



5. Ferrofluid – Workshop **25. 6. - 27. 6. 2003**

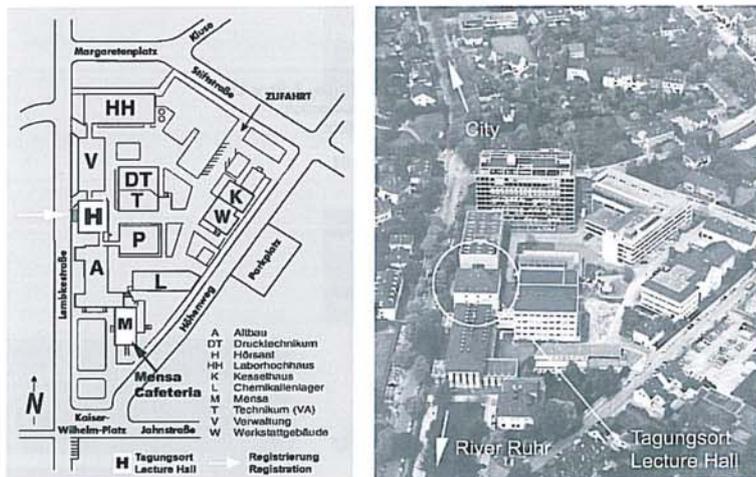
**Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Mülheim an der Ruhr**



Programm - Beiträge

Tagungsort

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr



Umgebungsplan



Organisation

H. Bönemann, R. Brinkmann - Max-Planck-Institut für Kohlenforschung - Mülheim an der Ruhr

Wir danken für die finanzielle Unterstützung



John Wiley & Sons Ltd
The Atrium
Southern Gate, Chichester
West Sussex PO19 8SQ, England
www.wiley-vch.de/publish/dt

Die Beiträge zum Workshop werden von John Wiley & Sons Ltd
in Applied Organometallic Chemistry (Materials Section)
nach dem üblichen Referee-Process veröffentlicht.



Bayer AG
51368 Leverkusen
www.bayer.de/de/



Degussa AG Deutschland
Postfach 30 20 43
40402 Düsseldorf
www.degussa.de/



Henkel KGaA
Henkelstraße 67
40589 Düsseldorf
www.innovation.henkel.com



SusTech GmbH & Co. KG
Darmstadt
Petersenstr. 20
D-64287 Darmstadt
www.sustech.de



MagForce Applications GmbH
Berlin
Branche: Therapiesysteme



Schering Aktiengesellschaft
13342 Berlin
Deutschland
www.schering.de

Programmübersicht

Mittwoch 25. Juni 2003	Donnerstag 26. Juni 2003	Freitag 27. Juni 2003
	Physik von Ferrofluiden I 9:00 – 10:15	Freie Oberflächen 9:00 – 10:15
	10:15 Kaffee	10:15 Kaffee
	Physik von Ferrofluiden II 10:45 – 13:00	Physik von Ferrofluiden III 10:45 – 12:30
Eröffnung 13:00	13:00 Mittagessen	Abschluss 12:30
Synthese, Charakterisierung und Anwendung I 13:15 – 14:30		
14:30 Kaffee	Biomedizinische Anwendung I 14:00 – 15:30	
Synthese, Charakterisierung und Anwendung II 15:00 – 16:15		
16:15 Kaffee	Postersession 15:30 – 16:30 mit Kaffee	
Synthese, Charakterisierung und Anwendung III 16:45 – 17:35	Biomedizinische Anwendung II 16:30 – 17:45	
	Workshop Dinner 20:00 Mensa / Cafeteria	

Zeitplan - Mittwoch 25. Juni 2003

13:00 Eröffnung

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND ANWENDUNG VON FERROFLUIDEN I

13:15 K. Moras Herstellung und Eigenschaften ferromagnetischer nanoskaliger Pulver für Ferrofluide

13:40 H. Bönnemann Synthese von luftstabilen Cobalt-Nanopartikeln

14:05 V. Kempter Microscopic (AFM, STM/STS) and Spectroscopic (MIES/UPS, XPS, AES) Studies on Magnetic Nanoparticles

14:30 Kaffee

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND ANWENDUNG VON FERROFLUIDEN II

15:00 M. Kammel Strukturuntersuchungen von Co-Ferrofluiden mit SANS

15:25 E. Romanus Characterisation of Co-Nanoparticles by Temperature dependent Magnetorelaxometry (TMRX)

15:50 K. Landfester Encapsulation of Magnetic Materials into Polymer Particles

16:15 Kaffee

SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND ANWENDUNG VON FERROFLUIDEN III

16:45 H.M. Sauer Magnetische Flüssigkeiten als Hochfrequenz-Absorbermaterialien

17:10 N. Bayat Magnetofluidische Positioniersysteme

Zeitplan - Donnerstag 26. Juni 2003

PHYSIK VON FERROFLUIDEN I

- 9:00 A. Engel Ferrofluid Brownian Motors
9:25 L. Pop Mikrostruktur und rheologische Eigenschaften von Ferrofluiden
9:50 J. Richardi Mesoscopic Patterns of magnetic Nanoparticles: Theory and Experiment
10:15 **Kaffee**

PHYSIK VON FERROFLUIDEN II

- 10:45 A. Wiedenmann Field-induced pseudo-crystalline ordering in Co-Ferrofluids fields
11:20 H. Modrow Investigation of Size- and Surfactant-induced Effects on the Structure of Cobalt Nanoparticles by X-ray Absorption Spectroscopy
11:45 D. Eberbeck Kopplungskinetik von magnetischen Nanopartikeln an Latexbeads
12:10 T. Autenrieth Kern-Schale-Kolloide aus CoFe_2O_4 und SiO_2 als Modellferrofluid
12:35 A. Terheiden NMR Study on colloidal Magnetic Fluids
13:00 **Mittagessen**

BIOMEDIZINISCHE ANWENDUNG VON MAGNETISCHEN NANOPARTIKELN I

- 14:00 A. Jordan Magnetic Fluids: Hyperthermia Thermo-therapy with Cell specific Superparamagnetic Ironoxide Nanoparticles
14:35 S. Nagel In-vitro-Experimente zum Magnetischen Targeting
15:00 A. Kiefer Magnetische Nanopartikel, Zellen, hyperthermische Behandlung
15:30 **Postersession**

BIOMEDIZINISCHE ANWENDUNG VON MAGNETISCHEN NANOPARTIKELN II

- 16:30 R. Lawaczeck Superparamagnetische Eisenoxidpartikel als Kontrastmittel für die MR Diagnostik.
17:00 C. Alexiou Lokale Chemotherapie mit magnetischen Nanopartikeln: Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ferrofluid-Distribution
17:25 K. Wagner Herstellung und Untersuchungen zur Zellaufnahme von Oligonukleotid-funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln
20:00 **Workshop Dinner - Mensa MPI**

Zeitplan - Freitag 27. Juni 2003

FREIE OBERFLÄCHEN

- 9:00 J.P. Embs Oberflächenwellen an viskosen Ferrofluiden
9:25 I. Zeidis The Waves of large Amplitude on a free surface of a Magnetic Fluid
9:50 T. Mitkova Flow Simulation and Energy Dissipation in a Magnetic Fluid Drop around a Permanent Magnet

