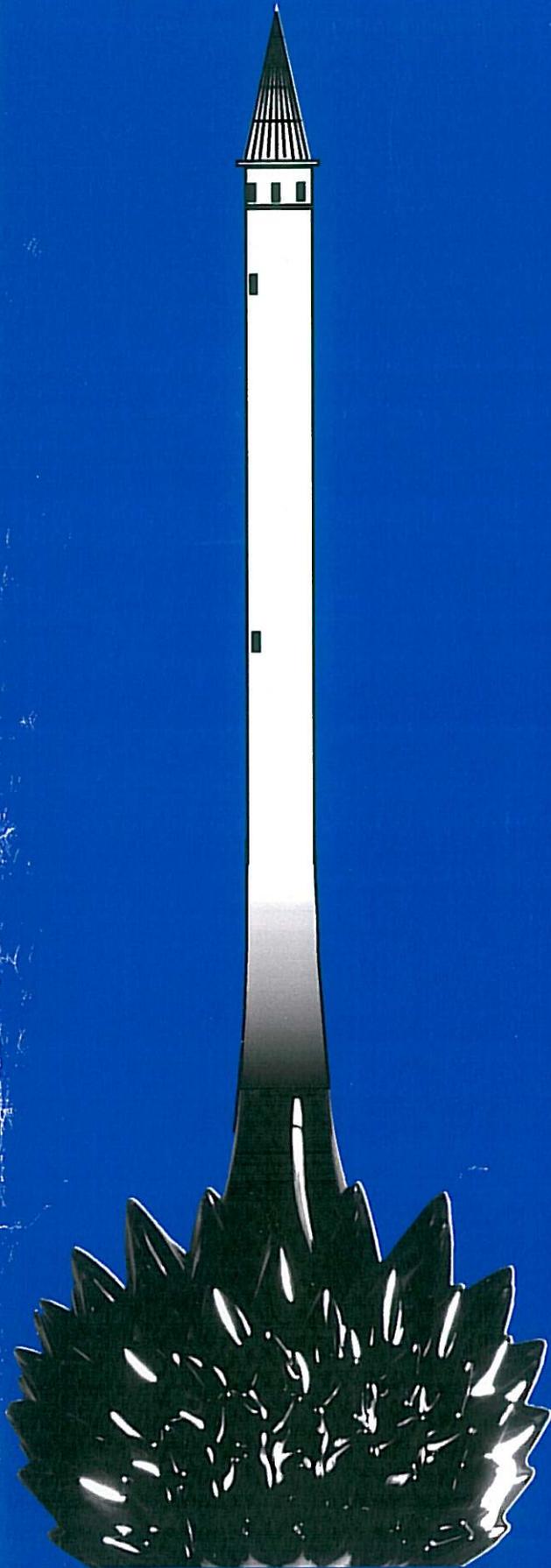
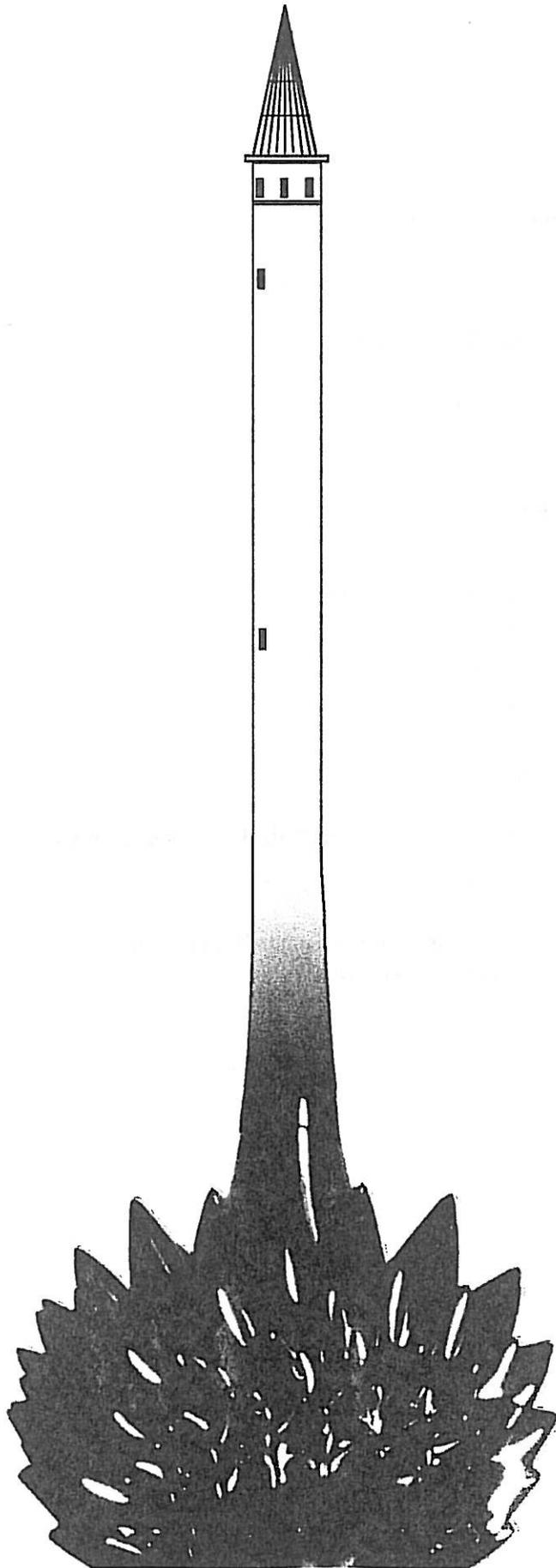


Bremer
Ferrofluid
Workshop





Bremer
Ferrofluid
Workshop

11.6. - 13.6.1997

Programm
und
Abstracts



Zentrum für angewandte
Raumfahrttechnologie
und Mikrogravitation
(ZARM), Universität
Bremen

Tagungsprogramm

Mittwoch 11.6.1997

ab 9:00 **Anmeldung im ZARM**

14:00 - 14:30 **Eröffnung des Bremer Ferrofluid Workshops**
Prof. Dr. Ing H. J. Rath
Dr. S. Odenbach

Session 1: Herstellung magnetischer Flüssigkeiten

14:30 - 15:00 **Stand der Herstellung magnetischer Flüssigkeiten**
N. Buske

15:00 - 15:30 **Ferrofluide aus M-Typ-Bariumhexaferrit-Pulver**
R. Müller, W. Schüppel, N. Ayoub

15:30 - 16:00 **Kaffeepause**

16:00 - 16:30 **Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten auf Metallbasis**
M. Wagener, M. Beneke, B. Günther

16:30 - 17:00 **Kommerzielle Produkte der Ferrofluidics Corporation**
J. Schwender

Session 2: Biologische und medizinische Anwendungen

17:00 - 17:30 **Brown - und Néel - Relaxation von magnetischen Nanopartikeln zur Detektion von biologischen Bindungsreaktionen**
R. Kötz, W. Weitschies, L. Trahms, T. Bunte

17:30 - 18:00 **Zur Anwendbarkeit magnetischer Nanoteilchen für die Tumor-Hyperthermie**
W. Andrä, R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. Kaiser

Donnerstag 12.6.1997

ab 9:00 **Anmeldung im ZARM**

Session 3: Experimentelle und theoretische Arbeiten zu Hydrodynamik, viskosen und viskoelastischen Eigenschaften (I)

09:30 - 10:00 Mikroskopische Theorie zur Dynamik von Ferroflüssigkeiten
B. U. Felderhof

10:00 - 10:30 Off-Equilibrium, Static Fields in Dielectrics
M. Liu

10:30 - 11:00 Langreichweitige Orientierungsordnung in stark dipolaren Flüssigkeiten
B. Groh, S. Dietrich

11:00 - 11:30 Kaffeepause

11:30 - 12:00 Eine stabile Schwebelage für einen 'anhaftenden' Magnetkörper
Th. Hähndel, H.-D. Stahlmann

12:00 - 12:30 Unterstützung von Kraftwirkungen in Eisenkreisen durch Magnetofluide
Th. Hähndel, A. Nethe, H.-D. Stahlmann

12:30 - 14:00 **Mittagspause**

Session 4: Experimentelle und theoretische Arbeiten zu Hydrodynamik, viskosen und viskoelastischen Eigenschaften (II)

14:00 - 14:30 Thermische Konvektion in Ferrofluiden
K. Stierstadt

14:30 - 15:00 Oberflächeninstabilitäten bei Ferrofluiden
Th. Mahr, I. Rehberg

15:00 - 15:30 Numerische Simulation turbulenter Strömungen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes
O. Zikanov, A. Thess

15:30 - 16:00 Kaffeepause

16:00 - 16:30 Negative Viskosität ?
A. Zeuner, I. Rehberg

16:30 - 17:00 Rheologische Untersuchungen an Ferrofluiden
S. Odenbach

17:30 - 18:30 **Institutsführung am ZARM**

ab 19:00 **Gemeinsames Abendessen auf Einladung von Prof. Dr. Ing. H. J. Rath**

Freitag 13.6.1997

ab 9:00 **Anmeldung im ZARM**

Session 5: Anwendungen magnetischer Flüssigkeiten

09:30 - 10:00 Anwendung magnetischer Flüssigkeiten in der Sensorik
R. Jaskulke, O. Fiedler

10:00 - 10:30 Design Aspekte für Kupplungen mit magnetorheologischen Flüssigkeiten
D. Lampe

10:30 - 11:00 Ferrofluide als Schmiermittel in hydrodynamischen Gleitlagern
R. Patzwald

11:00 - 11:30 Einsatz von Ferrofluiden als magnetisch steuerbare Schmiermittel für präzise elektro-
mechanische Antriebe
H. Ahlers

11:30 - 12:00 Kaffeepause

Session 6: Separationsverfahren mit magnetischen Flüssigkeiten

12:00 - 12:30 Magnetohydrostatische Sortierung von Metallen mittels Ferrofluiden
E. Madai

12:30 - 13:00 Kreislauf von Ferrofluiden bei der magnetohydrostatischen Sortierung
D. Bruhn

