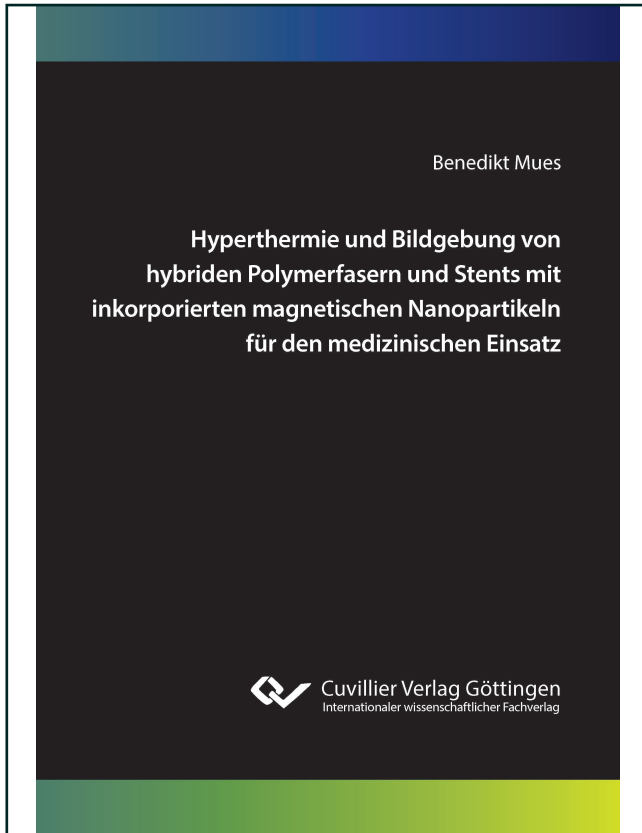




Benedikt Mues (Autor)

**Hyperthermie und Bildgebung von hybriden
Polymerfasern und Stents mit inkorporierten
magnetischen Nanopartikeln für den medizinischen
Einsatz**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/8714>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

1. Einleitung

Krebserkrankungen stellen weltweit immer noch eine der häufigsten Todesursachen dar und belegen in Deutschland mit 23,5% (im Jahr 2020) nach den Herz-Kreislaufkrankungen Platz zwei [1]. Tumore an Hohlorganen, wie z. B. an der Luft- und Speiseröhre oder dem Gallengang, liefern dabei aufgrund einer hohen Mortalität und geringen Überlebensraten besonders schlechte Prognosen. Neben den Gefahren des Tumors selbst erleiden die Patienten oft lebensbedrohliche Situationen durch den Verschluss des Hohlorgans infolge von einwachsendem Tumorgewebe [2–5]. Um den verschlossenen Durchgang des Organs (Lumen) wieder zu öffnen und zu stabilisieren, werden meist Stützstrukturen aus Metall (sogenannte *Stents*) in das Hohlorgan implantiert [6–8]. Diese Stents haben jedoch den entscheidenden Nachteil, dass das Tumorgewebe durch die Maschen eines Stents hindurch wächst und sie das verschlossene Lumen nicht langfristig offen halten können, was zu einem erneuten Verschluss, einer sogenannten *Restenose*, führen kann [9, 10]. Eine lokal vermittelte Hyperthermie, also eine kontrollierte Temperaturerhöhung in unmittelbarer Nähe des Stents, könnte diesen im Sinne einer *Selbstreinigung* von einwachsendem Tumorgewebe befreien und ihn in seiner stabilisierenden Funktion unterstützen. Durch die höhere Wärme-Empfindlichkeit von Tumorzellen reicht eine Temperaturerhöhung im Bereich von (42-46) °C aus, um bei ihnen den induzierten Zelltod (*Apoptose*) auszulösen, während Zellen des Normalgewebes unbeeinflusst bleiben [11–13].