10:15 **Kaffee**

PHYSIK VON FERROFLUIDEN III

- 10:45 T. Völker Der magnetische Soret Effekt: Experimentelle Ergebnisse
11:10 A. Lange Der magnetische Soret-Effekt: Theoretische Analyse
11:35 A. Ryskin Thermodiffusion Effects in Convection of Ferrofluids in Presence of magnetic Field
12:00 S. Thurm Viskoelastische Eigenschaften von Ferrofluiden
12:30 **Abschluss**

Verzeichnis der Beiträge	Seite
SYNTHESE, CHARAKTERISIERUNG UND ANWENDUNG VON FERROFLUIDEN	
<i>E. Uhlmann; N. Bayat</i> Magnetofluidische Positioniersysteme	1
<i>H. Bönemann, R. Brinkmann, W. Brijoux, N. Matoussevitch, B. Günther, V. Kempter</i> Stabilization of magnetic Co ⁽⁰⁾ particles (10 nm) by "Smooth Air Oxidation"	3
<i>M. Kammel, A. Heinemann, A. Wiedenmann, H. Bönemann</i> Strukturuntersuchungen von Co-Ferrofluiden mit SANS	4
<i>L. Beuermann, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter</i> Microscopic (AFM, STM/STS) and Spectroscopic (MIES/UPS, XPS, AES) Studies on Magnetic Nanoparticles	5
<i>K. Landfester, L. Ramirez</i> Encapsulation of Magnetic Materials into Polymer Particles	6
<i>K. Moras, R. Schaarschuch, W. Riehemann, B. Fischer, R. Hempelmann</i> Herstellung und Eigenschaften ferromagnetischer nanoskaliger Pulver für Ferrofluide	7
<i>R. Müller, H. Steinmetz, R. Hiergeist and W. Gawalek</i> Magnetic iron oxide particles by glass crystallisation	9
<i>A. Nethe, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann</i> Simulation eines ferrofluidunterstützten Linearmotors	10
<i>A. Nethe, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann</i> Experimente am ferrofluidunterstützten linearen Elektromotor	11
<i>L. Ramirez, K. Landfester, R. Müller, N. Matoussevitch, H. Bönemann</i> Encapsulation of Cobalt Particles and Gadolinium Chelate into Polymeric Nanoparticles by Miniemulsion Process	12
<i>E. Romanus, N. Matoussevitch, H. Bönemann, J. Heinrich, R. Müller, D.V. Berkov and P. Weber</i> Characterisation of Co-nanoparticles by temperature dependent magnetorelaxometry (TMRX)	13
<i>H.M. Sauer, E. Cura, S. Elgimiabi, S. Spiekermann, R. Hempelmann</i> Magnetische Flüssigkeiten als Hochfrequenz-Absorbermaterialien	14
PHYSIK VON FERROFLUIDEN	
<i>H. Hesselbach, C. Abel-Keilhack</i> Finite Element Flow Analysis of Magnetic Fluids with Yield Stress	15
<i>T. Autenrieth, J. Wagner, R. Hempelmann, A. Robert, G. Grübel</i> Kern-Schale-Kolloide aus CoFe ₂ O ₄ und SiO ₂ als Modellferrofluid	17
<i>D. Eberbeck, Ch. Bergemann, S. Hartwig, U. Steinhoff, L. Trahms</i> Kopplungskinetik von magnetischen Nanopartikeln an Latexbeads	18
<i>A. Engel and M. Raible</i> Ferrofluid Brownian Motors	20
<i>B. Fischer, R. Hempelmann, B. Huke, M. Lücke</i> Brown'sche Relaxation	21

<i>R. Kellner, B. Hoffmann, W. Köhler, M. Krekhova</i> Reversible lichtinduzierte Clusterbildung in magnetischen Flüssigkeiten	22
<i>R. Krauß, R. Richter, I. Rehberg</i> Imaginäre Wechselfeldsuszeptibilität treibt die magnetische Pumpe	23
<i>A. Lange</i> Der magnetische Soret-Effekt: Theoretische Analyse	24
<i>V. Mekhonoshin and A. Lange</i> The Faraday instability on a ferrofluid: effects of viscoelasticity	25
<i>N. Palina, J. Hormes, H. Modrow</i> Investigation of size- and surfactant-induced effects on the structure of Cobalt nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy	27
<i>R. Hiergeist, R. Hergt, I. Hilger, K. Landfester, R. Müller, G. Glöckl, W. Weitschies, W.A. Kaiser</i> Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia of Tumour Cells	28
<i>M. Raible und A. Engel</i> Langevin-Gleichungen für die Drehung eines Magneteilchens	30
<i>D. Rannacher, A. Engel</i> Doppelte Rosensweig-Instabilität in einer Ferrofluid Sandwich-Struktur	31
<i>J. Richardi, V. Germain, D. Ingert, and M. P. Pileni</i> Mesoscopic patterns of magnetic nanoparticles: Theory and Experiment	32
<i>A. Ryskin, H. Pleiner</i> Thermodiffusion effects in convection of ferrofluids in presence of magnetic field	33
<i>A. Terheiden, C. Mayer</i> NMR Study on colloidal magnetic fluids	34
<i>St. Thurm, J. Fleischer und St. Odenbach</i> Viskoelastische Eigenschaften von Ferrofluiden	35
<i>Th. Völker und St. Odenbach</i> Der magnetische Soret Effekt: Experimentelle Ergebnisse	36
<i>Z. W. Wang and C. Holm</i> Equilibrium Properties of Polydisperse Ferrofluids: A Molecular Dynamics Study	37
<i>A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel</i> Field-induced pseudo-crystalline ordering in Co-Ferrofluids fields	38
 BIOMEDIZINISCHE ANWENDUNG VON MAGNETISCHEN NANOPARTIKELN	
<i>Ch. Alexiou, R. Jurgons, R. Schmid, M. Kremer, Ch. Bergemann, F. G. Parak</i> Lokale Chemotherapie mit magnetischen Nanopartikeln: Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ferrofluid-Distribution	39
<i>M. Schwalbe, C. Jörke, A. Kautz, K. Wagner, K. Pachmann, N. Buske, M. Schnabelrauch, K. Höffken, J.H. Clement</i> Modulation der Wechselwirkung von magnetischen Nanopartikeln mit humanen Zellen durch Blutplasma	40
<i>G. Glöckl, R. Hergt, R. Hiergeist, W. Weitschies</i> Einfluss der Immobilisierung von MNP auf deren Wärmeleistung	41