13:00 - 14:30 **Mittagspause**

14:30 - 15:30 **Abschlußdiskussion**

15:30 **Ende des Workshops**

Inhaltsverzeichnis

Session 1: Herstellung magnetischer Flüssigkeiten

Stand der Herstellung magnetischer Flüssigkeiten N. Buske	8
Ferrofluide aus M-Typ-Bariumhexaferrit-Pulver R. Müller, W. Schüppel, N. Ayoub	10
Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten auf Metallbasis M. Wagener, M. Beneke, B. Günther	12

Session 2: Biologische und medizinische Anwendungen

Brown - und Néel - Relaxation von magnetischen Nanopartikeln zur Detektion von biologischen Bindungsreaktionen R. Kötz, W. Weitschies, L. Trahms, T. Bunte	16
Zur Anwendbarkeit magnetischer Nanoteilchen für die Tumor-Hyperthermie W. Andrä, R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W. Kaiser	18
Liposomal verkapseltes Eisenoxid - Anwendung in MRJ von Lebermetastasen R. Reszka	20

Session 3: Experimentelle und theoretische Arbeiten zu Hydrodynamik, viskosen und viskoelastischen Eigenschaften (I)

Mikroskopische Theorie zur Dynamik von Ferroflüssigkeiten B. U. Felderhof	22
Magnetische Relaxation einer Ferroflüssigkeit C. Löhne	23
Off-Equilibrium, Static Fields in Dielectrics M. Liu	24
Langreichweitige Orientierungsordnung in stark dipolaren Flüssigkeiten B. Groh, S. Dietrich	26
Eine stabile Schwebelage für einen 'anhaftenden' Magnetkörper Th. Hähndel, H.-D. Stahlmann	28
Unterstützung von Kraftwirkungen in Eisenkreisen durch Magnetofluide Th. Hähndel, A. Nethe, H.-D. Stahlmann	30

Session 4: Experimentelle und theoretische Arbeiten zu Hydrodynamik, viskosen und viskoelastischen Eigenschaften (II)

Thermische Konvektion in Ferrofluiden K. Stierstadt	34
Oberflächeninstabilitäten bei Ferrofluiden Th. Mahr, I. Rehberg	35
Numerische Simulation turbulenter Strömungen unter dem Einfluß eines Magnetfeldes O. Zikanov, A. Thess	36
Negative Viskosität ? A. Zeuner, I. Rehberg	38
Rheologische Untersuchungen an Ferrofluiden S. Odenbach	40

Session 5: Anwendungen magnetischer Flüssigkeiten

Anwendung magnetischer Flüssigkeiten in der Sensorik R. Jaskulke, O. Fiedler	44
Ferrofluide als Schmiermittel in hydrodynamischen Gleitlagern R. Patzwald	46
Einsatz von Ferrofluiden als magnetisch steuerbare Schmiermittel für präzise elektromechanische Antriebe H. Ahlers	48
Design Aspekte für Kupplungen mit magnetorheologischen Flüssigkeiten D. Lampe	50

Session 6: Separation mittels magnetischer Flüssigkeiten

Magnetohydrostatische Sortierung von Metallen mittels Ferrofluiden E. Madai	54
Kreislauf von Ferrofluiden bei der magnetohydrostatischen Sortierung D. Bruhn	56
Anwendung des MHS-Verfahrens zur Sonderabfallsortierung D. Günther	58

Session 1

**Herstellung magnetischer
Flüssigkeiten**

Stand der Herstellung magnetischer Flüssigkeiten

N. Buske¹, J. Müller¹, M. Faensen²

¹Deutsches Herzzentrum Berlin, Magnetofluid Labor, Iranische Straße 2, 13347 Berlin

²Mediport Kardiotechnik GmbH, Wiesenweg 10, 12247 Berlin

Magnetofluide (Ferrofluide) sind stabile kolloidale Dispersionen mit superparamagnetischen Eigenschaften. Die Dispersionen enthalten modifizierte ferri- oder ferromagnetische Teilchen im Bereich von 3 - 20nm. MF können durch äußere Magnete ohne Entmischung der Teilchen bewegt bzw. fixiert werden.

Die "Löslichkeit" der Teilchen in auswählbaren Trägerflüssigkeiten wird im allgemeinen durch mono- oder bimolekulare Adsorptionshüllen vermittelt. Dazu werden Moleküle mit amphiphilem (hydrophil und hydrophob) Charakter eingesetzt. Zur Bildung einer Monoschicht wird die hydrophile Gruppe an die Teilchenoberfläche chemisch fixiert, der hydrophobe Teil hingegen wird von den Lösungsmittelmolekülen solvatisiert und damit gelöst. Das gesamte Teilchen wird dabei durch seine kinetische Energie in Lösung gebracht und in Lösung gehalten.

Stoßen die Teilchen aneinander, wird ihr dichtester möglicher Abstand erreicht. Die Teilchen bleiben aber nicht aneinander haften, weil ihre kinetische Energie kT gleich oder größer als die Summe der zwischenpartikularen Wechselwirkungsenergien ist. Im äußeren Magnetfeld werden zusätzlich relativ starke und weitreichende zwischenpartikuläre magnetische Wechselwirkungsenergien erzeugt, die den Wert von kT übertreffen. Dadurch werden - reversibel - kettenförmige Strukturen gebildet.

Die Teilchenherstellung erfolgt durch Keimbildungs-/Kristallwachstumsprozesse, vorrangig in wäßrigen - oder organischen Lösungsmitteln, aber auch über Aerosolbildung.

Die Herstellung von Magnetit(Fe_3O_4) - Nanometerteilchen erfolgt durch Koprezipitation und ihre Teilchenmodifizierung mit amphiphilen Stoffen anschließend in der wäßrigen Phase. Hingegen werden ferrometallischen Nanometerteilchen (Fe, Co) durch Thermolyse geeigneter Metallverbindungen in der organischen Phase hergestellt und dabei gleichzeitig stabilisiert.

Während sich die Magnetitteilchen durch eine Festkörperreaktion mit dispergierten Eisen(II)- und Eisen(III)oxidhydraten schnell bilden, wachsen die Ferrometallteilchenkeime langsam zu Kristallen heran, was eine enge Teilchengrößenverteilung zur Folge hat. Durch Unterbrechung oder Anregung des Kristallwachstums kann die Teilchengröße im Nanometerbereich gezielt variiert werden.

In Kontakt mit Luft neigen die Ferrometallteilchen zur Oxidation, die aber durch Verwendung von korrosionsinhibierenden amphiphilen Stoffen stark eingeschränkt werden kann.

In unserem Labor werden MF für vorrangig technische aber auch wissenschaftliche Anwendungen entwickelt und physikalisch/chemisch charakterisiert.

Die Eigenschaften der folgenden MF werden näher erläutert werden:

- Magnetit-MF auf Wasserbasis, tensidfrei: Die Magnetitteilchen sind elektrostatisch in leicht saurem (pH 4-6), elektrolytarmem Wasser stabilisiert. Die MF sind nur einige Wochen sedimentationsstabil. Sie können als Marker und als (besonders reines) Ausgangsprodukt für weitere MF-Synthesen eingesetzt werden.
- Magnetit-MF auf Wasserbasis, Die Teilchen sind mit einer bimolekularen Adsorptionsschicht stabilisiert. Die Stabilisierung erfolgt entweder nur in Wasser mit pH-Werten $<$ oder $>$ 7, oder sie ist völlig unabhängig vom pH-Wert und der Elektrolytkonzentration. Diese MF können für die Schwimm-Sink-Sortierung in MF und zur Separation von organischen Bestandteilen aus verunreinigtem Wasser verwendet werden.
- Magnetit-MF auf Basis niedrig siedender Aliphaten oder Aromaten. Die Teilchen sind durch eine monomolekulare Adsorptionsschicht stabilisiert. Sie können in MF-Sensoren, als Marker und als Zwischenpro-

dukt zur Herstellung von weiteren MF oder für die Herstellung von superparamagnetischen Schäumen und Polymerteilchen (Latices, Toner) eingesetzt werden.

- Magnetit-MF auf Basis von Mineralölen (Vakuumpumpenölen) und synthetischen Schmierölen für den Einsatz z.B. in MF-Dichtungen und als MF-Schmieröl.
- Magnetit-MF auf Basis von Trägerflüssigkeiten mit extrem niedrigem Dampfdruck (Diffusionspumpenöle) auf Basis von Kohlenwasserstoffen und perfluorierten Polyethern für den Einsatz in (Ultrahoch)vakuumbeständigen MF-Dichtungen.
- Ferrometall-MF auf Basis von Kohlenwasserstoffen mit Sättigungsmagnetisierungen über 150mT zum Einsatz in MF-Pumpen für medizinische Anwendungen und MF-Sensoren. Diese MF befinden sich noch im Entwicklungsstadium. Ihre technische Anwendung ist z. Zt. nur eingeschränkt möglich, weil ihre magnetischen Eigenschaften in Kontakt mit Luft nach einiger Zeit verloren gehen.

Von den MF werden zunehmend bessere **Gebrauchswerteigenschaften** gefordert. Neben der Langzeitstabilität der physikalischen und chemischen Eigenschaften werden gewünscht:

- Sättigungsmagnetisierungen von über 100mT,
- Temperaturbelastbarkeit über 150°C,
- geringe Grundviskosität,
- Newtonsches Fließverhalten
- einstellbarer magnetorheologischer Effekt,
- gute tribologische Eigenschaften,
- Umweltfreundlichkeit,
- biologische Verträglichkeit.
- biologisch/medizinische Funktionen

Die weitere Entwicklung von MF sollte sowohl Grundlagenuntersuchungen der Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, der Wechselwirkung der amphiphilen Moleküle zueinander und zur Trägerflüssigkeit als auch der Wechselwirkung der Teilchen und der MF im äußeren Magnetfeld und Magnetfeldgradienten einschließen.