Um dieses Ziel zu erreichen, besteht der Ansatz darin, einen Stent zu entwickeln, der die benötigte Wärme kontrolliert abgeben kann. Dazu werden hybride Polymerfasern mit eingebetteten magnetischen Nanopartikeln (MNP) hergestellt und anschließend zu Stents (sogenannte *Hybridstents*) weiterverarbeitet. Wie in Abbildung 1.1 schematisch gezeigt, erfolgt die Aufheizung nach Einsetzen des Hybridstents durch Anregung der MNP in einem magnetischen Wechselfeld (*alternating magnetic field*, AMF). MNP sind in der Forschung bereits als vielversprechende Wärmequellen für die hyperthermische Aufheizung bekannt [14, 15] und werden bereits in der klinischen Krebstherapie eingesetzt [16]. Dazu werden bei der sogenannten Magnetfluidhyperthermie (MFH) frei in einer Flüssigkeit dispergierte MNP entweder direkt in den Tumor injiziert [16] oder über die Blutbahn mittels Magnetfallen dort angereichert [17]. Die am Zielort befindlichen MNP sind dann in der Lage, die von Licht oder von einem AMF stammende Energie in Wärme umzuwandeln [18–20]. Die Verabreichung dispergierter MNP birgt jedoch einige Herausforderungen, wie z. B. eine unkontrollierte MNP-Agglomeration, eine schnelle Ausscheidung der MNP aus dem Körper oder eine unzureichende MNP-Konzentration am Zielort. Diese Herausforderungen erschweren es in der Praxis, durch die Wahl geeigneter AMF-Parameter (Frequenz, Magnetfeldstärke, Expositionsdauer) eine definierte Temperatur zu erreichen und somit eine individuelle Therapie zu planen [21–23]. Durch die direkte Einbettung der MNP in die Polymer-Matrix der Hybridstents können verglichen mit der intravenösen Verabreichung lokal höhere Konzentrationen erzielt und die Größe der MNP-Agglomeration kontrolliert werden [24, 25].

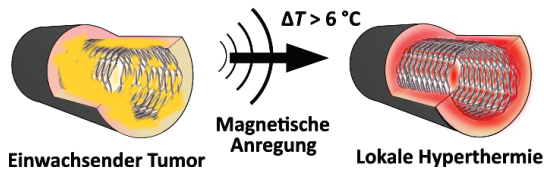


Abbildung 1.1.: Ein nanomodifizierter Polymerstent (*Hybridstent*) innerhalb eines Hohlorgans kann durch magnetische Anregung aufgeheizt werden und somit einwachsendes Tumorgewebe zerstören. Modifizierte Abbildung aus [26].

Die genaue Position des Hybridstents im Körper lässt sich durch Bildgebungsmodalitäten nachverfolgen, indem die eingebetteten MNP als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomografie (MRT) [27, 28] bzw. als *Tracer* in der Magnetpartikelbildgebung (MPI) [29] verwendet werden. In der MRT beeinflussen die MNP die Relaxationszeiten der Protonen im Wasser und Weichgewebe und können somit indirekt über das detektierbare Signal der Protonen als negativer Kontrast wahrgenommen werden. Im Gegenzug dazu generieren die MNP in der neuartigen Modalität MPI selbst ein Signal und erzeugen einen positiven Kontrast.