<i>A. Jordan, R. Scholz, N. Waldöfner, U. Gneveckow, P. Wust</i> Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH)	42
<i>A. Kiefer, G. Glöckl, W. Weitschies</i> Magnetische Nanopartikel, Zellen, hyperthermische Behandlung	43
<i>R. Lawaczeck, M. Menzel, H. Pietsch</i> Superparamagnetische Eisenoxidpartikel als Kontrastmittel für die MR Diagnostik	44
<i>S. Nagel, W. Weitschies</i> In-vitro-Experimente zum Magnetischen Targeting	45
<i>L. Pop, St. Odenbach, A. Wiedenmann, A. Hoell</i> Mikrostruktur und rheologische Eigenschaften von Ferrofluiden	46
<i>K. Wagner, A. Kautz, M. Röder, M. Schwalbe, C. Jörke, K. Pachmann, J. H. Clement, M. Schnabelrauch</i> Herstellung und Untersuchungen zur Zellaufnahme von Oligonukleotid-funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln	47
FREIE OBERFLÄCHEN	
<i>J.P. Embs</i> Oberflächenwellen an viskosen Ferrofluiden	48
<i>P. Graf und A. Engel</i> Zusammenwirken von Rosenzweig- und Marangoni-Instabilität	49
<i>V. Bashtovoi, O. Lavrova, T. Mitkova, V. Polevikov, L. Tobiska</i> Flow Simulation and Energy Dissipation in a Magnetic Fluid Drop around a Permanent Magnet	50
<i>B. Reimann, R. Richter, I. Rehberg</i> Kämme und gestreckte Hexagone im Schrägfeld	52
<i>K. Zimmermann, I. Zeidis, V.A. Naletova, V.A. Turkov</i> The waves of large amplitude on a free surface of a magnetic fluid	53
AUTORENINDEX	54

Magnetofluidische Positioniersysteme

E. Uhlmann¹; N. Bayat¹

¹TU- Berlin, Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb, Pascalstraße 8-9, D-10587 Berlin

Einleitung

Magnetische Flüssigkeiten bzw. Ferrofluide werden in technischen Systemen als Kühlungs-, Dicht-, Dämpfungs- und Schmiermittel eingesetzt. Dabei wird ihre Eigenschaft, die Dichte, Viskosität und rheologisches Verhalten durch angelegte äußere Magnetfelder variieren zu können, zu Grunde gelegt. Neue technische Applikationen magnetischer Flüssigkeiten ergeben sich durch die Nutzung von Ferrofluiden als aktives Medium in Positioniersystemen. Durch das Ausnutzen von magnetischen Kräften und Drücken sowie Verdrängungs- und Mitschleppeffekten wird eine in der magnetischen Flüssigkeit schwebende oder auf ihr schwimmende Plattform mit Hilfe von äußeren Magnetfeldern präzise positioniert. Der prinzipielle Aufbau eines einachsigen magnetofluidischen Positioniersystems, das am Institut für Werkzeugmaschinen und Fabrikbetrieb (IWF) der TU- Berlin entwickelt wurde, sowie der entsprechende Versuchsabau zur Ermittlung der Positioniergenauigkeit ist in Bild 1 dargestellt.

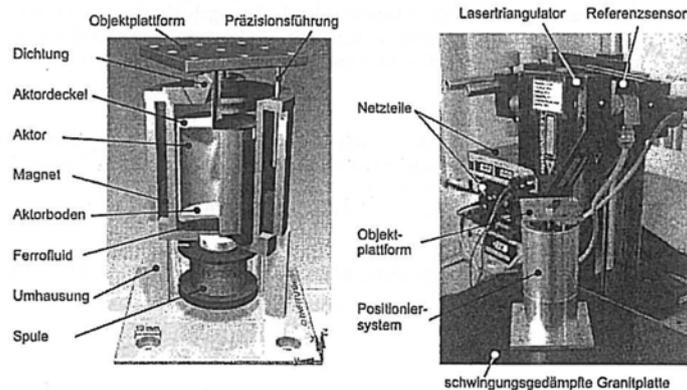


Bild 1 : Einachsiges magnetofluidisches Positioniersystem

Basierend auf einer Systematik möglicher Konstruktionsvarianten wurden weitere Prototypen einachsiger und mehrachsiger magnetofluidischer Positioniersysteme mit serieller oder paralleler Kinematik entwickelt. Diese sind für langsame Bewegungen leichter Objekte geeignet und zeichnen sich durch ihre systeminhärente Nachgiebigkeit und variable Dämpfung aus. Die Fähigkeit dieser Positioniersysteme, bei zusätzlicher Belastung automatisch nachzugeben, ist ein entscheidender Vorteil gegenüber konventionellen Positioniersystemen. Je nach Ausführung sind Stellwege bis zu $x = 20$ mm realisierbar [1].

Experimentelle Untersuchungen

In experimentellen Untersuchungen wurden Einflüsse der entwickelten Lageregelung, der konstruktiven Parameter, der verwendeten magnetischen Flüssigkeiten sowie der Störkomplexe auf die Tragfähigkeit und Positioniergenauigkeit magnetofluidischer Positioniersysteme ermittelt. Die geregelte Positionierung wird von einem Fuzzy-Regler, der die nichtlinearen Eigenschaften der Regelstrecke berücksichtigt, durchgeführt. Dadurch können Störkomplexe mit unmittelbarem Einfluss auf die Positioniergenauigkeit echtzeitnah und direkt kompensiert werden. Die Sprungantworten des einachsigen Positioniersystems sind in Bild 2 dargestellt. Dabei wurde die Objektplattform aus einer Position von $X = 1$ mm um 1 mm aufwärts und anschließend wieder in die Ursprungsposition bewegt. In diesen Positionen wurde jeweils eine stochastische Störkraft durch Berührung auf die Objektplattform aufgebracht, die durch die Spitzen der Istkurve ersichtlich wird.

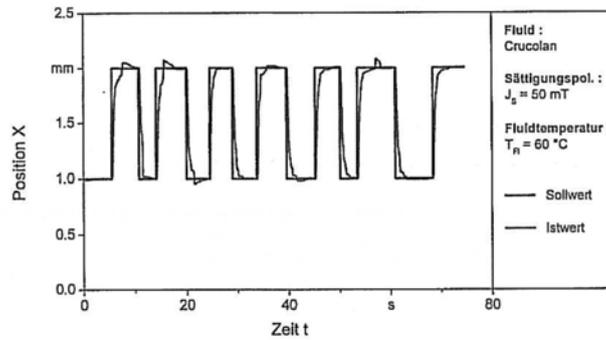


Bild 2 : Sprungantworten des einachsigen magnetofluidischen Positioniersystems

Das untersuchte einachsige Positioniersystem hat eine Belastbarkeit von $F_{N\max} = 1,5 \text{ N}$ sowie eine messsystembedingte Positionsabweichung von $P_A = \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$. Die Tragkraft der Positioniersysteme wird durch die Optimierung der Magnetfeldverläufe sowie durch die Verwendung magnetischer Flüssigkeiten mit hohen Sättigungsmagnetisierungen erhöht. Eine Finite Elemente Simulation ergab hierfür eine Tragkraftherhöhung um bis zu Faktor sechs. Die Genauigkeit magnetofluidischer Positioniersysteme lässt sich durch die Verwendung von präziseren mechanischen Komponenten sowie mit Messsystemen höherer Auflösung verbessern.

Literatur

[1] Uhlmann, E.; Bayat, N.: Applications of Ferrofluids in Bearings and Positioning Systems. In Production Engineering, Research and Development. Annals of the German Academic Society for Production Engineering X (2003) Nr. 1, S. 125 - 128

Förderung

Das Projekt wird durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1104 gefördert.