Ferrofluide aus M-Typ-Bariumhexaferrit-Pulver

R. Müller¹, W. Schüppel¹, N. Ayoub²

¹Institut für Physikalische Hochtechnologie (IPHT) Jena, Helmholtzweg 4, 07743 Jena
²Yarmouk University, Irbid, Jordanien

Ferritpartikel für Ferrofluide wurden nach dem Glaskristallisationsverfahren hergestellt. Dabei wird aus einer homogenen Schmelze aus Fe_2O_3 (+Substitutionen als Oxide) - B_2O_3 - BaO durch Schnellabschreckung ein amorpher Festkörper hergestellt, in dem bei einer Temperaturbehandlung Ferritpartikel kristallisieren. Es können Pulver mit mittleren Korngrößen wahlweise von 10 nm bis 0,5 μm und schmaler Korngrößenverteilung hergestellt werden. Nanokristalline Hexaferritpartikel wachsen je nach Zusammensetzung während einer Temperung bei 560 - 590 $^\circ\text{C}$ und langen Temperzeiten. Dabei muß das Optimum zwischen erhöhtem Fremdphasenanteil bei geringen Tempertemperaturen oder -zeiten bzw. verstärktem Kornwachstum bei größeren Tempertemperaturen oder längeren Zeiten eingestellt werden. Durch Auflösen der die Partikel umgebenden Matrix mittels Essigsäure und Waschen und Trocknen des Ferritschlammes erhält man das Ferritpulver. In Co/Ti-haltigen Flakes kristallisiert $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ bei Substitutionsgraden $x > 0,6$ als deutlich feinere Partikel verglichen mit $x = 0$. Die feinsten Pulver zeigen fast reines superparamagnetisches Verhalten. Folgende Werte wurden für $x = 0,8$ erreicht: spezifische Sättigungsmagnetisierung $\sigma_\infty = 23,2 \text{ Am}^2/\text{kg}$, Koerzitivfeldstärke $H_c = 0,95 \text{ kA/m}$, relative Remanenz $m_r = 0,006$ und spezifische Oberfläche $S_{\text{BET}} = 126 \text{ m}^2/\text{g}$. Die Verringerung der spezifischen Sättigungsmagnetisierung gegenüber dem Massivmaterialwert wird durch einen bedeutenden Anteil an magnetischer Totschicht verursacht. Bild 1 zeigt die Hystereseschleifen eines Hexaferritpulvers, das oberhalb der Blocking-Temperatur (z. B. bei Raumtemperatur) superparamagnetisch und unterhalb (4 K) ferrimagnetisch ist. Die Pulverteilchen liegen auf Grund ihres isolierten Wachstums in einkristalliner Form vor, ein Zusammensintern der Teilchen tritt nicht auf.

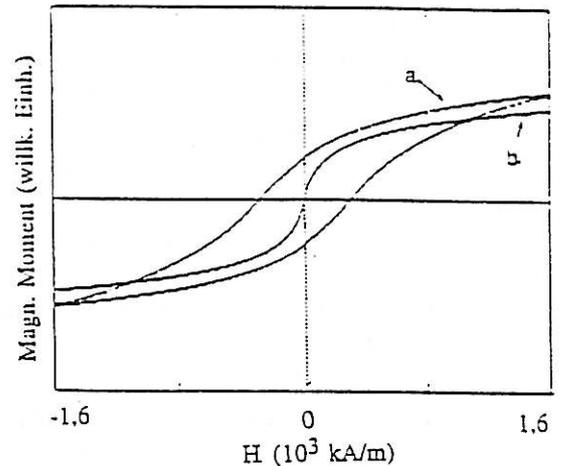


Bild 1: Hystereseschleife eines nanokristallinen Hexaferritpulvers a: $T = 4 \text{ K}$ und b: Raumtemperatur

Aus den o.g. glaskristallisierten nanokristallinen Ba-Hexaferritteilchen $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ wurden unter Verwendung von Isopar M als Trägerflüssigkeit und Ölsäure als oberflächenaktivem Stoff erstmals Bariumferrit-Ferrofluide hergestellt. Diese enthalten, wie TEM-Untersuchungen zeigten, vereinzelte Ferritteilchen und nur kleine Agglomerate (Bild 2). Die Experimente zur Ferrofluidherstellung werden fortgesetzt. Mittlere Teilchenvolumina in den Ferrofluiden wurden aus der Anfangsuszeptibilität errechnet. Direkte Bestimmungen der Korngrößen

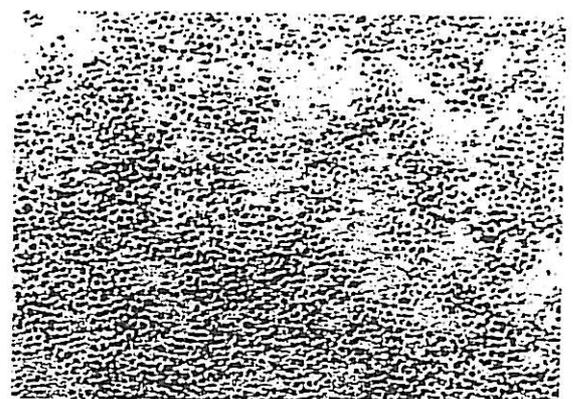


Bild 2: TEM-Bild eines Ba-Ferrit-Ferrofluides, Vergrößerung 86 000 x

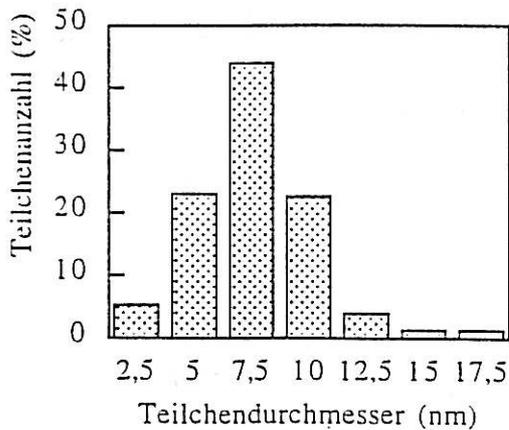


Bild 3: Teilchengrößenverteilung eines Bariumferrit-Ferrofluides

sowie der Korngrößenverteilung erfolgten aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 3). Beide Methoden lieferten vergleichbare Ergebnisse. Die mittleren Teilchenabmessungen der Ferritpartikel in Bariumhexaferrit-Ferrofluiden liegen danach bei ca. 8 nm. An magnetischen Eigenschaften wurden die Hystereseparameter, speziell Koerzitivfeldstärke und Remanenz, die Anfangssuszeptibilität, die magnetische Relaxation (magnetische Viskosität), und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur (auch bei tiefen Temperaturen bis 4 K zur Charakterisierung der magnetischen Teilchen und ihrer Wechselwirkungen), von der Konzentration des Ferrofluids und von der Stärke eines beim Abkühlen angelegten Feldes (field cooled bzw. zero-field cooled (ZFC)), gemessen und mit Werten eines Magnetit-Ferrofluides verglichen. Die gefundenen Unterschiede lassen sich weitgehend durch die Unterschiede in den Materialparametern zwischen Magnetit und Hexaferrit erklären - durch die bei letzterem größere magnetische Anisotropie und kleinere Sättigungsmagnetisierung. Ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Anfangssuszeptibilität von Bariumferrit-Ferrofluiden zeigt Bild 4.

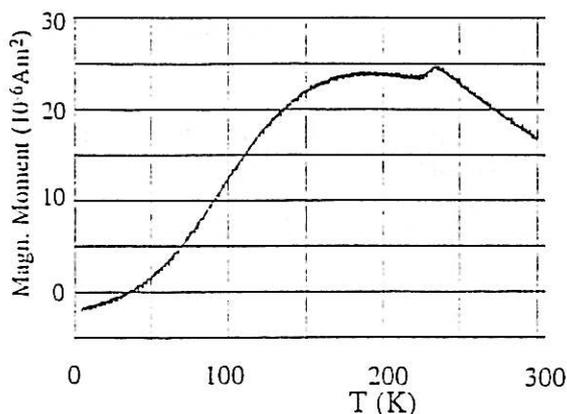


Bild 4: Anfangssuszeptibilität (magnetisches Moment im Feld 4 kA/m, nach ZFC) als Funktion der Temperatur

Erste Stabilitätsuntersuchungen wurden durch Messung der Konzentrationsänderungen in einem vertikalen Zylinder ausgeführt, der einmal nur dem Gravitationsfeld, zum anderen auch einem homogenen Magnetfeld und drittens einem magnetischen Feldgradienten ausgesetzt wurde. Ihre Ergebnisse sind ermutigend, doch muß die Stabilität weiter erhöht werden.

Literatur

Nanocrystalline M-type hexaferrite powders: preparation, geometric and magnetic properties
P. Görmert u.a., IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 714-716

Glass crystallization of nanocrystalline $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ particles
R. Müller, W. Schüppel und P. Görmert, Proceed. ELECTROCERAMICS IV Conf. 5. - 7.9.1994 Aachen, Bd. II S. 1183-85

Magnetic properties of nanocrystalline barium hexaferrite powders: Anisotropy field and interaction effects
H. Pfeiffer u.a., J. Magn. Mater. 127 (1993) 229-232

Magnetic oxide particles prepared by glass crystallization - properties and applications
W. Schüppel, R. Müller, C. Ulbrich, H. Steinmetz
in "Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers", Plenum publishing company (Eds. U. Häfeli u.a.), London 1997

Herstellung von magnetischen Flüssigkeiten auf Metallbasis

M. Wagener, M. Beneke, B. Günther

Fraunhofer Institut für angewandte Materialforschung (IFAM), Lesumer Heerstraße 36, 28717 Bremen

Für Anwendungen magnetischer Flüssigkeiten in der Dichtungstechnik werden hohe Sättigungsmagnetisierungen und niedrige Viskositäten d.h. möglichst niedriger Partikelfüllgehalt gefordert. Theoretische Abschätzungen zeigen, daß diese Anforderungen prinzipiell durch den Ersatz des kommerziell üblichen Magnetits durch Co, Fe oder deren Legierungen erreicht werden kann (Abb.1).