Für die Fähigkeit der Wärmegeneration, MPI-Signalerzeugung sowie der MRT-Visualisierung ist das magnetische Antwortverhalten der MNP als Reaktion auf ein appliziertes AMF entscheidend. Das magnetische Antwortverhalten der MNP ist abhängig von ihren intrinsischen Eigenschaften wie Größe, Form und Magnetisierung sowie den Parametern der applizierten magnetischen Wechselfelder. Zustände, wie MNP-Agglomeration und -Immobilisierung, die bei MNP-Einbettung in die Polymer-Matrix der Hybridstents erwartet werden, beeinflussen durch magnetische Wechselwirkungen zusätzlich ihre magnetischen Eigenschaften. In der vorliegenden Arbeit werden die makroskopisch magnetischen Eigenschaften verschiedener Polymer-MNP-Hybridstents, welche sich in Anteil und Sorte der eingebetteten MNP unterscheiden, im Hinblick auf ihre Eignung in MFH, MRT und MPI untersucht. Es werden Zusammenhänge der ermittelten Effektivität der Hybridstents in MFH, MRT und MPI mit den veränderten mikroskopischen Strukturen und physikochemischen Eigenschaften der MNP infolge ihrer Einbettung in die Polymer-Matrix herausgestellt. Die ermittelten Effektivitäten werden mit denen von Modellsystemen bestehend aus MNP in definierten Zuständen verglichen und somit die Einflüsse von durch MNP-Agglomeration und -Immobilisierung induzierten magnetischen Wechselwirkungen quantifiziert.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Hintergründe zu magnetischen Materialien im Nanometer-Bereich, die physikalischen Grundlagen zur MFH, MPI und MRT sowie der Forschungsstand aufheizbarer Implantate beschrieben (Kapitel 2). In Kapitel 3 wird dann auf die Entwicklung der Hybridstents eingegangen. Dazu werden sowohl die Synthese der MNP als auch ihre Einbettung in die Polymerfasern beschrieben. In Kapitel 4 werden die verwendeten Methoden zur Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften und anschließend in Kapitel 5 die Methoden zur Beurteilung der Effektivitäten in MFH, MPI und MRT vorgestellt. Zur

Entwicklung eines kontrolliert aufheizbaren und in der Bildgebung visualisierbaren Hybridstents werden in den Kapiteln 6, 7 und 8 folgende grundlegende Themenbereiche diskutiert:

1. *Beeinflussung des Materialverhaltens durch eine MNP-Polymer-Matrix-Wechselwirkung*
Durch die Interaktion der MNP mit der Polymer-Matrix werden einerseits Änderungen des MNP-Agglomerationszustands erwartet. Diese verändern das magnetische Antwortverhalten auf statische und dynamischen Magnetfelder und nehmen Einfluss auf die Aufheizung und Bildgebung. Andererseits werden auch Änderungen der Polymer-Eigenschaften (z. B. Zersetzungs- und Schmelzpunkt sowie mechanische Eigenschaften der Polymerfasern) infolge der Einbettung untersucht. Dies geschieht im Hinblick darauf, dass die Hybridstents in der Lage sein müssen, die nötige Radialkraft im Lumen aufzubringen.
2. *Experimentelle Untersuchung des Materialverhaltens im magnetischen Wechselfeld*
Anhängig von der MNP-Sorte und ihren magnetischen Eigenschaften vor und nach ihrer Einbettung in die Polymer-Matrix werden unterschiedliche Aufheizcharakteristika unter Applikation eines AMF erwartet. Es gilt herauszufinden, welche Veränderungen durch Variation der inneren Struktur der MNP-Polymer-Matrix und des von außen angelegten magnetischen Wechselfeldes in der magnetischen Hyperthermie hervorgerufen werden. Der Vergleich der Ergebnisse mit Modellsystemen, gängigen mathematischen Theorien und den zuvor untersuchten physikochemischen Eigenschaften lässt den Schluss zu, welche Mechanismen bei der Aufheizung maßgeblich beteiligt sind. Bei der Untersuchung der Hybridstents wird der Fokus darauf gesetzt, inwieweit ihre dreidimensionale Struktur die Wärmedissipation in das Umfeld beeinflusst.
3. *Möglichkeiten für den Einsatz der Hybridstents in der medizinischen Bildgebung*
Da sich die Physik von MPI- und MRT-Bildgebung grundsätzlich voneinander unterscheidet wird die Effektivität zur Visualisierung der Hybridstents in der jeweiligen Modalität ermittelt. Im Hinblick auf die MPI-Bildgebung ist in erster Linie entscheidend, ob die MNP innerhalb der Hybridstents ein ausreichendes Signal generieren und die Struktur der einzelnen Fasern eines Stents abgebildet werden kann. In der MRT muss die magnetische Beeinflussung des Proton-Signals durch die MNP in den Hybridstents ausreichend sein, darf jedoch nicht zu Artefakten führen. Vor- und Nachteile beider Modalitäten hinsichtlich einer Visualisierung der Stentfunktion werden gegenüber gestellt.

2. Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel werden zunächst Magnetische Nanopartikel (MNP) motiviert und ihre zentralen Eigenschaften sowie das in dieser Arbeit verwendete Herstellungsverfahren erläutert. Anschließend wird die zu Grunde liegende Physik für die Anwendung der MNP in den Bereichen der Magnetfluidhyperthermie (MFH), Magnetpartikelbildung (MPI) und Magnetresonanztomografie (MRT) diskutiert. Abschließend wird der aktuelle Stand der Forschung zur Entwicklung aufheizbarer Implantate für medizinische Anwendungen vorgestellt.

2.1. Magnetismus

Dieser Abschnitt erläutert die grundlegenden Arten von Magnetismus, um nachfolgend auf den Sonderfall des *Superparamagnetismus*¹ der MNP einzugehen. Sofern nicht anders angegeben, bezieht sich dieser Abschnitt auf das Fachbuch *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials* [30].

2.1.1. Grundlegende Arten von Magnetismus

Nach der klassischen Elektrodynamik erzeugen bewegte Ladungen, sei es auf atomarer Ebene oder in einem mit elektrischem Strom durchflossenen Leiter, ein Magnetfeld. Die Kopplung zwischen elektrischen und magnetischen Feldern wird durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben. Im Vakuum sind diese gegeben durch:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_D + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.4)$$

mit der Raumladungsdichte ρ , der elektrischen Feldstärke \mathbf{E} ¹, der magnetischen Flussdichte \mathbf{B} und der Stromdichte \mathbf{J}_D . Weiterhin beschreiben $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ und $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$ die elektrischen und magnetischen Feldkonstanten. Die magnetische Flussdichte \mathbf{B} hängt mit der Magnetfeldstärke \mathbf{H} über $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ zusammen. Aus der zweiten Maxwell-Gleichung 2.2 lässt sich ableiten, dass \mathbf{B} die Flächendichte des magnetischen Flusses Φ durch die orientierte Fläche \mathbf{S} beschreibt:

¹Vektoren werden in dieser Arbeit fett gedruckt dargestellt, wobei gilt: $|\mathbf{A}| = A$.

$$\Phi = \int \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.5)$$

Mit Hilfe des magnetischen Flusses, lässt sich die dritte Maxwell-Gleichung 2.3 zu

$$U = -\frac{\partial}{\partial t} \int_S \mathbf{B} \cdot d\mathbf{S} = -\frac{\partial}{\partial t} \Phi \quad (2.6)$$

formulieren. Diese als Faraday'sches Induktionsgesetz bekannte Gleichung beschreibt die induzierte Spannung U in einer Leiterschleife, die sich durch die magnetische Flussänderung ergibt. Dieses Prinzip bildet die Grundlage zur Detektion der veränderlichen Magnetfelder in den Abschnitten 2.3.3 und 2.3.4. Aus der vierten Maxwell-Gleichung 2.4 lässt sich das Ampère'sche Gesetz in integraler Form darstellen als

$$\oint_{\partial S} \mathbf{H} \cdot d\mathbf{s} = I, \quad (2.7)$$

welches besagt, dass eine mit Strom durchflossene geschlossene Leiterschleife ∂S ein Magnetfeld im Rechtsdreh Sinn erzeugt. Aus diesem lässt sich das Magnetfeld im Innern einer lang gestreckten Zylinderspule mit N Windungen und der Länge l zu

$$H = \frac{N}{l} \cdot I \quad (2.8)$$

berechnen. Bei dieser Betrachtung ist das magnetische Feld im Spulenninneren homogen [31]. Dieses Prinzip findet in Abschnitt 2.3.2 bei der Erzeugung von magnetischen Wechselfeldern Anwendung, indem ein Wechselstrom durch die Spule geleitet wird. Die Leiterschleife erzeugt ein magnetisches Dipolmoment \mathbf{m} ähnlich zu dem eines Stabmagneten. Ein solcher magnetischer Dipol erfährt in einem externen Magnetfeld ein Drehmoment $\mathbf{T} = \mu_0 \mathbf{m} \times \mathbf{H}$. Seine potentielle Energie ist die sogenannte Zeeman-Energie

$$E_{\text{Zeeman}} = -\mu_0 \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}. \quad (2.9)$$