Stabilization of magnetic $\text{Co}^{(0)}$ particles (10 nm) by “Smooth Air Oxidation”

R. Brinkmann¹, H. Bönnemann¹, W. Brijoux¹, N. Matoussevitch¹, B. Günther², V. Kempter³

¹Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

²Fraunhofer-IFAM, Wiener Straße 12, 28359 Bremen, Germany

After thermolysis of the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ synthetic air is slowly bubbled through a capillary into the a suspension of $\text{Co}^{(0)}$ particles (10nm) in toluene during approx. 6 h. The particles are then dried in vacuo giving a long term air stable magnetic Co-powder which can be handled under ambient conditions.

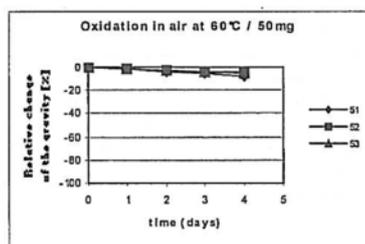


Fig. 1: Magnetic long term stability

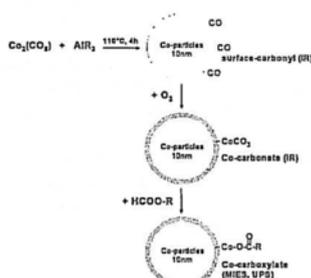


Fig. 2: Mechanism of the “Smooth Air Oxidation”

The test of the Co powder on a magnetic balance shows good magnetic long term stability under air both at room temperature and at 60°C. Whereas the powder appears to be completely stable at room temperature, first measurements show that at 60°C after 64 h the loss of magnetization is about 3-5% (see Fig. 1).

Infrared Spectroscopy (IR), Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES) and Photoelectron Spectroscopy (UPS) evidence have revealed that surface-carbonyl groups at the particles are oxidized to give dense CoCO_3 layer (see Fig. 2). This coat can be modified with carboxylic surfactants resulting in air stable magnetic fluids.

References

[1] H. Bönnemann et al., *Inorganica Chimica Acta*, in the press

[2] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, DE10227779.6

Strukturuntersuchungen von Co-Ferrofluiden mit SANS

M. Kammel¹, A. Heinemann¹, A. Wiedenmann¹, H. Bönnemann²

¹ Hahn-Meitner-Institut Berlin, ² Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Das neuartige Syntheseverfahren von Cobalt-Teilchen mit Hilfe der Thermolyse von Co-Carbonyl Verbindungen bei Anwesenheit von Trialkylaluminium kann zur Herstellung von Co-Ferrofluiden mit einer sehr engen Größenverteilung genutzt werden [1]. Die Stabilisierung dieser Teilchen erfolgte mit Korantin in Toluol. Um die unbekannt Struktur solch eines Ferrofluides aufzudecken wurde die Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung (SANS) genutzt. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass mit ihr Zugang zur Nanostruktur der Ferrofluidteilchen (Kern-Hülle) als auch zur magnetischen Nanostruktur eines solchen Systems besteht. Durch die Anwendung einer chemischen Kontrastvariation (verschiedene Deuterierungen des Lösungsmittels) ist es möglich die Strukturparameter mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die magnetische Kontrastvariation mit polarisierten Neutronen erlaubt die Berechnung des Interferenzterms aus Kern- und Magnet-Streuamplituden, welcher keine Streuteile mehr von unmagnetischen Teilchen enthält [2]. Mit einer neuen Fitroutine sind wir in der Lage mehrerer Streufunktionen gleichzeitig an die Daten anzupassen. Dieses ermöglicht die Bestimmung von Parametern komplexer Modelle, welche in einzelnen Fits Korrelationen unterworfen sind. Eine erste Messung von dem Co-Ferrofluid bestätigt die schmale Größenverteilung 0.8nm (Varianz der log-normal Verteilung). Für die magnetischen Co-Kerne würde ein Radius von 3nm berechnet und eine Hüllendicke von 1.9nm bestimmt, welches gut mit theoretischen Hüllendicke von Korantin in Toluol übereinstimmt.

[1] H. Bönnemann et al. *Inorganica Chimica Acta* (2003) accepted.

[2] A. Heinemann et al. *J. Appl. Cryst.* (2003) accepted.

Microscopic (AFM, STM/STS) and Spectroscopic (MIES/UPS, XPS, AES) Studies on Magnetic Nanoparticles

L. Beuermann, A. Gunhold, W. Maus-Friedrichs und V. Kempter

Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal, Leibnizstr. 4, 38678 Clausthal-Zellerfeld

Spectroscopic and microscopic methods of surface analysis have been utilized to characterize nanoparticles concerning their size, shape and, in particular, their stability against environmental influences.

The particle topography was studied with STM/STS and AFM, the electronic structure by the combination of the electron spectroscopies Metastable Impact Electron Spectroscopy (MIES) and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy UPS (HeI). In MIES metastable He atoms of thermal energy interact with the outermost surface layers via Auger process; the spectra of the emitted electrons image the surface density of states [1].

Results will be reported for the following systems:

(i) *Passivated Co-nanoparticles, prepared at the MPI Mülheim (Prof. H. Bönemann), deposited on HOPG-, Si- and Au-substrates* [2]. We have obtained information on the identification of the structure of the passivating shell and an estimate for its quality. The Co-particles, stabilized with large carbonic acids (Korantin SH) appear to be well suited for applications in aqueous environments.

(ii) *FeSi-nanoparticles on Si- and Au-substrates, as prepared at the Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik (Prof. W. Riehemann)* [3]. Here, the emphasis was on obtaining information concerning the surface conditions under which the particles show ferromagnetic properties.

[1] Y. Harada, S. Masuda, H. Osaki: *Chem. Rev.* **97** (1997) 1897

[2] H. Bönemann and coworkers, this workshop

[3] W. Riehemann and coworkers, this workshop

Encapsulation of Magnetic Materials into Polymer Particles

K. Landfester, L. Ramirez

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Forschungscampus Golm, 14424 Potsdam

The miniemulsion process allows efficiently the encapsulation of magnetic materials into polymer nanoparticles. In this contribution, the encapsulation of three different materials will be shown:

The encapsulation of high amounts of magnetite into polystyrene particles can efficiently be achieved by a new three-step preparation route including two miniemulsion processes. In the first step, a dispersion of oleic acid coated magnetite particles in octane is obtained. In the second step, magnetite aggregates in water are produced in a miniemulsion process by using sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant. In the third step, the dispersion with the magnetite aggregates which are covered by an oleic acid/SDS bilayer were mixed with a monomer miniemulsion and a second miniemulsion process, an ad-mini-emulsification process, is used to obtain full encapsulation. After polymerization, polymer encapsulated magnetite aggregates were obtained. Characterization by thermogravimetry, preparative ultracentrifugation, and transmission electron microscopy showed that up to 40 % magnetite could be encapsulated resulting in particles with a high homogeneity of the magnetite content. Magnetometry measurements reveal that the included iron oxide aggregates still consist of separated superparamagnetic magnetite particles.

The miniemulsion process also allows the encapsulation of aluminium oxide coated cobalt nanoparticles in high concentrations into polystyrene particle. The resulting dispersions are fully stable and show a high magnetization.

We have also used the miniemulsion polymerization for the production of aqueous polymeric gadolinium chelate miniemulsions consisting of uniform and stable polymer nanoparticles containing the hydrophobic chelate and the polymer. The formed nanohybrids within the particles show an unexpected structure which is possibly due to both the magnetic properties and the polarizability of gadolinium ions. The final magnetic polymeric nanoparticles are characterized by transmission electron microscopy, NMR relaxation and magnetometry measurements.

