentrationen c_{pp} von den numerischen Werten ab. Dieses Verhalten ist eine Konsequenz aus der Polydispersität, die zu einer niedrigeren Übergangskonzentration zur nematischen Phase führt [82]. Zusätzlich zur Verschiebung des Übergangs kommt es durch die Polydispersität zu einem breiten Bereich, in dem kleine ausgerichtete Bereiche in der isotropen Phase existieren. Durch beide Effekte kommt es somit bei Konzentrationen von $c_{pp} > 8 \text{ v\%}$ zu Abweichungen der idealen numerischen Daten. Die Pigmentpartikelkonzentration, ab der die nematische Phase beobachtet werden kann, liegt bei etwa $c_{pp} = 12 \text{ v\%}$, allerdings sind schon bei etwa $c_{pp} = 6 \text{ v\%}$ doppelbrechende Bereiche in der Dispersion ohne magnetisches Feld zu erkennen. In dem hier betrachteten numerischen Modell liegt die kritische Übergangskonzentration bei etwa $c_{pp} = 79 \text{ v\%}$, und somit weit höher als der experimentelle Wert.

5.3.2 Einfluss des Stabilisators

Die optimale Stabilisatorkonzentration wurde in vorherigen Arbeiten [9] anhand des minimalen hydrodynamischen Radius der Partikel (-aggregate) bestimmt und liegt für Novoperm Carmine bei etwa $c_s = 0,8$ [9], dabei beschreibt $c_s = \frac{m_s}{m_{pp}}$ das Verhältnis aus der Masse des Stabilisators zur Masse der Pigmentpartikel. Trotzdem kommt es bei der Verwendung

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

einer höheren Konzentration bei gleichbleibenden Konzentrationen der verschiedenen Partikelsorten zu besseren optischen Eigenschaften. In Abbildung 5.14 ist die Magnetfeldabhängige Doppelbrechung sowohl für die Stabilisatorkonzentration $c_s = 0,8$ als auch für eine erhöhte Konzentration von $c_s = 1,5$ bei verschiedenen Partikelkonzentrationen dargestellt. Dabei zeigen die vollen Symbole $c_s = 1,5$ und die hohlen $c_s = 0,8$.

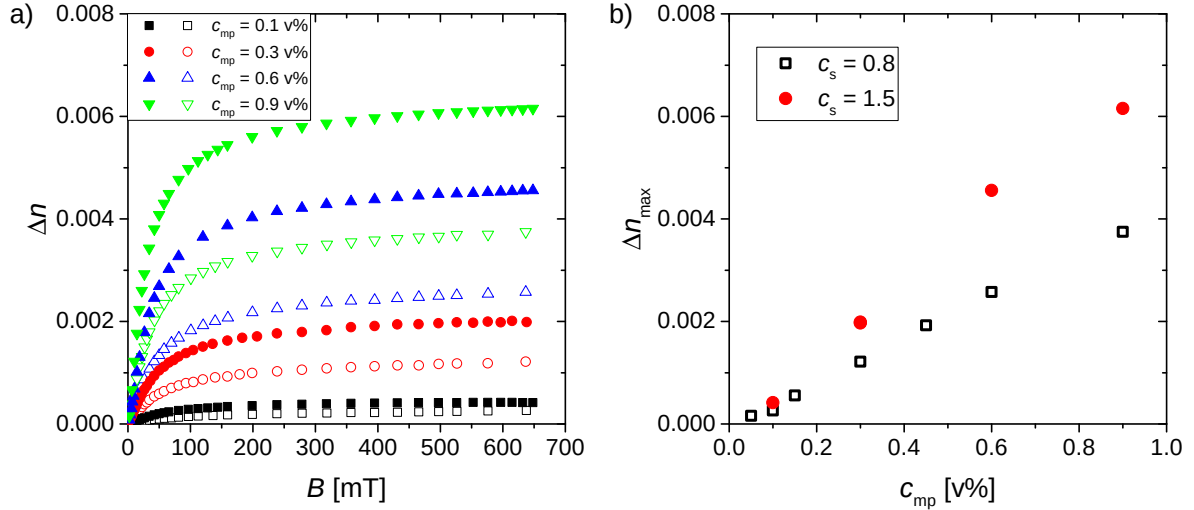


Abbildung 5.14: Doppelbrechung von einer Mischung mit $c_{pp} = 5$ v% bei zwei verschiedenen Stabilisatorkonzentrationen, a) Feldabhängigkeit, die ausgefüllten Symbole entsprechen einer Stabilisatorkonzentration von $c_s = 1,5$ v%, die hohlen Symbole $c_s = 0,8$ v%, b) maximale Doppelbrechung der beiden Stabilisatorkonzentrationen im Vergleich

Es ist deutlich zu erkennen, dass bei einer höheren Stabilisatorkonzentration die Doppelbrechung größer ist. Der Unterschied ist vor allem bei hohen Konzentrationen der magnetischen Partikel zu sehen. Die Zunahme der Sättigungsdoppelbrechung verläuft auch bei erhöhter Stabilisatorkonzentration annähernd linear, allerdings mit größerer Steigung (5.14b). Wird die Stabilisatorkonzentration weiter erhöht, steigt auch die gemessene Doppelbrechung (Abb. 5.15). Die Zunahme der Doppelbrechung ist langsamer als linear mit der Stabilisatorkonzentration. Bei hohen Stabilisatorkonzentrationen sind die Mischungen sehr viskos, sodass eine Ausrichtung der Pigmentpartikel lange dauert (in der Größenordnung von Stunden). Konzentrationen von $c_s > 4,5$ führen zur Aggregation und Ausfallen der Pigmentpartikel aus der Trägerflüssigkeit.

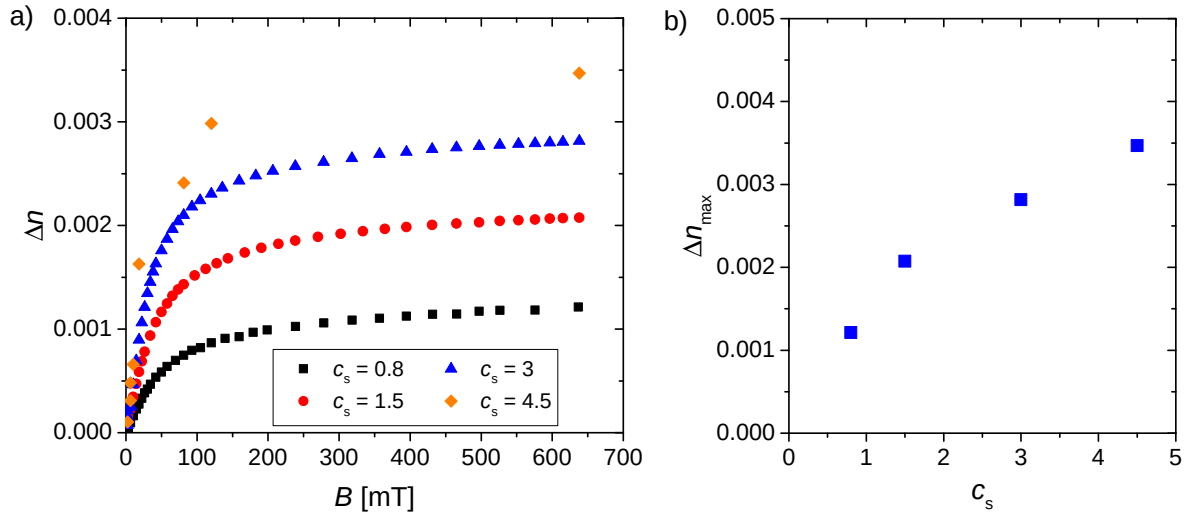


Abbildung 5.15: Doppelbrechung in Abhängigkeit der Stabilisatorkonzentration, a) Feldabhängigkeit, b) maximale Doppelbrechung