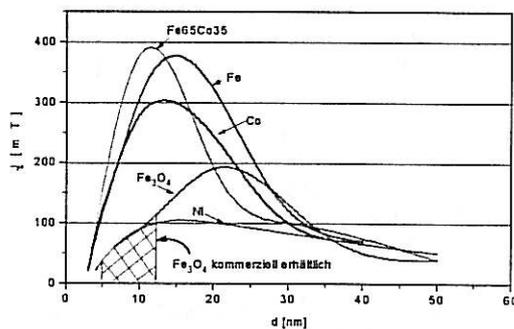


Abb. 1 Sättigungsmagnetisierung J_s als Funktion von Partikelwerkstoff und Partikeldurchmesser (berechnet nach Scholten, 1983).

Mittels chemischer Fällung der Metallcarbonyle war es möglich, magnetische Flüssigkeiten auf Kobalt- und Eisenbasis in Toluol bzw. Dekalin mit einer Sättigungsmagnetisierung bis zu 0,12 T herzustellen. Durch Vakuumdestillation und Einsatz eines zweiten Surfactants konnten die Metallpartikel in unterschiedlichen Matrixflüssigkeiten (Mineralöle und Silikonöle) stabilisiert werden. Durch den Einsatz von Korrosionsinhibitoren ist auch eine Langzeitstabilisierung möglich.

In ersten Untersuchungen an einer 2-stufig ausgeführten Wellendichtung konnten bereits hohe Druckdifferenzen von bis zu 5 bar bei 1000 U/min abgedichtet werden.

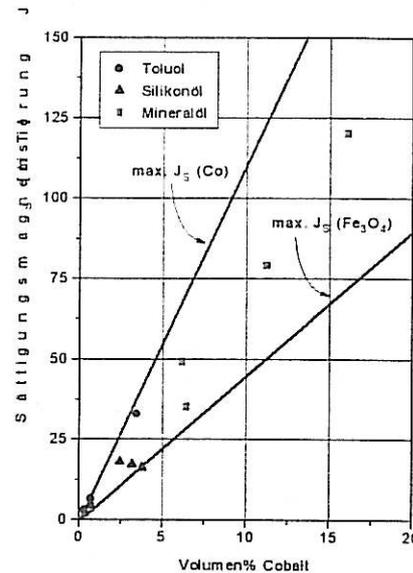


Abb. 2 Sättigungsmagnetisierung von Co-Magnetflüssigkeiten als Funktion des Partikelfüllgehaltes in verschiedenen Flüssigkeiten

Bei neueren in der Entwicklung befindlichen Verfahrenstechniken zur Herstellung metallischer Nanopartikel werden zunehmend auch physikalische Herstellungsmethoden eingesetzt. Dabei werden entweder Partikel aus der Gasphase gebildet und in eine Flüssigkeit dispergiert oder Metallatome bzw. -cluster auf einer Flüssigkeitsoberfläche abgeschieden mit anschließendem Partikelwachstum in der Flüssigkeit.

Diese physikalischen Verfahren werden ebenfalls kurz skizziert. Mögliche Mechanismen der Partikelbildung in der Gasphase und in der Matrixflüssigkeit werden diskutiert.

Teilchengrößenbestimmung mittels Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

N. Buske¹, H. Zastrow², H. Förderreuther³, Nicoli⁴, H. Wachernig⁵

¹Deutsches Herzzentrum Berlin, Magnetofluid Labor, Iranische Straße 2, 13347 Berlin

²MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung Berlin

³Brookhaven Instr. Vertretung, Herrsching

⁴Particle Sizing Systems, Santa Barbara, USA

⁵Particle Metrix, Herrsching

Erste vergleichende Untersuchungen zur Bestimmung des hydrodynamischen Teilchendurchmessers von in wäßrigen oder organischen Trägerflüssigkeiten stabilisierten 4.5nm α -Fe₂O₃, 5-15nm Fe₃O₄- und 4-7nm-Co-Kernteilchen werden mitgeteilt.

Ergebnisse:

- Die Nanometerteilchen sind auch in Gegenwart von Aggregaten einwandfrei zu identifizieren.
- Die 4.5nm Eisenoxidteilchen lassen sich aber nur im fokussierten Laserstrahl ab einer Leistung von 15mW erfassen.

- Die metallischen Co-Teilchen geben ein deutlicheres Signal als etwa gleich große Eisenoxidteilchen.
- Generell lagen die mittleren hydrodynamischen Teilchengrößen höher als erwartet.

Schlußfolgerung:

Die PCS-Methode kann zur vergleichenden Bestimmung der hydrodynamischen Teilchendurchmesser von Teilchen ab 4.5nm Kerndurchmesser verwendet werden. Die Resultate für die Absolutwerte sind aber nicht eindeutig. Die Herstellung stabiler Sole mit engerer Teilchengrößenverteilung und die Hinzuziehung von Alternativmethoden zur Teilchengrößenbestimmung wären Zukunftsaufgaben.

Es wurden die folgenden PCS-Geräte und Lichtquellen benutzt:

Gerät	Hersteller/Vertreiber	Laserlichtquelle
Accusizer 770	Particle Sizing Systems	7mW Helium, 70mW Argon
BI 90 plus	Brookhaven Instr.	12mW Helium, 70mW Argon
Zetasizer 4	Malvern	5mW Helium
Sematech DL135	Particle Metrix	3 und 40mW Helium

Session 2

**Biologische und medizinische
Anwendungen**

Brown- und Néel-Relaxation von magnetischen Nanopartikeln zur Detektion von biologischen Bindungsreaktionen

R. Kötitz¹, W. Weitschies², L. Trahms¹, T. Bunte³

¹Physikalisch Technische Bundesanstalt, Abbestr. 2-12, 10587 Berlin

²Institut für Diagnostikforschung an der FU Berlin, Spandauer Damm 130, 14050 Berlin

³Schering AG, Müllerstr. 170-178, 13342 Berlin

Einführung

Ferrofluide werden in der Medizin und in der biologischen Forschung bisher als Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie, zur gezielten Zerstörung pathologischer Gewebe durch Erhitzung (Hyperthermie) und zur magnetischen Separation biologischer Substanzen eingesetzt.

Bislang wurden Ferrofluide allerdings noch nicht für die Beobachtung von biologischen Bindungsreaktionen angewendet. Dazu dienen u.a. Immunoassays, die auf der Spezifität der Bindung zwischen Antigenen und Antikörpern beruhen. Unsere Zielstellung ist es, die in Ferrofluiden enthaltenen magnetischen Nanopartikel als nachzuweisende Markierung in solchen biologischen Assays anstelle der dafür üblicherweise verwendeten Radioisotope, Enzyme oder Fluoreszenzfarbstoffe einzusetzen. Als Meßgröße wird die Relaxation der Magnetisierung der Nanopartikel bestimmt. Zum Nachweis der magnetischen Nanopartikel werden höchstempfindliche supraleitende Magnetfeld-detektoren (SQUIDS) verwendet.

Relaxationsmechanismen in Ferrofluiden

Nach Aufmagnetisierung in einem äußeren Feld gibt es in Ferrofluiden prinzipiell 2 Relaxationsmechanismen:

- Brownsche Relaxation [1] vermittelt durch Rotationsdiffusion des gesamten Teilchens inklusive Hülle (und gegebenenfalls Antikörper) in der Trägerflüssigkeit mit einer Relaxationszeit $\tau_B = 3V\eta / kT$
- Néel Relaxation [2] durch Drehung des Magnetisierungsvektors innerhalb des magnetischen Kerns gegen die leichte Achse des Nanoteilchens mit einer Relaxationszeit $\tau_N = \tau_0 \exp(\Delta E / kT)$

Die effektive Relaxationszeit τ_{eff} des Ferrofluids wird entsprechend $\tau_{eff} = \tau_B \tau_N / (\tau_B + \tau_N)$ durch die kürzere der beiden Relaxationszeiten be-

stimmt. Abb. 1 zeigt die relevanten Relaxationszeiten in Abhängigkeit von der Partikelgröße für ein wasserbasiertes Ferrofluid.

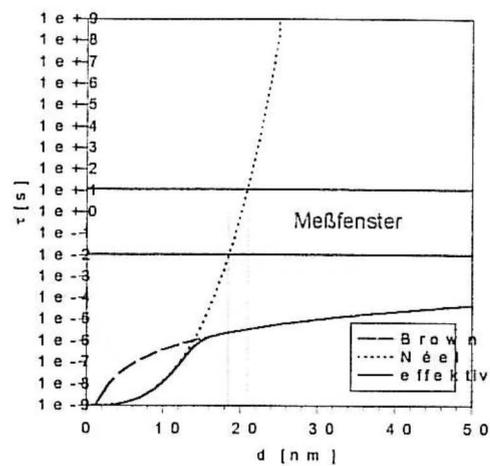


Abb. 1: Brown-, Néel- und effektive Relaxationszeit in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Aus Abb. 1 wird deutlich:

- Im benutzten Meßfenster kann ein Relaxationsprozess nur dann beobachtet werden wenn die Brown-Relaxation unterbunden wird.
- Das dann meßbare Néel-Signal wird von einer sehr schmalen Teilchenfraktion erzeugt.

Verwendete Materialien

Es wurden mit einer Dextranhülle stabilisierte Eisenoxidteilchen (mittlerer Kerndurchmesser 10 nm, hydrodynamischer Durchmesser 60 nm) eines wasserbasierten Ferrofluids verwendet. Diese magnetischen Nanopartikel wurden mit monoklonalen Antikörpern gegen Collagen III kovalent gekoppelt [3]. Polystyrolröhrchen wurden mit Albumin, Collagen IV und verschiedenen Konzentrationen von Collagen III beschichtet. Die magnetisch mar-

kierten Antikörper wurden in diese Röhren gegeben und für 60 min bei Raumtemperatur inkubiert.

Relaxationsmeßtechnik

Zur Messung wurde ein in der PTB entwickeltes Mehrkanal-SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) System, das zur Unterdrückung äußerer Störungen in einer magnetisch geschirmten Kammer betrieben wird, verwendet. Durch die extreme Empfindlichkeit der SQUIDs sind geringste Konzentrationen von geeigneten magnetischen Nanopartikeln nachweisbar. Die Aufmagnetisierung der Proben wurde mittels einer streufeldarmen Zwillingspule für 10 s in einem Feld von 2 mT realisiert. Nach dem Abschalten des Feldes wurde im Zeitfenster von $t_1 = 0.2$ s bis $t_2 = 100$ s das Relaxationssignal $B(t)$ aufgezeichnet.