Landfester, K. *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 896-936.

Ramirez, L. P.; Landfester, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 22-31.

Herstellung und Eigenschaften ferromagnetischer nanoskaliger Pulver für Ferrofluide

K. Moras¹, R. Schaarschuch¹, W. Riehemann¹, B. Fischer², R. Hempelmann²

¹Institut für Werkstoffkunde und Werkstofftechnik der TU Clausthal, Agricolastr. 6, 38678 ClausthalZellerfeld
²Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes, D-66123 Saarbrücken

Magnetische Nanopartikel werden bisher überwiegend und erfolgreich mittels Koabscheidung von Eisen- bzw. Kobaltferriten aus wässriger Salzlösung hergestellt und danach durch Umhüllung mittels einer Tensidschicht stabilisiert (s. z.B. [1]). Bekannt geworden ist auch die Glaskristallisationsmethode von Bariumferriten, wobei die Partikel in einer Glasmatrix (B_2O_3) bis zur gewünschten Größe wachsen und diese dann herausgelöst wird [2]. In einem anderen Verfahren werden die Partikel mittels Plasma-CVD metallorganischer Verbindungen aus der Gasphase gewonnen und direkt von einer Trägerflüssigkeit aufgenommen, die ein Tensid enthält ([3], [4]). Die Herstellung magnetischer Nanopulver durch Verdampfung von ferromagnetischen Mikropulvern bzw. deren Mischungen mittels eines gepulsten Nd:YAG-Lasers unter Schutzgas [5] bietet unter anderem den Vorteil, dass die chemische und strukturelle Zusammensetzung und damit die magnetischen Eigenschaften des Nanopulvers durch die Zusammensetzung des Targets und die Wahl der Verdampfungsbedingungen beeinflusst werden können. Insbesondere metallische nanoskalige Pulver lassen eine höhere Sättigungspolarisation als solche aus Magnetit erwarten. Stabile Targets aus den oft spröden Mikropulvern wurden durch Pressen unter Verwendung organischer Bindemittel hergestellt, die allerdings auch die chemische Reaktion bei der Laserverdampfung beeinflussen.

Die chemische und kristalline Zusammensetzung der Nanopulver bzw. damit hergestellter Ferrofluide sowie die Partikelgröße wurden nach verschiedenen Verfahren untersucht: XRF, XRD, TEM, Photonenkorrelationspektrometrie (PCS). Die Tabelle zeigt Ergebnisse für einige Substanzen. Die starke Verarmung an Si im Nanopulver wird auch durch die XRD-Ergebnisse (Fe-Peaklage) bestätigt.

Target/Aggr.gas	XRF: Gew.% Si	XRD: Phasen	Part.-Ø/nm (XRD)
Fe6.8Gew.%Si/N ₂	0,4	Fe, (Fe ₃ O ₄)	7,1
Fe6.8Gew.%Si/Ar	0,9	Fe, (Fe ₃ O ₄)	8,9
Fe34.8Gew.%Si/N ₂	0,8	Fe ₂ Si ₃	7,2
Fe ₃ Al		Fe ₃ Al, (Fe)	

Für die magnetische Grobcharakterisierung der Nanopulver wurde eine einfache Magnetwaage benutzt, mit der die magnetische Anziehungskraft von z.B. 20 mg Probesubstanz im Reagenzglas durch einen starken Permanentmagneten gemessen wurde. Für die Aufnahme der Magnetisierungskurve diente ein computergesteuerter Hysteresemessplatz. Hierfür wurden neue Spulensysteme konzipiert, die bei Kühlung auf LN₂-Temperatur in Verbindung mit einem leistungsfähigen Operationsverstärker eine Feldstärke bis 300kA/m bei einer Arbeitsfrequenz von 10 Hz ermöglichen. 2 Varianten der Spulen sind bestimmt für die Untersuchung von Nanopulvern (ca. 100 mg im Glasröhrchen) bzw. Ferrofluiden (ca. 2 ml im Reagenzglas).

Die Magnetisierungskurve von FeSi-Nanopulver bis zur Sättigung wurde am VSM aufgenommen und zeigt eine Sättigungspolarisation von ca. 440 mT (Bild 1).

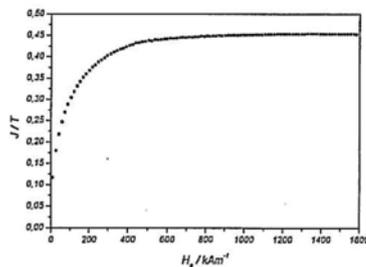


Bild 1

Erste Versuche haben gezeigt, dass die Herstellung von Ferrofluiden aus ferromagnetischen nanoskaligen Pulvern auf Eisenbasis möglich ist, wobei das Pulver selbst nur kurze Zeit unter Luft aufbewahrt werden darf. Mit FeSi-Nanopulver konnte in wässriger Lösung (pH ca. 9) unter Zusatz von Korantin SH bei 40°C und Ultraschall ein stabiler Ferrofluid hergestellt werden. Ebenso konnte bei 80°C oder mittels Ultraschall im wässrigen Milieu (pH ca. 7) das Pulver modifiziert werden, so dass eine Stabilisierung in organischer Trägerflüssigkeit (Cyclohexan) gelungen ist.

Das Problem in beiden Fällen ist die noch zu geringe Konzentration und entsprechend geringe Sättigungspolarisation der Ferrofluide, an der Konzentrierung wird gearbeitet.

Zur Charakterisierung der Ferrofluide dienen TEM-Aufnahmen und PCS-Messungen. Aus der TEM-Aufnahme (80°C-Fluid, Bild 2) ergibt sich ein Partikel-Kerndurchmesser von 6-9 nm, in guter Übereinstimmung mit den XRD-Ergebnissen. Die zugehörige PCS-Messung (Bild 3) zeigt einen hydrodynamischen Durchmesser von ca. 112 nm, der auf die Bildung von Aggregaten mehrerer Partikel hindeutet.

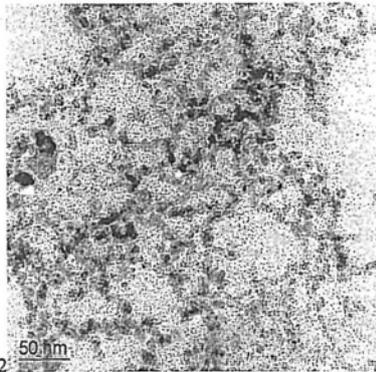


Bild 2

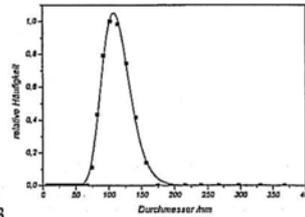


Bild 3

- [1] S.W. Charles in S. Odenbach (Ed.): *Ferrofluids*, Springer-Verl. Bln. Heidelberg 2002, 3-18
- [2] R. Müller, *J. Magn. Magn. Mat.* 120 (1993) 61
- [3] I. Nakatani et al., *J. Magn. Magn. Mat.* 65 (1987) 261
- [4] I. Bica, I. Muscutariu, *Mat. Sci. Engin.* B40 (1996) 5
- [5] K. Moras et al., *Magnetohydrodynamics* 39 (2003) 35