Der Brechungsindex des Stabilisators Solperse 11200 unterscheidet sich mit $n_s = 1,449$ [97] bei der Wellenlänge 589,6 nm nur unwesentlich vom Brechungsindex von Dodekan ($n_{DD} = 1,422$). Deshalb ist anzunehmen, dass die erhöhte Doppelbrechung nicht durch veränderte optische Eigenschaften der Trägerflüssigkeit entsteht, sondern durch eine bessere Ausrichtung der Pigmentpartikel. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das Wechselwirkungspotential der Partikel durch die Anwesenheit von zusätzlichen inversen Mizellen und Molekülen des Stabilisators in der Trägerflüssigkeit größer wird. Die größere Wechselwirkung entsteht durch die sogenannte "depletion-force", die eine anziehende Kraft zwischen Partikeln in einer Trägerflüssigkeit, die zusätzlich kleinere Partikel (oder auch Mizellen oder Moleküle) enthält, beschreibt. Durch eine Ausrichtung und Annäherung der stäbchenförmigen Partikel verkleinert sich das für die Moleküle/Mizellen des Stabilisators ausgeschlossene Volumen. Dies erklärt auch die Aggregation der Pigmentpartikel bei sehr hohen Konzentrationen des Stabilisators.

5.3.3 Dichroismus

Doppelbrechende Substanzen zeigen oft noch eine andere optische Eigenschaft, den Dichroismus. Er ist ein Maß für die anisotrope Absorption eines Materials, also den Unterschied zwischen der Absorption von Licht verschiedener Polarisation. Der Dichroismus ist wichtig für mögliche Anwendungen in Displays, da nur ein Polarisator verwendet wird und es so zu geringeren Intensitätsverlusten kommt.

Der lineare Dichroismus beschreibt die unterschiedliche Absorption von ordentlichem und außerordentlichem Strahl von linear polarisiertem Licht einer doppelbrechenden Substanz. Der differenzielle lineare Dichroismus kann direkt als Differenz aus der Absorptionen $A_{\parallel}$ und $A_{\perp}$ definiert werden,

$$LD_{\text{diff}} = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (5.38)$$

Dabei ist $A_{\parallel}$ die Absorption von Licht, das parallel zur optischen Achse polarisiert ist und $A_{\perp}$ die Absorption von Licht, das senkrecht zur optischen Achse polarisiert ist.

5 Magnetooptische Eigenschaften von Pigmentdispersionen

Der differentielle Dichroismus lässt sich durch eine kleine Änderung des in diesem Kapitel verwendeten Aufbaus (Abb. 5.3) mit Hilfe des Photoelastischen Modulators messen. Der veränderte Aufbau ist in Abbildung 5.16 zu sehen. Für die Messung des Dichroismus muss der Modulator im Winkel von 45° zur optischen Achse der Probe und damit zum Magnetfeld stehen. Es wird nur ein Polarisator in gleicher Ausrichtung wie die Probe verwendet.

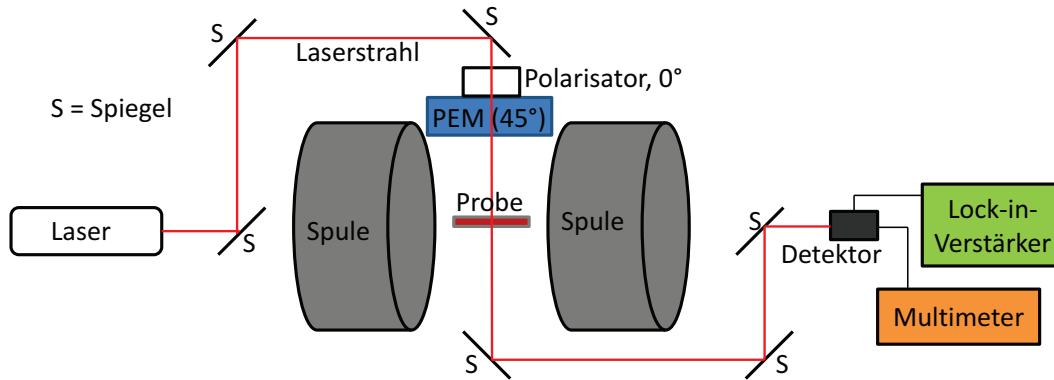


Abbildung 5.16: Skizze des veränderten Versuchsaufbaus zur Messung des differentiellen Dichroismus

Gemessen wird die 2. Harmonische V_{2f} mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers und die Gleichspannung V_{DC} des im Detektor aufgenommenen Signals mit einem Multimeter. Mit dieser Messmethode kann ein zum differentiellen linearen Dichroismus proportionaler Wert bestimmt werden. Mit Hilfe der gemessenen Spannungen in dieser Messmethode ergibt sich ¹

$$LD_{\text{diff}} \propto \frac{V_{2f}}{V_{DC}} = pLD \quad (5.39)$$

Mit diesem Aufbau wurde pLD_{diff} für verschiedene Mischungen aus Novoperm Carmine und den bereits verwendeten magnetischen Partikeln gemessen. In Abbildung 5.17 ist pLD_{diff} in Abhängigkeit der Doppelbrechung bei gleicher Magnetfeldstärke für verschiedene Konzentrationen der Pigmentpartikel dargestellt. Die Konzentration der magnetischen Partikel ist in allen Fällen $c_{\text{mp}} = 0,3 \text{ v\%}$.