Ergebnisse

Die Relaxation der Proben wurde ohne Separation der gebundenen von den ungebundenen magnetisch markierten Antikörpern gemessen.

Für unbehandelte und die mit BSA und Collagen IV inkubierten Röhren wurde kein Relaxationssignal der magnetisch markierten Antikörper gefunden. Dagegen konnten, wie in Abb. 2 dargestellt, Relaxationssignale der magnetisch markierten Antikörper in den vorher mit Collagen III inkubierten Röhren gefunden werden.

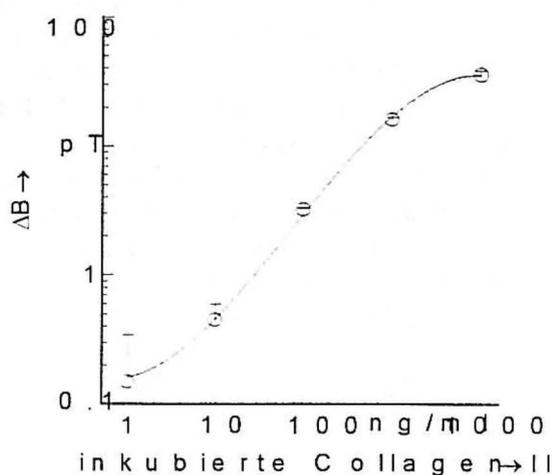


Abb. 2: Relaxationsamplituden im Zeitbereich $t_1 = 0.2$ s bis $t_2 = 100$ s für mit Collagen III in verschiedenen Konzentrationen inkubierte Röhren. ($n = 3$ pro Konzentration.) [b2]

Diskussion

In einer früheren Studie [4] wurde für frei bewegliche magnetische Nanopartikel ähnlich den hier benutzten eine Brownsche Relaxationszeit von $50 \mu\text{s}$ gemessen, die deutlich außerhalb des hier verwendeten Meßfensters liegt (siehe auch Abb. 1). Folglich erzeugen alle frei beweglichen magnetischen Nanopartikel kein meßbares Relaxationssignal, die Relaxationsmessung ist hintergrundfrei.

In den mit Collagen III inkubierten Probenröhren wird allerdings ein Teil der magnetisch markierten Antikörper gegen Collagen III spezifisch an das an der Röhrenwand adsorbierte Collagen III gebunden und ist somit nicht mehr frei beweglich. Dadurch wird der Brownsche Relaxationsmechanismus ausgeschaltet und die Messung der Neel Relaxation ermöglicht. Das Neel-Signal wird von der Fraktion gebundener Teilchen erzeugt, deren Relaxationszeit im Meßfenster liegt. Je größer die Konzentration des adsorbierten Antigens, desto mehr magnetisch markierte Antikörper binden und folglich erfolgt ein Übergang des Relaxationsprozesses der Label von Brown zu Neel. Die Abwesenheit eines Relaxationssignals in den Vergleichsproben ist somit der Nachweis dafür, daß es dort nicht zu einer unspezifischen Bindung gekommen ist.

Zusammenfassung

Durch die Messung der Relaxation von magnetischen Nanopartikeln kann das Bindungsverhalten von kovalent angekoppelten Substanzen untersucht werden. Da die Meßgröße bindungsspezifisch ist, sind im Gegensatz zu den meisten bekannten Assayverfahren keine Separationsschritte für diese Untersuchung nötig. Eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit wird durch den Einsatz von SQUIDs zur Magnetfeldmessung erreicht.

Literatur

- [1] Debye P., Polar Molecules, Chemical Catalog Company, New York, 1929
- [2] Néel L., Adv. Phys. 4 (1955) 191-243
- [3] Weitschies W., Kötitz R., Trahms L., Bunte T., Pharm. Pharmacol. Lett., 7 (1997) 1-4
- [4] Kötitz R., Fannin P.C., Trahms L., J. Mag. Magn. Mat. 149 (1995) 42-46

Zur Anwendbarkeit magnetischer Nanoteilchen für die Tumor-Hyperthermie

W. Andrá¹, R. Hergt¹, R. Hiergeist¹, I. Hilger², W. Kaiser²

¹Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V., Helmholtzweg 4, D-07743 Jena

²Institut für Diagnostische und Interventionelle Radiologie, Klinikum der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Bachstraße 18, D-07740 Jena

Die Hyperthermie hat in den letzten Jahren neben Chemotherapie, Strahlentherapie und der chirurgischen Behandlung zunehmend an Bedeutung für die Krebstherapie gewonnen. Dabei werden neben der Ganzkörper-Hyperthermie verschiedene Möglichkeiten einer lokalen Hyperthermie verfolgt. Gewisse Bedeutung haben bisher der Einsatz von Lasern sowie die Erwärmung mittels fokussierter elektromagnetischer Strahlung erlangt. Ersteres erfordert einen invasiven Eingriff zur Positionierung der Lasersonde am Tumorort, der genau bekannt sein muß; bei letzterem Verfahren ist die Problematik einer genügend selektiven Einkopplung von Energie ausschließlich im Tumorgebilde noch nicht befriedigend gelöst.

Eine wesentlich höhere Treffsicherheit bei gleichzeitiger Vermeidung operativer Eingriffe ist zu erwarten, wenn im Zielgebiet die Energieabsorption grundsätzlich auf das Karzinom beschränkt wird. Das kann dadurch erreicht werden, daß magnetisches Material (z.B. durch Infusion) eingebracht wird, welches aus magnetischen Wechselfeldern Energie absorbiert und in Wärme umwandelt. Als gut geeignetes Absorptions-Material wurden kleine magnetische Eisenoxid-Partikel erkannt, deren besonderer Vorteil darin besteht, daß reine Eisenoxide (speziell Magnetit) nicht toxisch wirken. Trotz der vielversprechenden ersten, bereits vor 40 Jahren erzielten Ergebnisse ist die lokale magnetische Hyperthermie mit Eisenoxid-Teilchen bis heute noch nicht zur klinischen Anwendung gekommen, obwohl In-vivo-Untersuchungen und Tierversuche deutliche Erwärmungs-Effekte und daraus resultierende Nekrose der Krebszellen nachgewiesen haben. Geht man davon aus, daß die Behandlungsdosen weiter verringert werden müssen, so ergibt sich notwendigerweise die Forderung nach einer Erhöhung der vom magnetischen Material

erbrachten Wärmeleistung. Nach unbefriedigenden Ergebnissen mit großen Teilchen (z.T. weit oberhalb von 1 µm Durchmesser) wurden die neueren Arbeiten auf Ferrofluide konzentriert, deren magnetischer Durchmesser unterhalb von 10 nm liegt. Gerade im Zwischenbereich aber vollziehen sich interessante Übergänge bei den Ummagnetisierungsprozessen der Teilchen von Mehrbereichs- über Einbereichs- (z.B. Curling oder Buckling) zu superparamagnetischem Verhalten. Die Verlustmechanismen in diesem Bereich sind bisher nur ungenügend verstanden. Gewichtige Gründe für die Teilchen-Optimierung in Richtung wesentlich höherer spezifischer Energie-Absorption ergeben sich aus dem Ziel, auch möglichst kleine Karzinome zu erreichen, die sich in einer ausgedehnten Umgebung gesunden Gewebes befinden (z.B. multifokale Mamma-Karzinome mit Durchmessern von etwa 3 mm). Die lokale Temperaturerhöhung nimmt bekanntlich mit zunehmender Wärmeleitfähigkeit der Umgebung umgekehrt proportional ab. Weitere Wärmeverluste entstehen durch Konvektion in benachbarten Blutgefäßen. Werte der sogenannten spezifischen Energie-Absorption für lokale magnetische Hyperthermie, die bisher in der Literatur berichtet wurden, sind mit nahezu thermischer Isolation gemessen worden. Es ist aber fraglich, ob bei Karzinomen, die in großvolumigem gesunden Gewebe eingebettet sind, die bisher erreichten Leistungsdichten für eine wirksame Temperaturerhöhung im Tumor ausreichen. Das gilt insbesondere dann, wenn es sich um kleine Karzinome handelt, da die erreichbare Temperatursteigerung (bei sonst gleichen Parametern) mit abnehmendem Durchmesser des Aufheizgebietes quadratisch abnimmt.

Im vorliegenden Beitrag werden experimentelle Ergebnisse zum Einfluß verschiedener Teil-

chenparameter (Größe, Form, Mikrostruktur) auf die magnetische Verlustleistung von Magnetit mitgeteilt. Auf der Basis derzeit in der Literatur vorhandener theoretischer Modelle superparamagnetischer Teilchenensembles werden Abschätzungen zu den durch Materialoptimierung erreichbaren Wärmeleistungen in Abhängigkeit von der Teilchengröße vorgenommen. An Modellsystemen werden experimentell und theoretisch die bei vorgegebener Wärmeleistung erreichbaren Temperaturerhöhungen unter Berücksichtigung der Wärmeleitung im umgebenden Medium untersucht.

Deutlich wird der immer noch bestehende Nachholbedarf beispielsweise bei dem unerwarteten Effekt, daß nach Verlust der die Agglomeration verhindernden, organischen Hülle die spezifische Energie-Absorption bis auf ein ineffektives Niveau sinken kann. Eine in [4] aufgestellte Hypothese, welche die magnetische Wechselwirkung zwischen den Kernen dafür verantwortlich macht, bedarf noch der theoretischen oder experimentellen Bestätigung. Wahrscheinlich sind andere Mechanismen dafür verantwortlich. Die wirkliche Ursache muß aber erkannt sein, bevor (wahrscheinlich aufwendige) technologische Schritte einer Teilchen-Optimierung im Hinblick auf die Verbesserung der Erwärmungs-Effektivität begonnen werden können.