Magnetic iron oxide particles by glass crystallisation

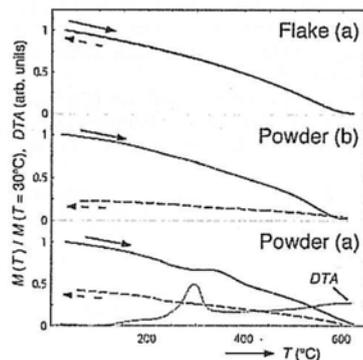
R. Müller, H. Steinmetz, R. Hiergeist and W. Gawalek

Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V., Winzerlaer Str. 10, Jena, 07745, Germany

Heating effects in ferrofluids as well relaxation experiments could be used for biomedical applications (tumour therapy [1], detection of bond reactions [2]). For that particle size and magnetic anisotropy barrier are essential and have to be optimised. Magnetite Fe_3O_4 or maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are the only magnetic materials that are accepted in medicine. Usual particles precipitated in fluid grow rapidly. Therefore optimisation is limited; heating power may be reduced. In contrast we used for the first time the glass crystallisation method that is known for Ba-ferrite preparation [3] to prepare $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nano-powders. Particles grow comparatively slowly during annealing in a solid borate matrix and were leached out by dissolving the matrix. Their size is influenced by T-treatment. Until now the $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -formation in glasses is known for low Fe-contents or from non-/partly soluble glasses. The preparation of glass ceramics containing only Fe_3O_4 or $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, rather than nonmagnetic Fe-oxide, is difficult because the optimum $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -ratio can hardly be controlled and the non-magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is the stable phase, respectively.

The annealed glasses show a specific saturation magnetisation σ_{∞} up to $31 \text{ Am}^2/\text{kg}$ (by VSM) what corresponds with a yield of $\approx 70\%$ of the possible Fe_3O_4 . T-dependent magnetisation curves (Fig.1) reveal a Curie temperature of $\approx 590^\circ\text{C}$ close to Fe_3O_4 literature value. Powders show mean particle sizes (estimated from specific surface assuming spheres) from 13 to 90nm, i.e. they may have superparamagnetic fractions. σ_{∞} -values up to $54 \text{ Am}^2/\text{kg}$ were measured. M - T -curves on powders (in opposite to glass) show that M disappears between $\approx 530^\circ$ and $>610^\circ\text{C}$ depending on preparation conditions. Since in most cases (probably) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was found by XRD and not Fe_3O_4 we think the diminishing M is a transition from γ - to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. But an oxidation of Fe_3O_4 to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ can't be excluded. Hematite at $T > 400^\circ\text{C}$ was confirmed by XRD. Besides there is in the most cases a small amount of an unknown second magnetic phase with a transition at $\approx 300^\circ\text{C}$ according to DTA (Fig. powder a). This problem is still under investigation.

A dodecane based ferrofluid from maghemite powder ($\sigma_{\infty} = 44.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $H_c = 2.1 \text{ kA/m}$) has been prepared like in [3] (centrifugation: 4000g) for χ -measurements. The specific dc-susceptibility of the fluid compared with that of a sample with suppressed particle rotation indicates a very low anisotropy of the particles. The mean particle core size calculated from magnetization loops according to [4] is $\langle d_{\text{core}} \rangle = 9.7 \text{ nm}$. Since the specific ac-susceptibility spectra of fluid and immobilized sample show nearly the same data we conclude that the contribution of Brownian relaxation is negligible. A specific loss power SAR of 45Watt/gram $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was extrapolated [1] for $f = 400 \text{ kHz}$ and $H = 11 \text{ kA/m}$ which are typical ac-field parameters for application in hyperthermia.



- [1] R. Hergt et al., *Recent Res. Devel. Mat. Sci.*, 3 (2002) 723-742
- [2] W. Weitschies, et al. *Pharm. Pharmacol. Lett.* 7 (1997) 5
- [3] R. Müller et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 201 (1999) 34-37
- [4] R.W. Chantrell et al., *IEEE Tran. Mag.* 14, (1978) 975

Simulation eines ferrofluidunterstützten Linearmotors

A. Nethé, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Theoretische Elektrotechnik,
P.O. Box 101344, 03013 Cottbus, Deutschland

Für eine umfassende Einschätzung der Messungen, die mit dem linearen Modell eines ferrofluidunterstützten Elektromotors durchgeführt werden, bedarf es einer theoretischen Untermauerung. Hierfür wird ein Prozessmodell aufgestellt, dessen Geometrie sowie gleichzeitig das sich ergebende Bild der magnetischen Feldlinien in Bild 1 dargestellt ist. Zwei Elektromagnete stehen sich mit variabler seitlicher Verschiebung gegenüber. Die lateralen Kräfte, die zwischen beiden Magneten wirken, sollen berechnet werden.

Zur Berechnung wird der Gesamttraum in rechtwinklige Teilräume zerlegt. In diesen wird jeweils ein Summenansatz orthogonaler Funktionen aufgestellt, die durch adäquate Randbedingungen zwischen den Teilräumen angepaßt werden. Die erregenden Spulen werden durch Aufeinanderschichtung von Strombelägen zwischen den Teilräumen realisiert. Mit den berechneten Feldgrößen können die Kräfte unter Anwendung der Theorie der Maxwellschen Spannungen berechnet werden. [A]

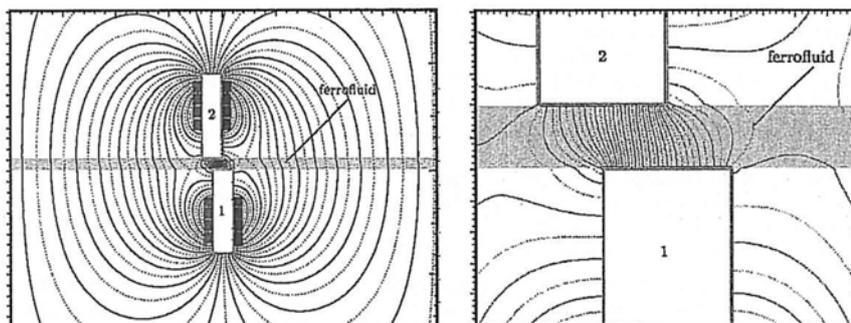


Bild 1: Geometrie des Prozessmodells zur Simulation eines elektrischen Linearmotors und die magnetischen Feldlinien.

Für die Simulation eines Elektromotors, im hier betrachteten Fall ein linearer, sind die lateralen Kräfte zwischen beiden Elektromagneten wichtig. Sie geben Auskunft über die Zugkraft des Motors. Als Ergänzung zu den bereits vorgenommenen Berechnungen für einen rotierenden Elektromotor [B] eröffnet die Untersuchung von Linearmotoren ein weiteres umfangreiches Anwendungsfeld. Besonders ist hier auf den schnell wachsenden Bereich der Automatisierungstechnik und der dort benötigten Aktorik zu verweisen.