Ein magnetischer Dipol erzeugt ein Magnetfeld, welches in einem Abstand \mathbf{r} gegeben ist durch:

$$\mathbf{H}(\mathbf{m}, \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(3 \frac{(\mathbf{m} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{m}}{r^3} \right). \quad (2.10)$$

Weiterhin ist die Energie, die durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zweier in einem Abstand von \mathbf{r}_{ij} getrennter magnetischer Momente \mathbf{m}_i und \mathbf{m}_j hervorgerufen wird, folgendermaßen definiert:

$$E_{\text{Dipol-Dipol}}(\mathbf{m}_i, \mathbf{m}_j, \mathbf{r}_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{m}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right). \quad (2.11)$$

2.1.2. Magnetismus in Materie

Magnetisches Moment eines Atoms

In der semi-klassischen Betrachtung bewegen sich die Elektronen auf Kreisbahnen um den Atomkern und erzeugen so ein magnetisches Moment. Das aus dem Bahndrehimpuls² stammende Dipolmoment μ_l ist quantisiert mit dem Betrag $|\mu_l| = \mu_B \sqrt{l(l+1)}$ und der z -Komponente $\mu_{lz} = -\mu_B m_l$. Dabei ist $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$ das Bohr'sche Magneton. Ferner bezeichnen e und m_e die Ladung und die Masse des Elektrons sowie $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum mit $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s. Analog zum Beitrag des Bahndrehimpulses ist die intrinsische Größe des Elektronenspins³ ebenfalls quantisiert und mit dem Dipolmoment μ_s mit Betrag $|\mu_s| = 2\mu_B \sqrt{s(s+1)}$ und z -Komponente $\mu_{sz} = \pm\mu_B$ verbunden. Betrachtet man nun den Bahndrehimpuls \mathbf{L} und Spin \mathbf{S} aller Elektronen eines Atoms, so kann mit dem Gesamtdrehimpuls $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ das magnetische Moment eines Atoms zu $|\mathbf{m}| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ angegeben werden. Dabei bezeichnet $g = 2,0023$ den Landé-Faktor des Elektrons. Zusätzlich zum Elektron besitzt das Proton im Atomkern auch einen Spin \mathbf{I}^4 und erzeugt ein magnetisches Moment

$$|\mu_p| = g_I \frac{e\hbar}{2m_p} \sqrt{I(I+1)} = g_I \mu_p \sqrt{I(I+1)} = \gamma |\mathbf{I}| \quad (2.12)$$

mit dem Kernmagneton $\mu_I = \frac{e\hbar}{2m_p}$ und dem gyromagnetischen Verhältnis des Protons $\gamma = g_I \frac{\mu_p}{\hbar} = \frac{g_I e}{2m_p} = 42,6 \text{ MHz T}^{-1}$. Dabei bezeichnen $g_I = 5,586$ und m_p den g -Faktor und die Masse des Protons. Die z -Komponente lässt sich somit zu $\mu_{pz} = \pm \frac{1}{2} g_I \mu_I = \pm \frac{1}{2} \gamma \hbar$ formulieren. Da das Kernmagneton um ca. drei Größenordnungen kleiner ist als das Bohr'sche Magneton, kann der Beitrag des Kernspins für den Magnetismus in Materie vernachlässigt werden. Dieser ist jedoch entscheidend bei der Funktionsweise der MRT (vgl. Abschnitt 2.3.4).