¹Theodore Oakberg, Application Note, http://www.hindsinstruments.com/wp-content/uploads/Linear-Circular_Dichroism.pdf, 25.11.2016

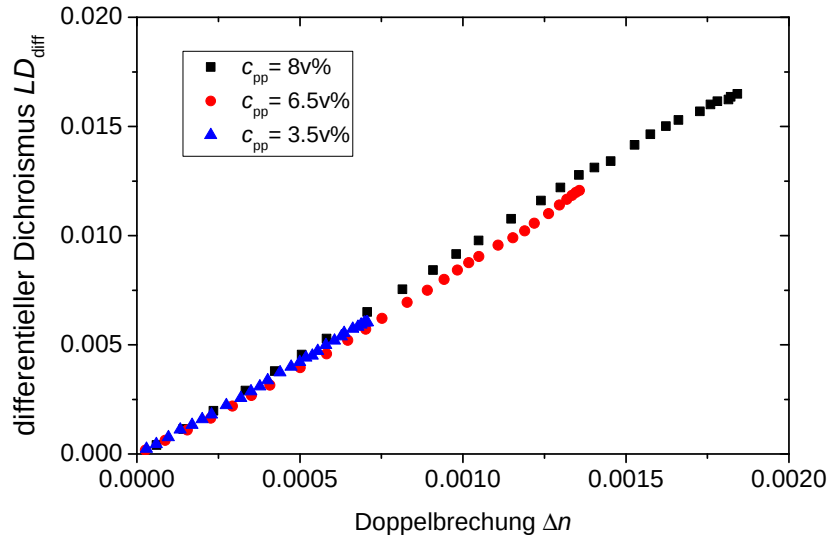


Abbildung 5.17: Differentieller linearer Dichroismus in Abhängigkeit der Doppelbrechung bei jeweils gleicher Magnetfeldstärke, $c_{mp} = 0,3 v\%$

Es ist deutlich zu erkennen, dass der differentielle lineare Dichroismus proportional zur Doppelbrechung ist. Der Proportionalitätsfaktor zwischen dem hier bestimmten Wert pLD und der Doppelbrechung liegt bei etwa 9. Durch Messung einer der beiden Größen kann so die andere berechnet werden.

5.4 Permanent Rubine

Der magnetooptische Effekt durch induzierte Ausrichtung von Pigmentpartikeln kann durch die Verwendung von anderen Pigmenten noch vergrößert werden: In diesem Abschnitt werden Dispersionen aus plättchenförmigen Permanent Rubine-Partikeln (siehe Abschnitt 2.2) in der Mischung mit Ferrofluid und deren Doppelbrechung untersucht. Besonders interessant ist, dass Dispersionen dieser Partikel auch ohne magnetische Partikel bereits einen magnetooptischen Effekt zeigen. Die dadurch induzierte optische Anisotropie übersteigt den Cotton-Mouton-Effekt von konventionellen Materialien um einige Größenordnungen. Reine Dispersionen von Permanent Rubine (mit Stabilisator) zeigen eine negative Doppelbrechung im Magnetfeld. Die plättchenförmigen Partikel richten sich mit ihrer langen Achse senkrecht zum Feld aus, sie haben also eine negative Anisotropie der magnetischen Suszeptibilität. In Abbildung 5.18a ist die Doppelbrechung im Magnetfeld bei verschiedenen Konzentrationen der Dispersion dargestellt. Wie beim Cotton-Mouton-Effekt steigt der Absolutwert der Doppelbrechung mit dem Quadrat des Feldes. Die aus der Steigung berechnete Cotton-Mouton Konstante (Gleichung 5.2) ist in Abbildung 5.18b zu sehen.

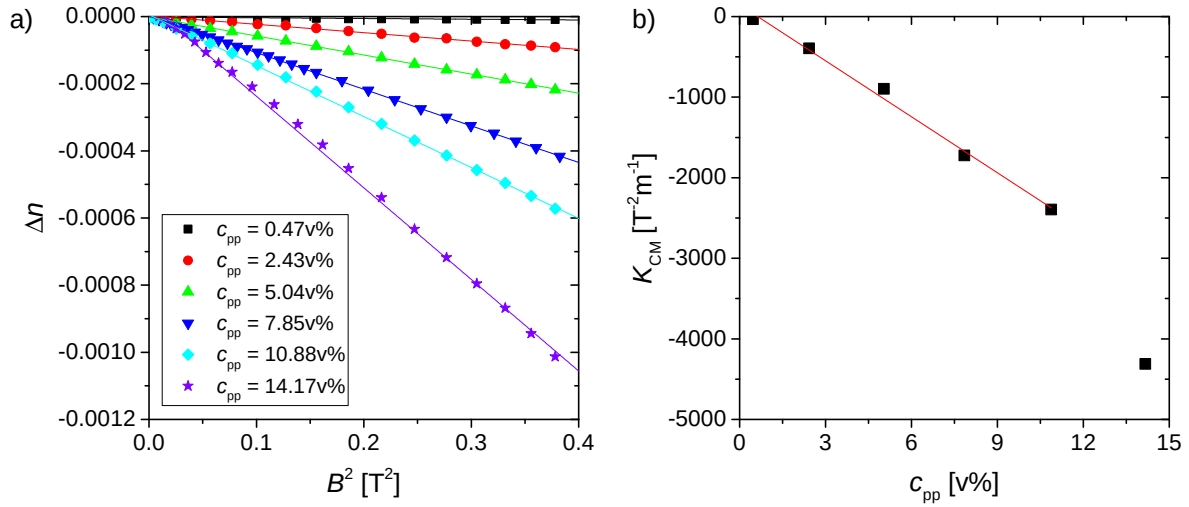


Abbildung 5.18: Ausrichtung von Pigmentpartikeln Permanent Rubine im Magnetfeld, a) Doppelbrechung in Abhängigkeit der quadratischen Magnetfeldstärke, b) Cotton-Mouton Konstante in Abhängigkeit der Konzentration

Der Betrag der Cotton-Mouton Konstante steigt bei kleinen Konzentrationen nahezu linear mit der Konzentration an. Bei hohen Konzentrationen ($c_{pp} > 11 \text{ v\%}$) kommt es zu einem stärkeren Anstieg durch das Einsetzen der nematischen Phase.

Wird eine Dispersion von Permanent Rubine mit magnetischen Nanopartikeln gemischt, verstärkt das die feldinduzierte Doppelbrechung um eine Größenordnung. Die Pigmentpartikel sind dann allerdings im Gegensatz zur reinen Dispersion mit der langen Achse parallel zum magnetischen Feld ausgerichtet. Das zeigt, dass die Formanisotropie der Partikel verantwortlich für die feldinduzierte Ausrichtung ist. In Abbildung 5.19a ist die Doppelbrechung in Abhängigkeit der Feldstärke bei konstanter Konzentration der Pigmentpartikel $c_{pp} = 5 \text{ v\%}$ dargestellt. Im Vergleich zu Novoperm Carmine steigt die Doppelbrechung bei Permanent Rubine steiler an und erreicht schon im Bereich von 100 mT eine Doppelbrechung, die sich kaum vom Sättigungswert unterscheidet. Der wesentlich flachere Verlauf der Doppelbrechungskurve bei hohen Feldstärken kann auf den Einfluss der Pigmentpartikel zurückgeführt werden, die sich aufgrund ihrer Suszeptibilität senkrecht zum Feld ausrichten. Die Ausrichtung der Pigmentpartikel (in entgegengesetzte Richtung) steigt ohne magnetische Partikel quadratisch mit der Feldstärke an, sodass bei hohen Feldstärken der Einfluss der magnetischen Anisotropie der Partikel die Ausrichtung parallel zum Feld behindert. Ein weiterer Unterschied zu Novoperm Carmine ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration der magnetischen Partikel und der maximalen Doppelbrechung. Bei Permanent Rubine steigt die maximale Doppelbrechung schwächer als linear mit der Konzentration an.