Die magnetische Hyperthermie bei Mammakarzinomen bietet gewisse Vorteile hinsichtlich der Realisierung genügend starker Magnetwechselfelder in der Mamma - im Gegensatz zu körperlernen Tumoren. Wegen der exzentrischen Lage der Brust, der großen Distanz zur vitalbedrohlichen Strukturen, wie Hirn, Herz und großen Gefäßen, eignet sich die Brust besonders zur ersten klinischen Testung dieser Methode. Auch hinsichtlich der tumorspezifischen Anreicherung der magnetischen Substanzen werden günstigere Bedingungen erwartet, die eine Umhüllung der Magnetpartikel mit tumor-

spezifischen Antikörpern nicht notwendig machen. Hierbei wird ein neues, auf Besonderheiten der Tumorangiogenese beruhendes Konzept verwendet

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Stand der lokalen magnetischen Hyperthermie durch Lücken in mindestens den folgenden Gebieten gekennzeichnet ist, die vor einer klinischen Anwendung beseitigt werden müssen:

- Klärung der Verlustprozesse in den magnetischen Partikelsystemen,
- Technologische Optimierung der Teilchen (Kern und Hülle) mit dem Ziel, möglichst hohe Wärmeleistung zu erreichen,
- In-vitro-Untersuchungen und Tierversuche unter Berücksichtigung der Wärmeableitung in das Umgebungs-Gewebe,
- Erzielung einer Magnetit-Anreicherung in Tumoren und damit verbunden einer steuerbaren Temperaturerhöhung.

Literatur

- [1] R. K. Gilchrist, R. Medal, W. D. Shorey, R. C. Hanselman, J. C. Parrott, and C. B. Taylor, *Annals of Surgery* 146 (1957) 596
- [2] D. C. F. Chan, D. B. Kirpotin, and P. A. Bunn, jr., Vortrag auf der Internat. Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers, Rostock (Germany), 4. bis 7. September 1996
- [3] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Faelling, J. Krause, and R. Felix, Vortrag auf der Internat. Conference on Scientific and Clinical Application of Magnetic Carriers, Rostock (Germany), 4. bis 7. September 1996
- [4] R. Hergt, W. Andrä, C.G.d'Ambly, I. Hilger, W. A. Kaiser, U.Richter, *IEEE Trans. Magn.*, submitted

Liposome-encapsulated superparamagnetic iron oxide particles as markers in an MRI-guided search for tumor-specific drug carriers

R. Reszka¹, S. Päuser², G. Berger², J. Richter¹, A. Berndt¹

¹Max Delbrück Centrum, AG Drug Targeting, Robert-Rössle-Str. 10, 13125 Berlin

²Department of Radiology and Surgery, Universitätsklinikum 'Benjamin Franklin', Freie Universität Berlin, Hindenburgdamm 30, D-12200 Berlin

Three different types of liposomes containing superparamagnetic iron oxide particles (SPIOs) as the contrast agent were tested for intratumoral enrichment by magnetic resonance imaging (MRI). The liposome-encapsulated SPIOs were investigated in comparison with AMI-227, dextran-coated SPIOs in two different dosages using the CC531 adenocarcinoma in the liver of WAG/RIJ rats as a model.

In summary, we found a significant and constant signal reduction in the tumor only after administration of SUV-PEG liposomes. While the first maximum of SI reduction immediately after injection of the encapsulated SPIOs may be due to perfusion and diffusion, the SI reduction after 24 h was probably caused by an interaction of the liposomal vesicles with the tumor cell membranes. It seems to be more difficult for the larger liposomes to leave the blood capillaries than for the smaller dextran-coated SPIOs (there was a lower signal loss for liposomes than for dextran-coated SPIOs a few minutes after injection). But if the liposomes were able to reach the interstitium within the tumor tissue they could interact with the tumor cells. To confirm this assumption it is necessary to ascertain the half-lives of the liposomes in the blood and to perform immunohistological studies. By immunohistological experiments it should be possible to investigate whether the iron was transported by macrophages to the dead tumor cells or whether there was an uptake of the liposomal iron by tumor cells because of their changed membrane permeability. The stronger SI reduction in the tumor for SUV-PEG liposomes than for SUV liposomes

and AMI-227 after 24 h at a dosage of 100 μmol iron/kg body wt could be explained by prevention of occupation of the liposome surface by opsonines (Allen, 1994). In general these studies have shown that both the surface type and the size of the particles were essential parameters for an interaction.

These results also show that in vivo experiments are necessary for liposome characterization concerning their interaction with tumor cells, because the impact of the immunological system and transcapillary transports is important and cannot be simulated in vitro. MRI is a valuable tool for investigating the in vivo kinetics of liposomes containing suitable paramagnetic or superparamagnetic markers. In contrast to conventional pharmacological methods, where numerous animals are needed for the different time points of the investigation, the non-invasive MRI technique requires only a limited number of animals. Furthermore, it yields constant evaluation in several tissues in one animal because constant monitoring of one individual over a large time course is possible. Studies with liposomes containing both MRI-active markers and cytostatic drugs are necessary to evaluate how MRI can be used for the investigation of intratumoral enrichment of liposome-encapsulated drugs.

References:

Allen, T.M. (1994) Long-circulating (sterically stabilized) liposomes for targeted drug delivery. *Trends in Pharmaceutical Science* 15:215.

Session 3

Experimentelle und theoretische Arbeiten zu Hydrodynamik, viskosen und viskoelastischen Eigenschaften (I)

Mikroskopische Theorie zur Dynamik von Ferroflüssigkeiten

B. U. Felderhof

Institut für Theoretische Physik - Lehrstuhl A, RWTH Aachen, Templergraben 55, 52056 Aachen

Das Verständnis der Dynamik von Ferroflüssigkeiten erfordert eine Beschreibung im Rahmen der Theorie der kolloidalen Suspensionen. In dieser Theorie wird die suspendierende Flüssigkeit als ein inkompressibles, viskoses Kontinuum angesehen. Die Bewegung der in dieser Flüssigkeit suspendierten Teilchen wird beeinflusst durch direkte Paarwechselwirkungen und durch hydrodynamische Wechselwirkungen, welche durch die Strömung der Flüssigkeit verursacht werden. Die hydrodynamischen Wechselwirkungen sind kompliziert, da sie langreichweitig sind, Vielteilchencharakter haben und für kleine Abstände divergieren. Die Ferroflüssigkeiten haben die zusätzliche Komplikation der langen Reichweite der dipolaren magnetischen Wechselwirkungen.

Auch unter Vernachlässigung der Brown'schen Bewegung ist das Verständnis der Dynamik von

Ferroflüssigkeiten noch mangelhaft. Zum besseren Verständnis ist es unbedingt notwendig, Rechnersimulationen der Stokes'schen Dynamik einer Ferroflüssigkeit durchzuführen.

Wir haben einen Algorithmus zur genauen numerischen Berechnung der hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen kugelförmigen Teilchen entwickelt. Zusätzlich könnten die direkten magnetischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Der Algorithmus ist für periodische Randbedingungen formuliert. Dies ermöglicht die Untersuchung der Transporteigenschaften einer homogenen Ferroflüssigkeit. Insbesondere wäre es möglich, die dynamische magnetische Suszeptibilität und die Viskoelastizität von Ferroflüssigkeiten zu studieren.

Magnetische Relaxation einer Ferroflüssigkeit

C. Löhne

Institut für Theoretische Physik - Lehrstuhl A, RWTH Aachen, Templergraben 55, 52056 Aachen

Wir studieren das Frequenzverhalten der magnetischen Permeabilität auf der Basis von Orientierungsrelaxation in einer kolloiden Suspension polarer Kugeln, die über Dipolkräfte miteinander wechselwirken. In Linearer Responsetheorie ist die magnetische Permeabilität mit der einseitig Fouriertransformierten der zeitabhängigen Orientierungsstreuungsfunktion verknüpft. Letztere beschreibt den Zerfall von Gleichgewichtsfluktuationen der Polarisation und kann in Lichtstreuexperimenten gemessen werden. Die Relaxation ins Gleichgewicht ist kompliziert und beinhaltet ein breites Spektrum an Relaxationszeiten. Die Langreichweitigkeit der Dipolkräfte führt zu Konvergenzproblemen und erfordert deshalb eine detaillierte mathematische Behandlung.

Die Dynamik des Systems kann mit einer verallgemeinerten Smoluchowskigleichung für Rotationsdiffusion beschrieben werden. Translationsdiffusion vernachlässigen wir. Auf der Basis dieser Gleichung kann man einen formalen Ausdruck für die Fouriertransformierte der Streufunktion ableiten. Die Gleichgewichts-

struktur kommt dabei in den statischen Strukturfaktoren zum Ausdruck. Das Frequenzverhalten wird durch eine Gedächtnisfunktion gegeben. Letztere approximieren wir mit Hilfe von Clusterentwicklung durch einen reinen Zweiteilchenbeitrag.

In Spektraldarstellung ergibt sich die magnetische Permeabilität als ein gewichtetes Integral über einfache Pole in der komplexen ω -Ebene. Ohne Wechselwirkung findet man nur einen einzelnen Pol bei der Debye-Frequenz $\omega_D = -2iD_R$, wobei D_R der Rotationsdiffusionskoeffizient ist. Durch die Wechselwirkung verbreitert sich das Spektrum um diesen Punkt und es treten zusätzliche Peaks bei

$\omega_j = -2j^2 iD_R$, mit j einer ganzen Zahl, auf, die zu kürzeren Relaxationszeiten korrespondieren. Wir finden eine starke Formabhängigkeit der Spektren vom Füllfaktor. Die Breite der Peaks ist durch die Wechselwirkungsstärke gegeben. Mit wachsendem Füllfaktor gewinnen zudem kollektive Moden an Gewicht.