Magnetisierung

Das Volumen-Mittel $\mathbf{M} = V^{-1} \sum_i \mathbf{m}_i$ der magnetischen Momente in einem Material wird als Magnetisierung bezeichnet. Sind alle Momente gleich ausgerichtet, wird von der Sättigungsmagnetisierung \mathbf{M}_S gesprochen. Zur Klassifizierung dieser Materialien wird die temperaturabhängige Magnetisierung in einem externen Magnetfeld herangezogen

$$\mathbf{M} = \chi_{ij} \mathbf{H}. \quad (2.13)$$

Der Tensor χ_{ij} beschreibt die magnetische Suszeptibilität und ist ein Maß für die Magnetisierbarkeit des Materials. Für homogene und isotrope Materialien ist diese Größe ein Skalar.

²Der Bahndrehimpuls ist quantisiert mit dem Betrag $|\mathbf{l}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}$ und der z -Komponente $l_z = m_l \hbar$, wobei die Quantenzahlen $l = 1, 2, \dots$ und $m_l = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ sind.

³Der Elektronenspin ist quantisiert mit dem Betrag $|\mathbf{s}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}$ und der z -Komponente $s_z = m_s \hbar$, wobei die Quantenzahlen $s = \frac{1}{2}$ und $m_s = \pm \frac{1}{2}$ sind.

⁴Der Kernspin ist quantisiert mit dem Betrag $|\mathbf{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$ und der z -Komponente $I_z = m_I \hbar$, wobei die Quantenzahlen $I = \frac{1}{2}$ und $m_I = \pm \frac{1}{2}$ sind.

Im Spezialfall sogenannter linearer Materialien führt dies zur Beziehung

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu_0(1 + \chi)\mathbf{H} = \mu_0\mu_r\mathbf{H} \quad (2.14)$$

mit der relativen Permeabilität $\mu_r = 1 + \chi$ des Materials. Wird ein magnetisches Material einem Magnetfeld \mathbf{H} ausgesetzt, entsteht in seinem Inneren ein Entmagnetisierungsfeld

$$\mathbf{H}_D = -N_d\mathbf{M}, \quad (2.15)$$

welches der intrinsischen Magnetisierung \mathbf{M} des Materials entgegengesetzt ist. Im Außenraum des Festkörpers wird dieses Magnetfeld Streufeld \mathbf{H}_S genannt. N_d ist der geometrieabhängige Entmagnetisierungsfaktor, der im Allgemeinen ein Tensor ist. Für eine Kugel kann $N_d = \frac{1}{3}$ angenommen werden, während für eine flache Schreibe $N \simeq 1$ gilt.

Diamagnetismus

Materialien mit voll besetzten Elektronenschalen oder Halbleiter mit starker kovalenter Bindung zeigen diamagnetisches Verhalten. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt, schirmen die elektrische Ladungen der Elektronen dieses teilweise ab. Der semi-klassischen Betrachtung nach präzidieren die Elektronen auf Kreisbahnen um ihren Kern und induzieren ein magnetisches Moment, welches dem externen Magnetfeld entgegengesetzt ist. Dies führt zu einer kleinen negativen Suszeptibilität χ . Eine besondere Kategorie bilden supraleitende Materialien, die mit $\chi = -1$ ideale Diamagnete darstellen und ein externes Magnetfeld komplett aus ihrem Inneren verdrängen (vgl. Abschnitt 4.3.1).

Paramagnetismus

In paramagnetischen Materialien, wie z. B. Aluminium oder Platin, besitzt jedes Atom ein magnetisches Moment, deren Wechselwirkungen untereinander vernachlässigt werden können. Ohne externes Magnetfeld bewirkt die thermische Energie bei Raumtemperatur eine zufällige Anordnung der magnetischen Momente, sodass sich ihre Netto-Magnetisierung zu null ergibt. Mit ansteigendem externen Magnetfeld richten sich immer mehr magnetische Momente entlang des Feldes aus, sodass die entstandene Magnetisierung linear mit dem angelegten Magnetfeld ansteigt. Die Suszeptibilität χ ist dabei positiv. Zur Beschreibung des Paramagnetismus' kann die Langevin-Theorie herangezogen werden. Dazu werden Atome oder Moleküle mit ungepaarten Elektronen betrachtet, welche jeweils das magnetische Moment m besitzen. Die Magnetisierung eines Ensembles von N magnetischen Momenten $m = |\mathbf{m}|$ pro Einheitsvolumen unter einem angelegten Magnetfeld H wird beschrieben durch die Langevin-Funktion $\mathcal{L}(\xi)$:

$$M = Nm \cdot \mathcal{L}(\xi) = Nm \left[\coth(\xi) - \frac{1}{\xi} \right]. \quad (2.16)$$

Hier beschreibt $\xi = \frac{\mu_0 m H}{k_B T}$ den Quotienten aus potentieller (vgl. Gleichung 2.9) und thermischer Energie mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der Boltzmann-Konstante $k_B =$

$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$. In dieser klassischen Betrachtung können die magnetischen Momente in willkürliche Raumrichtungen zeigen und wechselwirken nur mit H , jedoch nicht untereinander. Für kleine Magnetfelder, wenn $\xi \ll 1$ ergibt eine Taylor-Entwicklung von Gleichung 2.16

$$M = \frac{\mu_0 N m^2 H}{3k_B T}, \quad (2.17)$$

sodass sich nach Gleichung 2.13 das Curie-Gesetz für Paramagnetismus ergibt:

$$\chi_{\text{Para}} = \frac{\mu_0 N m^2}{3k_B T} = \frac{C'}{T} \quad (2.18)$$

Bei einem konstanten Magnetfeld und steigender Temperatur fällt die Magnetisierung durch erhöhte thermische Bewegung. Die Suszeptibilität χ_{Para} ist dabei invers proportional zur Temperatur mit der Konstante $C' = \frac{\mu_0 N m^2}{3k_B}$.

Ferromagnetismus

Ferromagnetische Materialien (z. B. Eisen, Kobalt und Nickel) zeigen auch ohne extern angelegtes Magnetfeld eine Magnetisierung. Träger der permanenten magnetischen Dipolmomente sind die Spins der Elektronen.

Austauschwechselwirkung Die Spins der benachbarten Atome richten sich aufgrund einer starken und kurzreichweitigen Austauschwechselwirkung parallel aus. Diese magnetische Ordnung ist nur unterhalb der sogenannten Curie-Temperatur T_C gegeben, während sie bei höheren Temperaturen zusammenbricht und das Material dann paramagnetisches Verhalten zeigt. Für die Suszeptibilität gilt das Curie-Weiß-Gesetz:

$$\chi_{\text{Ferro}} = \frac{C'}{T - T_C}, \quad (2.19)$$

mit der Curie-Konstante C' . Im Gegensatz zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung, welche klassisch erklärt werden kann, ist die Austauschwechselwirkung quantenmechanischen Ursprungs. Durch das Pauli-Prinzip muss die Gesamtwellenfunktion zweier lokalisierter Elektronen antisymmetrisch sein [32]. Das bedeutet, dass die Spins zweier lokalisierter Elektronen entweder parallel (Triplett-Zustand) oder antiparallel (Singulett-Zustand) ausgerichtet sein müssen. Der Energieunterschied dieser Zustände ist die Austauschenergie und lässt sich im Rahmen des sogenannten *Heisenberg-Modells* für benachbarte Atome wie folgt ausdrücken:

$$E_A = -2 \sum_{i,j} J_{i,j}^A \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2.20)$$

Die Summation läuft dabei über alle Atome i und alle Nachbarn j . Das Vorzeichen der Austauschkonstante J^A gibt an, ob eine parallele oder antiparallele Orientierung der Spins energetisch günstiger ist. Dabei bezeichnet $J^A < 0$ die antiferromagnetische und $J^A > 0$ die ferromagnetische Kopplung. Im Fall der ferromagnetischen Kopplung bewirkt die Austausch-

2. Theoretischer Hintergrund

wechselwirkung eine parallele Ausrichtung aller Spins in einzelnen mikroskopisch ausgedehnten Bereichen (*Domänen*).