Bei Variation der Pigmentpartikelkonzentration wird deutlich, dass der steile Anstieg der Doppelbrechung sowohl bei kleinen als auch bei großen Konzentrationen auftritt. In Abbildung 5.20 sind die Doppelbrechungskurven bei einer Konzentration von magnetischen Partikeln $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ und Variation der Pigmentpartikelkonzentration dargestellt. Die Umkehrung der Ausrichtung der Pigmentpartikel im Magnetfeld findet sowohl in der isotropen als auch bei Einsetzen der nematischen Phase statt. Bei Variation der Pigmentpartikelkonzentration steigt die Sättigungsdoppelbrechung ebenso wie bei Novoperm Carmine linear mit der Konzentration an.

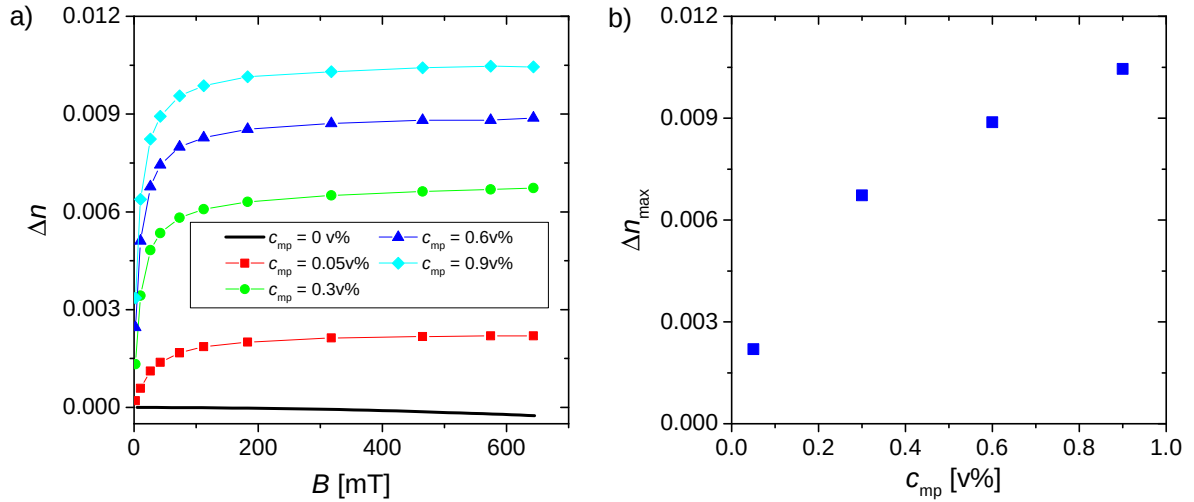


Abbildung 5.19: Magnetisch induzierte Doppelbrechung als Funktion der Konzentration der magnetischen Partikel bei einer Konzentration von Permanent Rubine von $c_{pp} = 5$ v%, Zelldicke 5 μm , a) Feldabhängigkeit², b) Sättigungsdoppelbrechung

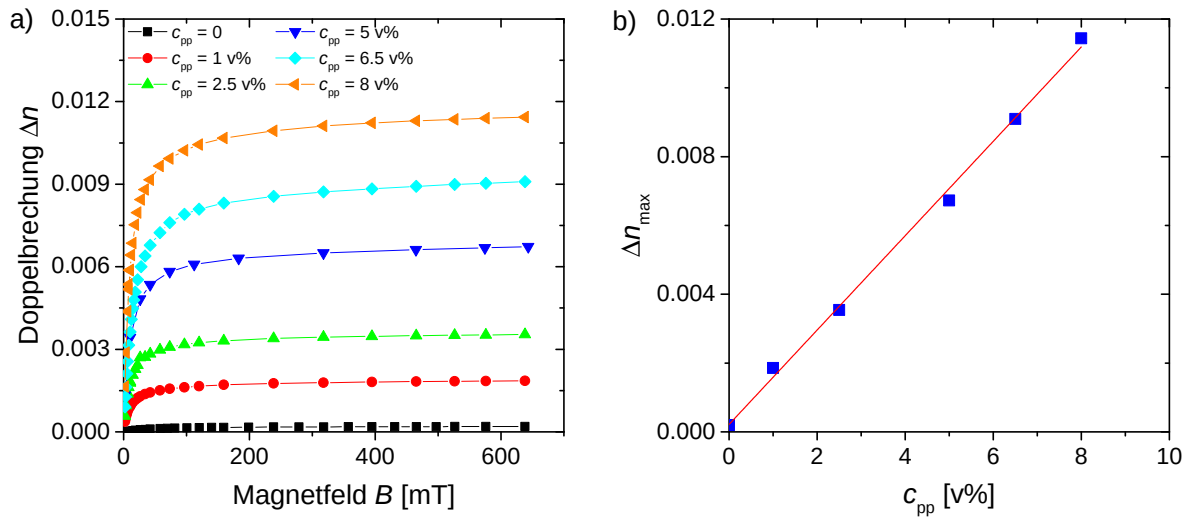


Abbildung 5.20: Magnetisch induzierte Doppelbrechung als Funktion der Konzentration von Permanent Rubine bei einer Konzentration der magnetischen Partikel von $c_{mp} = 0,3$ v%, Zelldicke 5 μm , a) Feldabhängigkeit³, b) Sättigungsdoppelbrechung

Die Sättigungsdoppelbrechung Δn_s im Bereich von 0,01 ist wesentlich größer als in anderen kolloidalen Systemen wie zum Beispiel Ton-Dispersionen (z.B. [33]).

Der Ursprung des starken magneto-optischen Effektes liegt wie bei Novoperm Carmine an

²Nachdruck von Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Kathrin May, Alexey Eremin, Ralf Stannarius, Balázs Szabó, Tamás Börzsönyi, Ingo Appel, Silke Behrens, und Susanne Klein, Exceptionally large magneto-optical response in dispersions of plate-like nanocrystallites and magnetic nanoparticles, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.053>, Copyright 2016, mit Erlaubnis von Elsevier

³Siehe Fußnote 3

der Übertragung der Orientierung von den Clustern magnetischer Partikel an die Pigmentpartikel. Die wesentlich größere Doppelbrechung von Permanent Rubine liegt sowohl an den Materialeigenschaften der Partikel, wie der Doppelbrechung der Kristallstruktur, als auch an der Form, so wie zum Beispiel die formabhängige Absorption. Gerade bei Pigmentpartikeln spielt die Absorption eine große Rolle. Durch die unterschiedlichen Materialien und Formen der Partikel ist ein direkter Vergleich zwischen den untersuchten Pigmenten schwierig und könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5.4.1 Einfluss der Zelldicke

Aufgrund der sehr hohen Doppelbrechung bei Mischungen aus Permanent Rubin und Ferrofluid in Dodekan kann bei diesen Mischungen ein Einfluss der Messzelldicke auf die Doppelbrechung gemessen werden, der größer als der Fehlerbereich ist. In Abbildung 5.21 ist die Sättigungsdoppelbrechung als Funktion der Pigmentpartikelkonzentration bei einer Konzentration der magnetischen Partikel von $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ bei den Zelldicken $5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ dargestellt.