Die hier gewonnenen theoretischen Ergebnisse werden mit den experimentellen Daten verglichen [C]. Ferner werden am theoretischen Modell weitere Parameterstudien durchgeführt. So wird z.B. der Einfluss einer nur teilweisen Bedeckung des Zwischenraumes mit Ferrofluid untersucht. Weiterhin können Abstandsvariationen sowie Permeabilitätsunterschiede ausgewertet werden.

Eine Variation des Modells gestattet es weiterhin, einen Schrittmotor zu simulieren, indem die Magnetoberflächen genutzt werden. Bei diesen ist das Haltemoment von entscheidender Bedeutung, das durch den Einsatz von Ferrofluiden erhöht werden kann.

[A] H. Hofmann, Das elektromagnetische Feld, Springer, Wien, 1974

[B] A. Nethé, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann, Improving the efficiency of electric motors using ferrofluids, *Magneto hydrodynamics*, 3 (2001), S. 312-317.

[C] A. Nethé, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann, Measurements on the ferrofluid driven electric machines, *Magneto hydrodynamics*, (2002)

Experimente am ferrofluidunterstützten linearen Elektromotor

A. Nethé, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann

Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Lehrstuhl Theoretische Elektrotechnik,
P.O. Box 101344, 03013 Cottbus, Deutschland

Das beim Workshop 2002 in Berlin erstmals vorgestellte Modell eines Linearmotors [A] stellt die erste Realisierung eines ferrofluidunterstützten Elektromotors dar. Der Versuchsaufbau wurde insofern komplettiert, indem ein Kraftsensor eingesetzt sowie eine rechnergesteuerte Messtechnik implementiert wurde. Umfangreiche Messungen wurden seither durchgeführt, welche die ersten provisorischen Messergebnisse vollauf bestätigen.

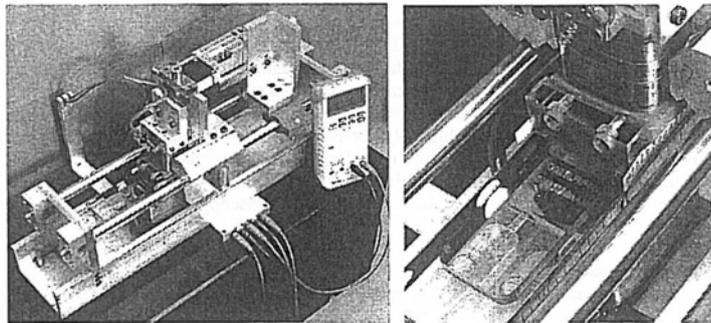


Bild 1: Modell eines ferrofluidunterstützten linearen Elektromotors (links) sowie als Detail der in der Ferrofluidwanne eingebettete genutete Elektromagnet (rechts).

Die Messoptionen wurden zusätzlich um genutete Magnetoberflächen erweitert. Dies dient der Simulation eines Schrittmotors. Dies ist eine Anwendung, die als erstes gute Ergebnisse verspricht. Es werden die Messungen für Ferrofluide unterschiedlicher Sättigungsmagnetisierung vorgestellt.

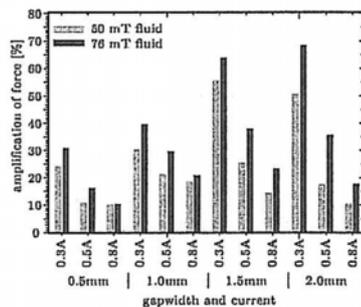


Bild 2: Relative Kraftverstärkung am Punkt der maximalen Verstärkung für 2 Fluide und verschiedene Spaltweiten und Spulenströme.

Bild 2 zeigt als Beispiel einer Auswertung den Maximalwert der relativen Kraftverstärkung für 2 Ferrofluide mit unterschiedlichen Sättigungsmagnetisierungen, 4 Spaltweiten und 3 Spulenströme.

A. Nethé, Th. Scholz, H.-D. Stahlmann, Measurements on the ferrofluid driven electric machine, *Magnetohydrodynamics*, (2002)

Encapsulation of Cobalt Particles and Gadolinium Chelate into Polymeric Nanoparticles by Miniemulsion Process

L. Ramirez,^a K. Landfester,^a R. Müller,^b N. Matoussevitch,^c H. Bönemann^c

^aMax-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Forschungscampus Golm, 14424 Potsdam

^bInstitut für Physikalische Hochtechnologie, Postfach 100239, 07702 Jena

^cMax Planck Institute für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, 45466 Mülheim an der Ruhr

Miniemulsions are understood as stable aqueous dispersions of oil droplets having a size between 50 – 500 nm prepared by shearing a system containing oil, water, a surfactant, and a highly water insoluble compound, the so-called hydrophobe which suppresses Ostwald ripening of the droplets. The miniemulsion process allows efficiently the encapsulation of magnetic materials into polymer nanoparticles.

The miniemulsion process allows the encapsulation of aluminium oxide coated cobalt nanoparticles in high concentrations. The resulting dispersions are fully stable and show a high magnetization. The characterization of the particles by transmission electron microscopy and magnetometry measurements will be discussed in detail.

It is also possible to use the miniemulsion polymerization for the production of aqueous polymeric gadolinium chelate miniemulsions consisting of uniform and stable polymer nanoparticles containing the hydrophobic chelate and a polymer. The formed nanohybrids within the particles show an unexpected structure which is possibly due to both the magnetic properties and the polarizability of gadolinium ions. The final magnetic polymeric nanoparticles are characterized by transmission electron microscopy, NMR relaxation and magnetometry measurements.

Landfester, K. *Macromol. Rapid Comm.* **2001**, *22*, 896-936.

Ramirez, L. P.; Landfester, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 22-31.

Characterisation of Co-nanoparticles by temperature dependent magnetorelaxometry (TMRX)

E. Romanus^{1,2}, N. Matoussevitch³, H. Bönnemann³, J. Heinrich⁴, R. Müller⁵, D.V. Berkov⁴ and P. Weber¹

¹Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik, Helmholtzweg 5, D-07743 Jena

²Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Institut für Pharmazie, F.-L.-Jahnstraße 17, D-17487 Greifswald

³Max-Planck-Institut für Kohleforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr

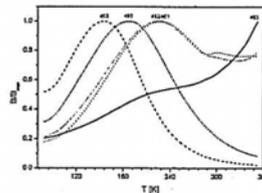
⁴Innovent Technologieentwicklung, Prüssingstraße 27B, D-07745 Jena

⁵Institut für Physikalische Hochtechnologie, Winzerlaer Str. 10, D-07745 Jena

Magnetic properties of ferrofluids are strongly influenced by the volume V and the anisotropy K of the individual magnetic nanoparticles (MNP) and their distribution in multiparticle systems. The measurement of these parameters using common methods as AFM, TEM or by magnetisation curves are very elaborate and need additional assumptions on the size distribution. In contradiction, the evaluation of the temperature dependence of the Néel relaxation signal of ferrofluids provides a direct access to the distribution of the energy barriers $K \cdot V$ [1-3]. The method is based on the exponential dependence of the Néel relaxation time on the magnetic core volume V and the anisotropy constant K of the particles:

$$\tau_N = \frac{1}{f_0} e^{\frac{KV}{k_B T}} \quad (1)$$

with f_0 being a characteristic frequency in the order of 10^9 s^{-1} . In consideration of eq. (1), the evaluation of the temperature dependence of the Néel relaxation signal in a defined time slice yields a direct access to the energy barrier distribution of the MNP. Hence, the amplitude of the relaxation signal at a certain temperature is attributed to a certain value of $K \cdot V$. The measurement set-up for the temperature dependent determination of the magnetic relaxation (TMRX) consists of a SQUID gradiometer and Helmholtz coils [4,5] and has been improved by a temperature detection. A variety of samples of Co-particles has been investigated. The particles were prepared by Bönnemann & Matoussevitch methods under the conditions quoted in [6]. It could be seen that comparatively small changes in technology strongly influence the measured distributions of the barrier $K \cdot V$ in the samples.