Domänenbildung Die physikalische Ursache für die Bildung der Domänen ist die Minimierung der magnetischen freien Energiedichte ε_{tot} (vgl. Gleichung 2.21).

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_A + \varepsilon_{\text{Ani}} + \varepsilon_{\text{Wand}} + \varepsilon_{\text{Zeeman}}. \quad (2.21)$$

Neben der Dichte der Austauschenergie ε_A ⁵ (vgl. Gleichung 2.20) bezeichnen ε_{Ani} , $\varepsilon_{\text{Wand}}$ und $\varepsilon_{\text{Zeeman}}$ die Energiedichten der Anisotropie (vgl. Abschnitt 2.1.3), der Domänenwand und des Zeeman-Beitrags (vgl. Gleichung 2.9). Die Anisotropieenergie ist deutlich kleiner als die Austauschenergie $\varepsilon_{\text{Ani}} \ll \varepsilon_A$ und setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen (vgl. Abschnitt 2.1.3). Da die Austauschenergie isotrop im Raum ist, wird die bevorzugte Richtung der Magnetisierung im Kristall durch die Minimierung der Anisotropieenergie bestimmt. Ein zentraler Beitrag der Anisotropie ist die magnetostatische Selbstenergie

$$E_{\text{MS}} = -\frac{\mu_0}{2} \int \mathbf{H}_D \cdot \mathbf{M} dV = \frac{\mu_0}{2} \int_{\text{Außen}} \mathbf{H}_S^2 dV, \quad (2.22)$$

welche durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen hervorgerufen wird. Diese auch als Formanisotropie bezeichnete Energie ist immer positiv und der Faktor $\frac{1}{2}$ stellt sicher, dass die Beiträge der magnetischen Momente nicht doppelt gezählt werden: einmal als Feldquelle und einmal als separater Magnet im Feld. Dies erklärt, warum die Aufteilung in mehrere Domänen verglichen zur Ausbildung einer einzelnen Domäne energetisch günstiger ist. Die magnetostatische Energiedichte ist mit dem Entmagnetisierungsfeld \mathbf{H}_D bzw. dem Streufeld \mathbf{H}_S (zweites Integral in Gleichung 2.22 läuft über den Außenraum des Festkörpers) verbunden und führt zu einer Erhöhung der Gesamtenergie (Gleichung 2.21). Abbildung 2.1a zeigt, dass diese bei eindomänigen Konfigurationen groß ist. Durch die Bildung von Domänen mit antiparalleler Magnetisierungsrichtung werden die Streufelder reduziert, sodass die damit verbundene Energie abnimmt (Abbildung 2.1b). Gleichzeitig muss jedoch Energie zum Aufbau der Wände $\varepsilon_{\text{Wand}}$ zwischen den Domänen aufgebracht werden, da hier keine parallele Spinanordnung mehr vorliegt. Die aufgebrachte Energiedifferenz zur Verkipfung der Spins um 180° in einer Domänenwand über N Gitterplätze ist gegeben durch

$$\Delta E_N = \frac{J^A S^2 \pi^2}{N}. \quad (2.23)$$

Der Energiezuwachs ist also minimal für große N , d.h. bei einer dicken Domänenwand [32].

Magnetisierungskurve Ohne externes Magnetfeld richten sich die resultierenden magnetischen Momente der Domänen so aus, dass die Energie des Gesamtsystems minimiert wird und sich die Domänen-Momente gegenseitig kompensieren. Wird nun ein äußeres Magnetfeld angelegt, muss zusätzlich noch dessen Energiebeitrag $\varepsilon_{\text{Zeeman}}$ in Gleichung 2.21 berücksichtigt werden.

⁵Die Energiedichten ergeben sich jeweils durch $\varepsilon = \frac{E}{V}$, wobei V dem Volumen des Festkörpers entspricht.