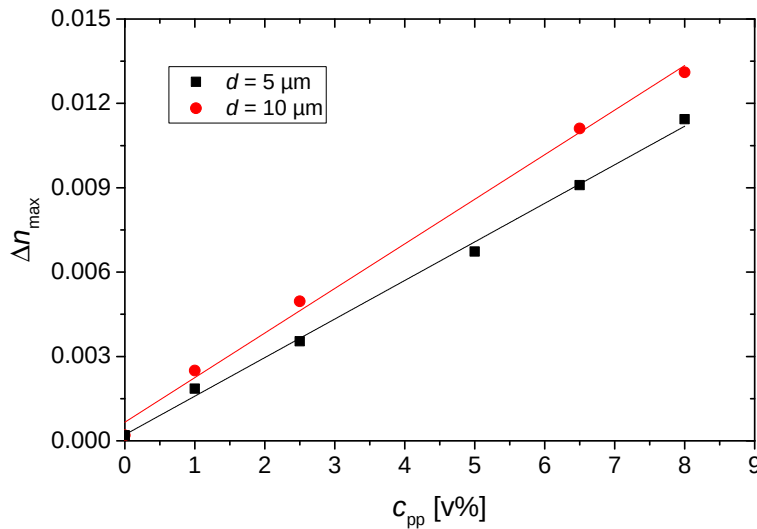


Abbildung 5.21: Vergleich der Sättigungsdoppelbrechung als Funktion der Pigmentpartikelkonzentration (Permanent Rubine) bei einer Konzentration der magnetischen Partikel von $c_{mp} = 0,3 \text{ v\%}$ bei verschiedenen Zelldicken ($5 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$)

Im Vergleich zu der Zelldicke $5 \mu\text{m}$ ist die gemessene Doppelbrechung der Permanent-Rubine-Dispersionen bei einer Dicke von $10 \mu\text{m}$ um etwa 15 bis 30 % größer. Das liegt vermutlich an der Einschränkung der Partikelbewegung bei einer Zelldicke, die nur etwas das 20-fache der Partikellänge entspricht.

5.5 Schlussfolgerungen

Mischungen aus Dispersionen mit Novoperm Carmine und magnetischen Partikeln zeigen, im Gegensatz zu Dispersionen aus Novoperm Carmine ohne magnetische Partikel, gut messbare magnetooptische Eigenschaften. Im Magnetfeld richten sich im Ferrofluid vorhandene kurze

Ketten der Magnetitpartikel aus und induzieren so eine Ausrichtung der stäbchenförmigen Pigmentpartikel parallel zum Magnetfeld. Durch die Ausrichtung im Magnetfeld wird die Mischung doppelbrechend. Die entstehende Doppelbrechung ist wesentlich größer als in anderen Kolloiden, die einen Cotton-Mouton-Effekt zeigen. Bei Variation der Feldstärke zeigt die Doppelbrechung einen Verlauf, der einer Magnetisierungskurve ähnelt. Die Doppelbrechung steigt sowohl mit der Konzentration der magnetischen Partikel, als auch mit der Konzentration der Pigmentpartikel.

Dispersionen von Permanent Rubine zeigen bereits ohne Zugabe von magnetischen Partikeln eine Doppelbrechung im Magnetfeld. Die plättchenförmigen Pigmentpartikel richten sich mit ihrer kurzen Achse parallel zum Feld aus, und die entstehende Doppelbrechung steigt quadratisch mit dem Feld, analog zum Cotton-Mouton-Effekt. Bei Mischung mit magnetischen Partikeln dagegen kommt es wie bei Novoperm Carmine zu einer induzierten Ausrichtung mit der langen Achse parallel zum Magnetfeld. Die entstehende Doppelbrechung ist wesentlich größer als bei Novoperm Carmine.

6 Zusammenfassung

Dispersionen anisometrischer Pigmentpartikel zeigen eine große Vielfalt an interessanten Eigenschaften, wie zum Beispiel das konzentrationsabhängige Phasenverhalten und ihr Verhalten in elektrischen und magnetischen Feldern. Vor allem die elektrooptische Schaltbarkeit durch eine Ausrichtung der kolloidalen Pigmentpartikel in elektrischen und magnetischen Feldern macht sie zu guten Kandidaten für die Entwicklung neuer smarterer Geräte. In dieser Arbeit werden die Dynamik, Musterbildung und magnetooptischen Eigenschaften von Dispersionen formanisotroper Pigmentpartikel dargestellt. Die dynamischen Eigenschaften werden mit Hilfe von Homogenisierungsexperimenten und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Dabei wird die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration der Partikel dargestellt. Die Bildung von Konzentrationsmustern unter Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes ist in Kapitel 4 dargestellt. Abhängig von elektrischer Feldstärke und -frequenz können unterschiedlichste Muster beobachtet werden. Die Musterbildung kann auf die elektrochemischen Eigenschaften der Dispersion durch Anwesenheit des Stabilisators zurückgeführt werden. Die Homogenisierung der Muster wird dargestellt, und es wird eine Abhängigkeit der Relaxation des Musters von der Art der Entstehung festgestellt. Die Diffusionskoeffizienten werden ermittelt und sowohl mit theoretischen als auch mit den im ersten Teil experimentell ermittelten Werten verglichen.

Die magnetooptischen Eigenschaften von Dispersionen zweier verschiedener Pigmentpartikel gemischt mit Ferrofluid werden in Kapitel 5 vorgestellt. Die stäbchenförmigen Partikel Novperm Carmine zeigen bei Mischung mit magnetischen Partikeln eine außergewöhnliche große Doppelbrechung. Die Doppelbrechung entsteht durch eine induzierte Ausrichtung der Pigmentpartikel durch Ketten magnetischer Partikel, die sich im Feld ausrichten. Dispersionen aus Permanent Rubine zeigen ohne Zugabe von magnetischen Partikeln eine negative Doppelbrechung im Magnetfeld, das heißt sie richten sich mit ihrer kurzen Achse parallel zum Feld aus. Bei Zugabe von magnetischen Partikeln kommt es zu einer starken induzierten Ausrichtung mit der langen Achse parallel zum Magnetfeld, die eine hohe Doppelbrechung bewirkt. Die binären Mischungen bieten ein gutes Feld, auf dem weitere Untersuchungen, wie zum Beispiel die Kettenbildung in Abhängigkeit der Partikelgröße, interessante Ergebnisse liefern können.