Off-Equilibrium, Static Fields in Dielectrics

M. Liu

Institut für Theoretische Physik, Universität Hannover, 30167 Hannover

The Maxwell equations are closed, meaningful and account for electromagnetism in dielectric media only if the four fields are connected by constitutive relations: $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}^M$, $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}^M$ for fields not too strong. A great deal of physics is captured by measuring $\epsilon(\omega)$ and $\mu(\omega)$ as functions of the frequency ω , and by calculating them for various systems. However, the diagonal structure of the constitutive relations, the fact that \mathbf{E}^M does not contribute to \mathbf{B} , nor \mathbf{H}^M to \mathbf{D} , is really an assumption. More seriously, it is contradicted by thermo- and hydrodynamic considerations that necessarily require these cross terms to account for electromagnetic dissipation. Closer scrutiny finds the possibility of static electric and magnetic fields that are neither decoupled and nor in equilibrium, as they should be according to the above constitutive relations. These fields are considered here; they vary exponentially in space, with a decay length that is macroscopic in many systems.

Linear response theory applies impeccable logic to derive the properties of $\epsilon(\omega)$ and $\mu(\omega)$. Without explicit reference, atomic scale distribution of charges and currents — both present and in the past — are accounted for. The respective real parts are even functions of ω , they express the reactive response, typically the oscillatory motion of the microscopic charges in the presence of a periodic field. The imaginary parts are odd functions of ω , they parameterize dissipation and absorption [1]. So, when questioning whether the two constitutive relations are (within their own proclaimed, linear range of validity) general enough to cover all conceivable circumstances and any materials of interest, we need an independent framework of at least equal rigor and standing. This is provided by the thermo- and hydrodynamic theory.

These two approaches have rather different ranges of validity: Presuming local equilibrium, the hydrodynamic theory is valid for any field strength but confined to low frequencies. The linear response theory, on the other hand, is valid for arbitrary frequencies as long as the fields are sufficiently weak. A comparison can therefore only take place in the simple limit of low frequencies and weak fields, where both ranges overlap. Here, we are justified to require agreement in every detail.

In what follows we shall first briefly introduce the less familiar hydrodynamic theory of electromagnetism, then evaluate the conditions under which the two theories differ: In the linear response theory, as a direct result of

the constitutive relations, static electric and magnetic fields are always in equilibrium and decoupled from each other. The hydrodynamic theory, on the other hand, allows coupled electric and magnetic fields to be both static and dissipating — similar to a constant temperature gradient. These nonequilibrium, stationary fields extend over macroscopic distances in materials in which the polarization and magnetization are slow, and should be measurable there. For somewhat higher frequencies, in an appropriate subgroup of these materials, neither the dissipating stationary field nor the electromagnetic wave exist; rather, both combine to turn into two independent diffusive modes. Finally, suitable ways to detect the nonequilibrium fields and the diffusive modes are discussed.

The hydrodynamic electromagnetic theory [2–5] is rather simple in its essence. And it is especially easy to comprehend by analogy, if we first examine the structure of a typical hydrodynamic equation. Take the Navier-Stokes equation, $\dot{g}_i + \nabla_j(\pi_{ij} + \pi_{ij}^D) = 0$. The momentum density $g_i = \rho v_i$ is a thermodynamic variable, odd under time inversion. The stress tensor $\pi_{ij} + \pi_{ij}^D$ is the corresponding flux, with two parts: The reactive one is (if linearized) given by the pressure, $\pi_{ij} = p\delta_{ij}$, a thermodynamic derivative. It is even under time reversal, same as \dot{g}_i . The dissipative part of the flux is odd, $\pi_{ij}^D = -\eta v_{ij} + \dots$, ($2v_{ij} \equiv \nabla_i v_j + \nabla_j v_i$). It breaks the time inversion symmetry of the Navier-Stokes equation and thereby accounts for dissipation and irreversibility. Generally, quantities such as v_{ij} or $\nabla_i T$ are referred to as thermodynamic forces. Every thermodynamic variable has its thermodynamic force, the vanishing of which ensures equilibrium with respect to this variable. For instance, $v_{ij} = 0$ is the Euler-Lagrange equation of maximizing the entropy by varying the momentum density g_i , for given total momentum. If v_{ij} is finite, the entropy is not maximal, and the system not in equilibrium. There is then a dissipative momentum flux $\sim v_{ij}$ that redistributes g_i , and an entropy production of the rate $\sim v_{ij}^2$. The coefficient in both cases is the viscosity η . Dissipative fluxes may also be proportional to other thermodynamic forces, and the constants are usually referred to as Onsager coefficients.

The Maxwell equations, $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$,

$$\dot{\mathbf{D}} = c\nabla \times \mathbf{H}^M, \quad \dot{\mathbf{B}} = -c\nabla \times \mathbf{E}^M, \quad (1)$$

impose the analogy $\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{D}$, \mathbf{B} and $\pi + \pi^D \rightarrow \mathbf{H}^M$, \mathbf{E}^M . The thermodynamic variables are \mathbf{D} and \mathbf{B} , being even and odd, respectively. Eqs(1) are their equations of motion, while the two nontemporal Maxwell equations are

simply their constraints. The fields H^M and E^M appear only where fluxes do, they therefore split into reactive and dissipative parts,

$$H^M = H + H^D, \quad E^M = E + E^D. \quad (2)$$

The reactive ones are (like the pressure) thermodynamic derivatives, $H \equiv \partial\varepsilon/\partial B$ and $E \equiv \partial\varepsilon/\partial D$, ε being the energy density; so H and E are functions of all the thermodynamic variables. For weak fields, we have $H = B/\bar{\mu}$ and $E = D/\bar{\varepsilon}$, where $\bar{\mu}$ and $\bar{\varepsilon}$ depend on temperature and pressure, but not the frequency. The thermodynamic forces of D and B are $c\nabla \times E$ and $c\nabla \times H$, respectively. The vanishing of the two forces represent the Euler-Lagrange equations of maximizing the entropy with respect to D and B — under the constraints of $\nabla \cdot D = 0$ and $\nabla \cdot B = 0$ [1,3]. So the dissipative fields, H^D and E^D , are proportional to these two forces, and possibly to v_{ij} or $\nabla_i T$. For the isotropic case, symmetry considerations only allow

$$H^D = -\alpha c\nabla \times E, \quad E^D = \beta c\nabla \times H + \gamma \nabla T, \quad (3)$$

where α , β and γ are Onsager coefficients. The diagonal terms $-\alpha c\nabla \times E$ and $\beta c\nabla \times H$ are of opposite parity under time reversal than \dot{D} and \dot{B} , respectively. They therefore account for dissipation in the Maxwell equations, and contribute to the entropy production at the rate of $\alpha(c\nabla \times E)^2$ and $\beta(c\nabla \times H)^2$. The coefficients α and β are estimated [3] to be essentially the relaxation time of the magnetization and polarization: $\alpha = \tau_M(\bar{\mu} - 1)/\bar{\mu}$, $\beta = \tau_P(\bar{\varepsilon} - 1)/\bar{\varepsilon}$. The coefficient γ may arise from the tilting of permanent dipoles along the heat current. As it may well be a function of pressure, the connected term (though nonlinearly small) does not necessarily have zero curl. Still, it becomes important via boundary conditions, where E^D appears alone.

Now we turn to comparing the hydrodynamic and the linear response theory. Consider constant temperature. If either α or β were zero, Eqs(1-3) imply, respectively,

$$E^M = E + \beta \dot{D} \quad \text{and} \quad H^M = H + \alpha \dot{B}. \quad (4)$$

For weak fields and $\partial_t \rightarrow -i\omega$, they reduce to $1/\varepsilon(\omega) = 1/\bar{\varepsilon} - i\omega\beta$ and $1/\mu(\omega) = 1/\bar{\mu} - i\omega\alpha$, signifying the equivalence of both theories to linear order in field and frequency. However, the general case has both electric and magnetic dissipation, with neither α nor β vanishing. Then the hydrodynamic Maxwell equations retain the strikingly different structure of Eq(3), where H^D is given by E , and E^D by H , each preceded by a q -dependent, spatially dispersive coefficient. It is not surprising that different results are obtained.

In the linear response theory, as in Eq(4), if a field configuration is stationary ($\dot{D}, \dot{B} = 0$), it is also in equilibrium ($\nabla \times E, \nabla \times H = 0$). Not so for the hydrodynamic theory: Taking (say) E_x and $H_y \sim \exp(iqz - i\omega t)$ as the variables, Eqs(1-3) reduce to a system of homogeneous,

linear equations, and the solutions are obtained by setting the corresponding determinant to zero,

$$(\omega/\bar{c})^2 - q^2(1 - 2i\omega\tau) - q^4\lambda^2 = 0, \quad \text{where} \quad (5)$$

$$\bar{c}^2 = c^2/\bar{\mu}\bar{\varepsilon}, \quad \tau = (\alpha\bar{\mu} + \beta\bar{\varepsilon})/2, \quad \lambda^2 = \alpha\beta c^2. \quad (6)$$

The roots are $q_{\pm} = \pm(1 + i\omega\tau)\omega/\bar{c}$, $q_{\pm} = \pm i(1 - i\omega\tau)/\lambda$ for $\omega\tau \ll 1$; and $q_{\pm}^2 = i\omega\alpha\mu/\lambda^2$, $q_{\pm}^2 = i\omega\beta\varepsilon/\lambda^2$ for $\omega\tau \gg 1$. The first is clearly the electromagnetic wave, the last two a pair of diffusive modes; the second survives the $\omega \rightarrow 0$ limit, $q_{\pm} = \pm i/\lambda$, it is a stationary mode in which $\nabla \times E$, $\nabla \times H$, and hence the entropy production are finite. The associated fields can be found by setting the time derivative to zero in the second of Eqs(1), leading to

$$E_x = E_0 e^{\pm z/\lambda}, \quad H_y/E_x = \pm \sqrt{\alpha/\beta}. \quad (7)$$

The characteristic polynomial of Eq(5) is rather typical of the hydrodynamic theory and accounts (with different definitions of \bar{c} , τ and λ) for collective modes in such diverse broken symmetry systems as superfluid ^3He and liquid crystals [6,7]. In analogy to these systems, we shall refer to the collective excitation of Eqs(7) as the sq-mode.