Die hier untersuchte Schaltbarkeit in elektrischen und magnetischen Feldern in Verbindung mit einer anisotropen Phase zeigen, dass die Pigmentdispersionen ein multifunktionales Material sind, das für eine Vielzahl an Verwendungen zum Beispiel im Bereich von Displays in Frage kommt.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Zocher. Ueber freiwillige Strukturbildung in Solen. (Eine neue Art anisotrop fluessiger Medien.). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 147(1):91–110, 1925.
- [2] B. J. D. Bawden F C, Pirie N W and F. I. Liquid crystalline substances from virus-infected plants. *Nature*, 138:1051, 1936.
- [3] I. Langmuir. The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates. *The Journal of Chemical Physics*, 6(12), 1938.
- [4] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4):627–659, 1949.
- [5] G. J. Vroege and H. N. W. Lekkerkerker. Phase transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid crystals. *Reports on Progress in Physics*, 55(8):1241, 1992.
- [6] S. Klein. Electrophoretic liquid crystal displays: how far are we? *Liquid Crystals Reviews*, 1(1):52–64, 2013.
- [7] P. Müräu and B. Singer. The understanding and elimination of some suspension instabilities in an electrophoretic display. *Journal of Applied Physics*, 49(9), 1978.
- [8] R. J. Greasty, R. M. Richardson, S. Klein, D. Cherns, M. R. Thomas, C. Pizzey, N. Terrill, and C. Rochas. Electro-induced orientational ordering of anisotropic pigment nanoparticles. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(1988), 2013.
- [9] R. Greasty. *Orientational Order in Pigment Particle Suspensions*. University of Bristol, 2012.
- [10] F. Campbell, P. Davies, and J. Schofield. Dispersion, February 24 1987. US Patent 4,645,611.
- [11] T. Anthony, N. Leoni, H. Birecki, O. Gila, and M. Lee. Ink composition, digital printing system and methods, July 30 2013. US Patent 8,496,324.
- [12] A. Eremin, R. Stannarius, S. Klein, J. Heuer, and R. M. Richardson. Switching of electrically responsive, light-sensitive colloidal suspensions of anisotropic pigment particles. *Advanced Functional Materials*, 21(3):556–564, 2011.
- [13] K. May, A. Eremin, R. Stannarius, S. Klein, K. Neyts, J. Harden, and A. Jakli. Piezoelectric fiber mats containing polar rod-shaped pigment particles. *RSC Adv.*, 4:44223–44228, 2014.

- [14] J. Morvan, E. Buyuktanir, J. L. West, and A. Jakli. Highly piezoelectric biocompatible and soft composite fibers. *Applied Physics Letters*, 100(6), 2012.
- [15] D. H. Reneker and A. L. Yarin. Electrospinning jets and polymer nanofibers. *Polymer*, 49(10):2387 – 2425, 2008.
- [16] C. Burger, B. S. Hsiao, and B. Chu. Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, 36(1):333–368, 2006.
- [17] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advanced Materials*, 13(1):70–72, 2001.
- [18] J. P. F. Lagerwall, J. T. McCann, E. Formo, G. Scalia, and Y. Xia. Coaxial electrospinning of microfibrils with liquid crystal in the core. *Chem. Commun.*, pages 5420–5422, 2008.
- [19] S. Roberts. Dielectric and piezoelectric properties of barium titanate. *Phys. Rev.*, 71:890–895, Jun 1947.
- [20] K. S. Ramadan, D. Sameoto, and S. Evoy. A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers. *Smart Materials and Structures*, 23(3):033001, 2014.
- [21] Pieranski, P., Guyon, E., and Keller, P. Shear flow induced polarization in ferroelectric smectics c. *J. Phys. France*, 36(10):1005–1010, 1975.
- [22] H. Kawai. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7):975, 1969.
- [23] M. Varga, J. Morvan, N. Diorio, E. Buyuktanir, J. Harden, J. L. West, and A. Jakli. Direct piezoelectric responses of soft composite fiber mats. *Applied Physics Letters*, 102(15), 2013.
- [24] J. Hillenbrand and G. M. Sessler. Piezoelectricity in cellular electret films. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 7(4):537–542, Aug 2000.
- [25] P. D. Dalton, K. Klinkhammer, J. Salber, D. Klee, and M. Möller. Direct in vitro electrospinning with polymer melts. *Biomacromolecules*, 7(3):686–690, 2006.
- [26] E. Enz, U. Baumeister, and J. Lagerwall. Coaxial electrospinning of liquid crystal-containing poly(vinylpyrrolidone) microfibrils. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 5:58, 2009.
- [27] J. P. F. Lagerwall, J. T. McCann, E. Formo, G. Scalia, and Y. Xia. Coaxial electrospinning of microfibrils with liquid crystal in the core. *Chem. Commun.*, pages 5420–5422, 2008.
- [28] T. Karaki, K. Yan, T. Miyamoto, and M. Adachi. Lead-free piezoelectric ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from batio 3 nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(2L):L97, 2007.
- [29] X. Zhang, G. M. Sessler, and J. Hillenbrand. Improvement of piezoelectric coefficient of cellular polypropylene films by repeated expansions. *Journal of Electrostatics*, 65(2):94 – 100, 2007.

- [30] R. C. Jones. A new calculus for the treatment of optical systems. *J. Opt. Soc. Am.*, 31(7):488–493, Jul 1941.
- [31] G. R. Fowles. *Introduction to Modern Optics*. Dover, New York, 1968.
- [32] J. J. Gil and E. Bernabeu. Obtainment of the polarizing and retardation parameters of a non-depolarizing optical system from the polar decomposition of its mueller matrix. *Optik*, 76(2):67, 1987.
- [33] D. van der Beek, A. V. Petukhov, P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, H. H. Wensink, G. J. Vroege, W. Bras, and H. N. W. Lekkerkerker. Magnetic-field-induced orientational order in the isotropic phase of hard colloidal platelets. *Phys. Rev. E*, 73:041402, Apr 2006.
- [34] K. May, R. Stannarius, S. Klein, and A. Eremin. Electric-field-induced phase separation and homogenization dynamics in colloidal suspensions of dichroic rod-shaped pigment particles. *Langmuir*, 30(24):7070–7076, 2014.
- [35] J. K. G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier Science B. V., Amsterdam, 1996.
- [36] M. M. Tirado, C. L. Martínez, and J. G. de la Torre. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rodlike macromolecules. application to short dna fragments. *The Journal of Chemical Physics*, 81(4):2047–2052, 1984.
- [37] J. W. L. Rayleigh. *Phil. Mag. (Philosophical Magazine)*, 41:441, 1871.
- [38] R. Pecora. Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 40(6):1604–1614, 1964.
- [39] R. Foord, E. Jakeman, C. J. Oliver, E. R. Pike, R. J. Blagrove, E. Wood, and A. R. Peacocke. Determination of diffusion coefficients of haemocyanin at low concentration by intensity fluctuation spectroscopy of scattered laser light. *Nature*, (5255):242–245, 1970.
- [40] K. Kang and J. K. G. Dhont. Electric-field induced transitions in suspensions of charged colloidal rods. *Soft Matter*, 6:273–286, 2010.
- [41] M. P. Lettinga, E. Barry, and Z. Dogic. Self-diffusion of rod-like viruses in the nematic phase. *EPL (Europhysics Letters)*, 71(4):692, 2005.
- [42] S. Li, D. Xing, and J. Li. Dynamic light scattering application to study protein interactions in electrolyte solutions. *Journal of Biological Physics*, 30(4):313–324, 2004.
- [43] A. D. Hanlon, M. I. Larkin, and R. M. Reddick. Free-solution, label-free protein-protein interactions characterized by dynamic light scattering. *Biophysical Journal*, 98(2):297 – 304, 2010.
- [44] J. L. Anderson and C. C. Reed. Diffusion of spherical macromolecules at finite concentration. *The Journal of Chemical Physics*, 64(8):3240–3250, 1976.
- [45] J. L. Anderson, F. Rauh, and A. Morales. Particle diffusion as a function of concentration and ionic strength. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(5):608–616, 1978.