To estimate the experimental accessibility of these modes, we need the magnitudes of the parameters α , β , λ and τ . Being essentially the relaxation time of magnetization and polarization, α and β vary greatly, from 10^{-15} to 10^{-4} s, where transparent dielectrics and colloidal magnetic or electric liquids occupy opposite ends; water, with a permanent molecular dipole moment, is in the middle range, $\beta \simeq 10^{-9}$ s. The decay length $\lambda = c\sqrt{\alpha\beta}$ of the sq-mode is definitely macroscopic at the slower end: $\lambda \simeq 3\text{cm}$ if $\alpha \simeq \beta \simeq 10^{-10}$ s, and $\lambda \simeq 10^4\text{cm}$ if $\alpha \simeq 10^{-4}$ s and $\beta \simeq 10^{-9}$ s. (A dielectric medium is an idealized concept, as the conductivity σ is never truly zero. The spectrum of the sq-mode remains unchanged if $\sigma\beta \ll 1$: In the Heaviside-Lorentz units of this paper, the conductivity of copper, distilled water and amber is respectively 10^{19} , 10^5 , 10^{-3}s^{-1} .)

-
- [1] L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, Oxford, 1984), especially §10, 77
 - [2] Katja Henjes and Mario Liu, *Ann. Phys.* **223**, 243 (1993)
 - [3] Mario Liu, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3580 (1993) and **74**, 1884 (1995)
 - [4] Mario Liu, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4535 (1995) and *Phys. Rev.* **E50**, 2925 (1994)
 - [5] Yimin Jiang and Mario Liu, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1043 (1996)
 - [6] Michael Grabinski and Mario Liu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 800 (1987) Peter Kostädt and Mario Liu, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3513 (1993) and *Europhys. Lett.* **28**, 409 (1994)
 - [7] Jie Qin and Mario Liu, *Europhys. Lett.* **24**, 47 (1993)

Langreichweitige Orientierungsordnung in stark dipolaren Flüssigkeiten

B. Groh, S. Dietrich

Fachbereich Physik, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal

Das bekannteste Beispiel für spontane langreichweitige Orientierungsordnung unterhalb einer kritischen Temperatur ist der Ferromagnetismus in Eisen und verwandten Materialien. Aber auch flüssige Systeme ohne langreichweitige Positionsordnung der molekularen Bausteine können dieses Verhalten zeigen. Dazu gehören die nematischen Flüssigkristalle, bei denen anisotrope sterische Kräfte zwischen stäbchenförmigen Molekülen zu einer geordneten Phase führen. Eine wichtige prinzipielle Frage ist, ob auch bei Abwesenheit dieser sterischen Anisotropie die ebenfalls anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung ausreicht, um langreichweitige Orientierungsordnung in Flüssigkeiten zu stabilisieren. Bei einfachen molekularen Flüssigkeiten mit permanenten elektrischen Dipolmomenten trifft das bekanntlich nicht zu. Aber auch Ferrofluide können hinsichtlich ihrer statischen Eigenschaften in vielen Fällen wie eine einkomponentige dipolare Flüssigkeit behandelt werden, wobei das Lösungsmittel nur mittels eines effektiven Wechselwirkungspotentials zwischen den Kolloidteilchen berücksichtigt wird. Unseres Wissens wurde auch in diesen Systemen bisher kein Ferromagnetismus, sondern stets Superparamagnetismus beobachtet; allerdings sind hier aufgrund der Vielfalt an Parametern bei der Präparation die Manipulationsmöglichkeiten sicher noch nicht erschöpft. Denn in Computersimulationen wurden in den letzten Jahren für verschiedene dipolare Modellflüssigkeiten ferromagnetische Flüssigphasen nachgewiesen [1, 2, 3]. Der Übergang zwischen paramagnetischer und ferromagnetischer Phase tritt stets bei relativ hohen Werten für die reduzier-

te Dipolstärke $\lambda = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{m^2}{k_B T \sigma^3}$ (m ist das Dipolmoment und σ der Durchmesser der Teilchen) und das Packungsverhältnis ϕ auf ($\lambda \simeq 4-10$, $\phi \simeq 0.3-0.5$).

Eine von uns untersuchte einfache Dichtefunktionaltheorie für das Stockmayermodell [4], dessen Teilchen über das Dipol- und das Lennard-Jones-Potential wechselwirken, kann zwar keine quantitativ zuverlässigen Voraussagen machen, aber erlaubt allgemeine Aussagen über die Eigenschaften des Phasendiagramms und den Einfluß der Geometrie des Behälters auf die Struktur der ferromagnetischen Phase. Bei der Berechnung des Dichtefunktional für einen homogen magnetisierten Zustand tritt der aus der makroskopischen Magnetostatik bekannte formabhängige Entmagnetisierungsfaktor auf. Er wird minimal für ein langes nadelförmiges Volumen (Achsenverhältnis $k \rightarrow \infty$), bei dem kein Entmagnetisierungsfeld existiert. Die Dichtefunktionaltheorie erlaubt die Bestimmung von Phasendiagrammen und der Orientierungsverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht.

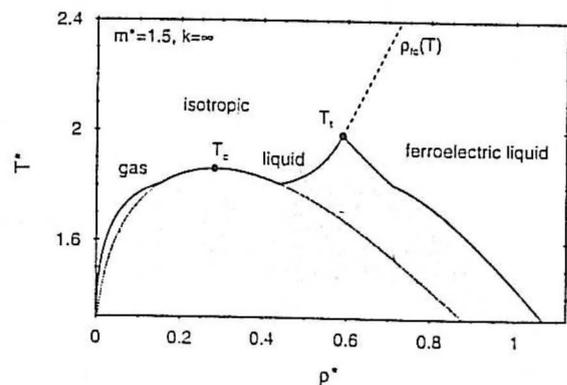


Abb 1: Phasendiagramm für die Stockmayerflüssigkeit.

Abbildung 1 zeigt einen der drei möglichen Typen von Phasendiagrammen. Neben einem Koexistenzbereich zwischen isotroper Gas- und Flüssigphase erfolgt bei höheren Dichten entlang der gestrichelten Linie kritischer Punkte der Übergang zur ferromagnetischen Flüssigphase. Unterhalb eines trikritischen Punktes (T_t) ändert er seinen Charakter zu einem Phasenübergang erster Ordnung. Für nicht nadelförmige Probengeometrien weist die Gleichgewichtsstruktur eine räumlich inhomogene Magnetisierung $M(\mathbf{r})$ auf, analog zur Domänenbildung in festen Ferromagnetika. Im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wurde gezeigt, daß sie durch $\nabla \cdot M(\mathbf{r}) = 0$ und verschwindende Normalkomponente an den Oberflächen gekennzeichnet ist. Der Wert des großkanonischen Potentials im Gleichgewicht ist unabhängig von der Probenform, und somit gelten die für eine homogen magnetisierte lange Nadel bestimmten Phasendiagramme für *alle* Formen.

Die räumliche Magnetisierungsstruktur wurde für ein würfelförmiges Volumen im Detail berechnet, indem ein diskretisierter Ausdruck für das Dichtefunktional mittels „Simulated Annealing“ numerisch frei minimiert wurde. Schnitte durch das resultierende dreidimensionale Vektorfeld $M(\mathbf{r})$ in zwei zueinander senkrechten Ebenen zeigt Abb. 2. Man findet im wesentlichen eine Vortexstruktur um eine spontan gewählte Mittelachse des Würfels. Nur in der Nähe der Vortexachse verläßt die Magnetisierungsrichtung die Vortexebe, um eine Linien singularität zu vermeiden. In der Mitte der oberen und unteren Würfel fläche treten Punktdefekte mit stark reduziertem Betrag der Magnetisierung auf. Die gesamte Struktur skaliert innerhalb des numerisch zugänglichen Bereiches näherungsweise mit der Systemgröße. Des weiteren wurde ihre Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit analysiert.

Literatur

[1] D. Wei and G.N. Patey, Phys. Rev. Lett. **68**, 2043 (1992); Phys. Rev. A **46**, 7783 (1992).

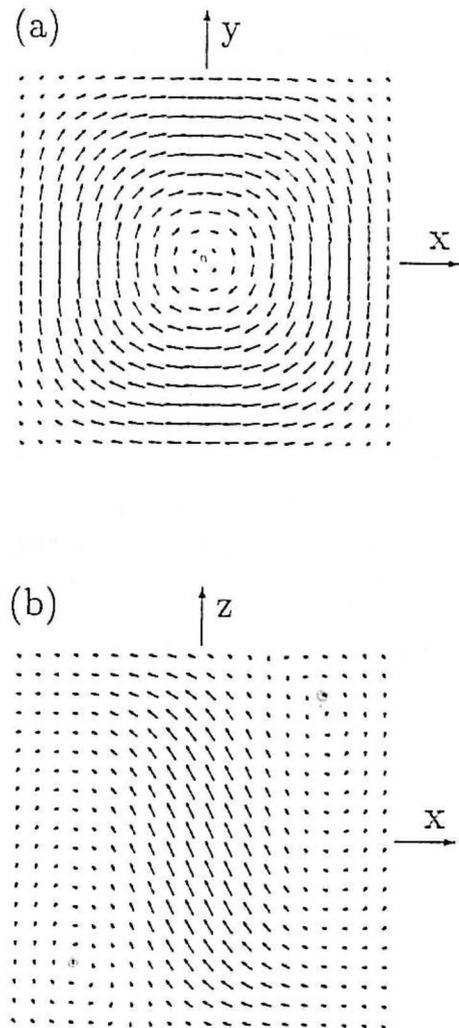


Abb. 2: Magnetisierungsstruktur einer ferromagnetischen Flüssigkeit in einem würfelförmigen Volumen.

[2] J.J. Weis, D. Levesque, and G.J. Zarragocoechea, Phys. Rev. Lett. **69**, 913 (1992); J.J. Weis and D. Levesque, Phys. Rev. E **48**, 3728 (1993).

[3] M.J. Stevens and G.S. Grest, Phys. Rev. E **51**, 5976 (1995).

[4] B. Groh and S. Dietrich, Phys. Rev. Lett. **72**, 2422 (1994); **74**, 2617 (1995); Phys. Rev. E **50**, 3814 (1994); Phys. Rev. E **53**, 2509 (1996).