- [46] Z. Chvoj, J. M. Lahtinen, and T. Ala-Nissila. Theory of collective diffusion in two-dimensional colloidal suspensions. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2004(11):P11005, 2004.
- [47] S. V. Dvinskikh and I. Furó. Anisotropic self-diffusion in the nematic phase of a thermotropic liquid crystal by 1h-spin-echo nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, 115(4):1946–1950, 2001.
- [48] R. J. Hunter. *Foundations of Colloidal Science*. Oxford University Press Inc., New York, 2001.
- [49] D. K. Kralchevsky, P.A. and N. Denkov. *Handbook of surface and colloid chemistry* (ed. K.S. Birdi). CRC Press, New York, 1997.
- [50] B. J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. Dover, New York, 2000.
- [51] D. E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *The Journal of Chemical Physics*, 57(11):4814–4820, 1972.
- [52] P. Hassan and S. Kulshreshtha. Modification to the cumulant analysis of polydispersity in quasielastic light scattering data. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300(2):744 – 748, 2006.
- [53] J. M. Rallison and E. J. Hinch. The effect of particle interactions on dynamic light scattering from a dilute suspension. *Journal of Fluid Mechanics*, 167:131 – 168, 1986.
- [54] S. W. Provencher. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*, 27(3):213 – 227, 1982.
- [55] W. D. Ristenpart, I. A. Aksay, and D. A. Saville. Assembly of colloidal aggregates by electrohydrodynamic flow: Kinetic experiments and scaling analysis. *Phys. Rev. E*, 69:021405, Feb 2004.
- [56] Y. Solomentsev, M. Bevan, and J. L. Anderson. Aggregation dynamics for two particles during electrophoretic deposition under steady fields. *Langmuir*, 16(24):9208–9216, 2000.
- [57] K.-Q. Zhang and X. Y. Liu. Controlled formation of colloidal structures by an alternating electric field and its mechanisms. *The Journal of Chemical Physics*, 130(18):184901, 2009.
- [58] W. D. Risterpart, I. A. Aksay, and D. A. Saville. Electrohydrodynamic flow around a colloidal particle near an electrode with an oscillating potential. *Journal of Fluid Mechanics*, 575:83–109, 003 2007.
- [59] D. C. Prieve, P. J. Sides, and C. L. Wirth. 2-d assembly of colloidal particles on a planar electrode. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15(3):160–174, 2010.
- [60] P. Richetti, J. Prost, and P. Barois. Two-dimensional aggregation and crystallization of a colloidal suspension of latex spheres. *Journal de Physique Lettres*, 45(23):1137–1143, 1984.

- [61] M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay. Field-induced layering of colloidal crystals. *Science*, 272(5262):706–709, 1996.
- [62] M. Trau, D. A. Saville, and I. A. Aksay. Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces. *Langmuir*, 13(24):6375–6381, 1997.
- [63] Y. Solomentsev, M. Böhmer, and J. L. Anderson. Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: A hydrodynamic model. *Langmuir*, 13(23):6058–6068, 1997.
- [64] K. Neyts, F. Beunis, F. Strubbe, M. Marescaux, B. Verboven, M. Karvar, and A. Verschueren. Charge transport and current in non-polar liquids. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22(49):494108, 2010.
- [65] M. F. Hsu, E. R. Dufresne, and D. A. Weitz. Charge stabilization in nonpolar solvents. *Langmuir*, 21(11):4881–4887, 2005. PMID: 15896027.
- [66] F. Strubbe, F. Beunis, and K. Neyts. Determination of the effective charge of individual colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 301(1):302 – 309, 2006.
- [67] F. Beunis. *Electric Currents in Nonpolar Liquids with Surfactants*. Universiteit Gent, Gent, Belgium, 2008.
- [68] T. Lin. *Dynamics of Charged Colloids in Nonpolar Solvents*. Harvard University, 2013.
- [69] B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays. *Nature*, 394(6690):253–255, Jul 1998.
- [70] Y. Chen, J. Au, P. Kazlas, A. Ritenour, H. Gates, and M. McCreary. Electronic paper: Flexible active-matrix electronic ink display. *Nature*, 423(6936):136–136, May 2003.
- [71] Y.-Y. Won, S. P. Meeker, V. Trappe, D. A. Weitz, N. Z. Diggs, and J. I. Emert. Effect of temperature on carbon-black agglomeration in hydrocarbon liquid with adsorbed dispersant. *Langmuir*, 21(3):924–932, 2005. PMID: 15667169.
- [72] F. Strubbe, F. Beunis, and K. Neyts. Detection of elementary charges on colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 100:218301, May 2008.
- [73] F. Beunis, F. Strubbe, K. Neyts, and D. Petrov. Beyond millikan: The dynamics of charging events on individual colloidal particles. *Phys. Rev. Lett.*, 108:016101, Jan 2012.
- [74] S. K. Sainis, V. Germain, C. O. Mejean, and E. R. Dufresne. Electrostatic interactions of colloidal particles in nonpolar solvents: Role of surface chemistry and charge control agents. *Langmuir*, 24(4):1160–1164, 2008. PMID: 18062711.
- [75] G. S. Roberts, R. Sanchez, R. Kemp, T. Wood, and P. Bartlett. Electrostatic charging of nonpolar colloids by reverse micelles. *Langmuir*, 24(13):6530–6541, 2008. PMID: 18537276.
- [76] F. Strubbe, F. Beunis, M. Marescaux, B. Verboven, and K. Neyts. Electrokinetics of colloidal particles in nonpolar media containing charged inverse micelles. *Applied Physics Letters*, 93(25), 2008.

- [77] M. Karvar, F. Strubbe, F. Beunis, R. Kemp, N. Smith, M. Goulding, and K. Neyts. Charging dynamics of aerosol of inverse micelles. *LANGMUIR*, 31(40):10939–10945, 2015.
- [78] F. Beunis, F. Strubbe, M. Marescaux, J. Beeckman, K. Neyts, and A. R. M. Verschueren. Dynamics of charge transport in planar devices. *Phys. Rev. E*, 78:011502, Jul 2008.
- [79] K. May, A. Eremin, R. Stannarius, S. D. Peroukidis, S. H. L. Klapp, and S. Klein. Colloidal suspensions of rodlike nanocrystals and magnetic spheres under an external magnetic stimulus: Experiment and molecular dynamics simulation. *Langmuir*, 32(20):5085–5093, 2016. PMID: 27119202.
- [80] K. May, A. Eremin, R. Stannarius, B. Szabó, T. Börzsönyi, I. Appel, S. Behrens, and S. Klein. Exceptionally large magneto-optical response in dispersions of plate-like nanocrystallites and magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, pages –, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.053>.
- [81] G. Gompper and M. Schick. *Soft Matter, Volume 3: Colloidal Order: Entropic and Surface Forces*. WILEY-VCH, Weinheim, 2007.
- [82] H. N. W. Lekkerkerker, P. Coulon, R. Van Der Haegen, and R. Deblieck. On the isotropic liquid crystal phase separation in a solution of rodlike particles of different lengths. *The Journal of Chemical Physics*, 80(7), 1984.
- [83] K. Slyusarenko, V. Reshetnyak, and Y. Reznikov. Magnetic field control of the ordering of two-component suspension of hard rods. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 371(1988):20120250, 2013.
- [84] M. Surma and M. Cizek. Magneto-optical and light scattering effects in liquid binary solutions. *Physica B: Condensed Matter*, 228(3):295 – 304, 1996.
- [85] S. Taketomi. Magnetic fluid’s anomalous pseudo-cotton mouton effects about 10⁷ times larger than that of nitrobenzene. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(7R):1137, 1983.
- [86] R. Rosensweig. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge Monographs on Mechanics. Cambridge University Press, 1985.
- [87] C. V. V. Skibin, Yu. N. and Y. L. Raizer. Birefringence in a ferromagnetic liquid. *Sov. Phys. JETP*, 45(3):496, 1997.
- [88] P. Scholten. The origin of magnetic birefringence and dichroism in magnetic fluids. *IEEE Transactions on Magnetics*, 16(2):221–225, Mar 1980.
- [89] Hasmonay, E., Dubois, E., Bacri, J.-C., Perzynski, R., Raikher, Yu. L., and Stepanov, V. I. Static magneto-optical birefringence of size-sorted gamma-fe₂o₃ nanoparticles. *Eur. Phys. J. B*, 5(4):859–867, 1998.
- [90] A. O. Ivanov and S. S. Kantorovich. Chain aggregate structure and magnetic birefringence in polydisperse ferrofluids. *Phys. Rev. E*, 70:021401, Aug 2004.

- [91] P. G. de Gennes and P. A. Pincus. Pair correlations in a ferromagnetic colloid. *Physik der kondensierten Materie*, 11(3):189–198, 1970.
- [92] R. W. Chantrell, A. Bradbury, J. Popplewell, and S. W. Charles. Agglomerate formation in a magnetic fluid. *Journal of Applied Physics*, 53(3), 1982.
- [93] M. Xu and P. J. Ridler. Linear dichroism and birefringence effects in magnetic fluids. *Journal of Applied Physics*, 82(1):326–332, 1997.
- [94] S. Kredentser, O. Buluy, P. Davidson, I. Dozov, S. Malynych, V. Reshetnyak, K. Slyusarenko, and Y. Reznikov. Strong orientational coupling in two-component suspensions of rod-like nanoparticles. *Soft Matter*, 9:5061–5066, 2013.
- [95] A. Eremin, Y. Geng, R. Stannarius, T. Ostapenko, P. K. Challa, J. T. Gleeson, A. Jakli, and S. Klein. Peculiarities of the magneto-optical response in dispersions of anisometric pigment nano-particles. *RSC Adv.*, 6:80666–80669, 2016.
- [96] J. Herzfeld, A. E. Berger, and J. W. Wingate. A highly convergent algorithm for computing the orientation distribution functions of rodlike particles. *Macromolecules*, 17(9):1718–1723, 1984.
- [97] J. Heuer, I. Niskanen, S. Klein, and K.-E. Peiponen. Optical properties of suspensions of organic and inorganic red pigments. *Applied Spectroscopy*, 65(10):1181–1186, 2011.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich einigen Menschen danken, die mich auf dem Weg zu dieser Arbeit begleitet haben.

Ich danke Alexey Eremin, der mich insbesondere bei Problemen immer unterstützt hat und der durch seine wertvolle Kritik wesentlich zu meiner Weiterentwicklung während der Promotion beigetragen hat.

Ralf Stannarius möchte ich vor allem dafür danken, dass er die Arbeit in die richtige Richtung gelenkt hat und mit seiner Erfahrung und Literaturkenntnis immer wieder neue Ideen eingebracht hat.

Für die Herstellung und einige Hintergrundinformationen zu den Dispersionen danke ich Susanne Klein (HP Labs).

Kristiaan Neyts danke ich für die Messmöglichkeit in seinen Laboren und wichtige Diskussionen.

Ebenfalls danke ich Jan Dhont für die Möglichkeit der Dynamik-Messungen und wichtige Diskussionen zur Auswertung.

I would also like to say thank you to Fumito Araoka and Nerea Sebastian, for improving the magnetic field-setup.

Ein großer Dank geht auch an die Arbeitsgruppe ANP, insbesondere Kirsten Harth, Torsten Trittel, und Hajnalka Nadasi, die mich während meiner Promotion immer wieder mit Tipps und unterhaltsamen Gesprächen motiviert haben.

Ich bin dankbar für die Teilnahme am Schwerpunktprogramm SPP 1681 unter Leitung von Stefan Odenbach, das mir unter anderem die Möglichkeit zur Kooperation mit Ingo Appel in der Arbeitsgruppe von Silke Behrens und Stavros Peroukidis in der Arbeitsgruppe von Sabine Klapp geboten hat.

Ich danke Sandra für viele gemeine Mensamahlzeiten und ihre moralische Unterstützung, vor allem in den letzten eineinhalb Jahren.

Meinem Freund Niko danke ich vor allem dafür, dass er es während der Zeit immer wieder geschafft hat, mich aufzuheitern und mich die positiven Seiten in Dingen zu sehen zu lassen. Zu guter letzt möchte ich natürlich noch meiner Familie und vor allem meiner Mutter danken, die immer hinter mir gestanden und mich ermutigt hat.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Dipl.-Phys. Kathrin May, dass ich die von mir eingereichte Dissertation betitelt mit

Dispersionen anisometrischer Pigmentpartikel - Dynamik, Musterbildung und magnetooptische Eigenschaften

eigenständig verfasst und bisher noch nicht als Dissertation verwendet habe. Die benutzen Quellen und Hilfsmittel wurden ordnungsgemäß und vollständig angegeben.

Weiterhin erkläre ich, dass ich weder diese noch eine andere Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat) an anderen Einrichtungen eingereicht habe.

Magdeburg, den 28.07.2017