To independently calculate the anisotropy using the value of H_c at low temperatures [7], we have measured magnetisation curves of samples between 4K and 300K. Thus, it could be verified that the magnetic properties of MNP cannot be simply described by application of the geometric particle size measured by TEM. Hence, it is necessary to have direct access to the magnetic core size as well as to the anisotropy of MNP provided by TMRX and low temperature coercivity measurements.

[1] P. Weber et al., 4th Ferrofluidworkshop, Berlin, Germany, 2002.

[2] D.V. Berkov, R. Kötitz, *J. Phys. Condens. Matter* **8** (1996), 1257-1266.

[3] D.V. Berkov, *J. Magn. Magn. Mat.* **186** (1998), 199-213.

[4] J. Schambach, L. Warzemann, P. Weber, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9** (1999), 3527-3530.

[5] L. Warzemann, J. Schambach, P. Weber, W. Weitschies, R. Kötitz, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999), 953

[6] H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, *Inorg. Chim. Acta*, in press

[7] M. Hanson, C. Johansson, S. Morup, *J. Phys. Condens. Matter* **7** (1995), 9263-9268.

Magnetische Flüssigkeiten als Hochfrequenz-Absorbermaterialien

H.M. Sauer, E. Cura, S. Elgimiabi, S. Spiekermann, R. Hempelmann

SusTech GmbH & Co. KG, Petersenstraße 20, D-64287 Darmstadt

Nanoskalige Magnetpartikel bilden die Grundlage für völlig neuartige magnetische Werkstoffe. Diese werden seit längerer Zeit z.B. schon in magnetischen Flüssigkeiten verwendet. Hierbei handelt es sich um kolloidale Dispersionen magnetischer Partikel in einer Trägerflüssigkeit. Die Magnetpartikel können darüber hinaus dank ihrer großen spezifischen Oberfläche in eine Vielzahl organischer Träger homogen integriert werden: Klebstoffe, Folien, Lacke, Gießharze und Polymere fast jeder Art. Hierdurch – und ausschließlich in solchen Dispersionen – entwickeln die Nanopartikel Eigenschaften, die zwischen denen von Festkörpern und Molekülen liegen und sich trotz der chemischen Komplexität dieser Systeme durch wenige physikalische Parameter erklären lassen: Superparamagnetismus, hochselektive Absorption elektromagnetischer Mikrowellenstrahlung in scharf begrenzten Absorptionslinien, relativ gute optische Transparenz. Neben der Zusammensetzung des anorganischen Ferritkerns kommt der chemischen Beschaffenheit der Partikel-Oberfläche eine zentrale Bedeutung zu, denn sie stellt die Schnittstelle zum organischen Trägermaterial dar.

Der Vortrag beschreibt am Beispiel der Hochfrequenz- und Mikrowelleneigenschaften die magnetischen Besonderheiten nanoskaliger Ferrite und die Möglichkeit, durch gezielte „Dotierung“ mit Übergangselementen ein breites Spektrum von Eigenschaften abzudecken. Zudem wird die Bedeutung einer optimierten Oberflächenbeschichtung der Ferritpartikel für die technische Anwendung aufgezeigt: Ferrofluide, hochfrequenz- und mikrowellen-härtbare Industrieklebstoffe, Abschirmmaterialien gegen elektrische Störfelder.

Finite Element Flow Analysis of Magnetic Fluids with Yield Stress

H. Hesselbach, C. Abel-Keilhack

Technical University Braunschweig, Institute of Machine Tools and Production Technology, Langer Kamp 19b, 38106 Braunschweig, Germany.

Introduction

Today's commercial magnetorheological fluids (MRF) show very high yield stress when exposed to a magnetic field. The sedimentation and abrasion is still a problem, because the particles used in these fluids are round about 1 μm in size. For the standard application (dampers, clutches) of these fluids those high yield stresses are necessary. In our application (hydrostatic bearing with magnetic fluids [1, 2]) such high effects are not necessary, so MRF's with nano-sized particles could be a good choice [3]. Due to the fact that nano-MRF's are not available today, simulations of the flow behavior are necessary. A standard tool for flow simulation is the finite element analysis. Due to the high yield stress of MRF's it has to be verified that the FEA is suitable for MRF's. We will present a comparison between our measurements and the finite element analysis that shows excellent agreement between experiment and simulation if a suitable flow law is used.

Fluid Models

The first step of a finite element simulation is to find a suitable fluid model. In the case of MRF's the Bingham model is widely used [4]. This paper will show that this model is not sufficient, especially in the case of nano-sized MRF. The Herschel-Bulkley model [5] is in the case of MRF's the better choice [2]. A suitable model for the nano-MRF's is, as we call it, the *Bi-Bingham* model. This is a stepwise linear behavior with yield stress. Fig. 1 shows the flow curves of a nano-MRF with the fits of the Bi-Bingham model. As can be seen, the nano-sized MRF can only be described reasonable with the Bi-Bingham model.

Test Set-up

To get rheological data of the MRF and to compare the finite element simulation with experimental data a test set-up was constructed. In this test set-up commercially available MRF (MRF-132AD) is pressed with a constant flow rate through a narrow rectangular channel (17x1mm) by a hydraulic cylinder. The pressure decrease inside the channel is measured. The advantage of this geometry is, that the pressure to flow rate dependency can be calculated analytically for the Bingham [1], the Herschel-Bulkley [2] and the Bi-Bingham model. Therefore the rheological constants of the fluids can be derived.

Finite Element Analysis

For the FE-analysis the commercial ANSYS/Flotran program was chosen. The Bingham model is already implemented in ANSYS/Flotran and we implemented the Herschel-Bulkley model. Fig. 2 shows the experimental data and the FEA data for two different magnetic fields. Only the Herschel-Bulkley model achieves an excellent agreement between simulation and experiment.

Conclusion

The Herschel-Bulkley model was successfully implemented in a FEA program. For the flow simulation of magnetic fluids with yield stress the FE analysis is a suitable method. In the case of standard MRF's the Herschel-Bulkley model is a good choice.

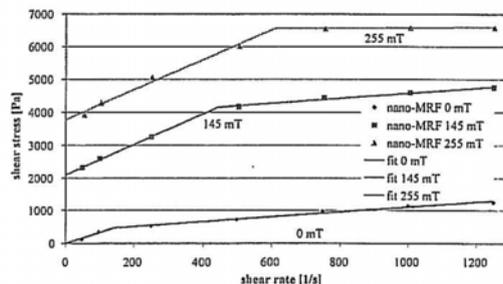


Fig. 1: Rheological behavior of nano-MRF (experimental data from [6])

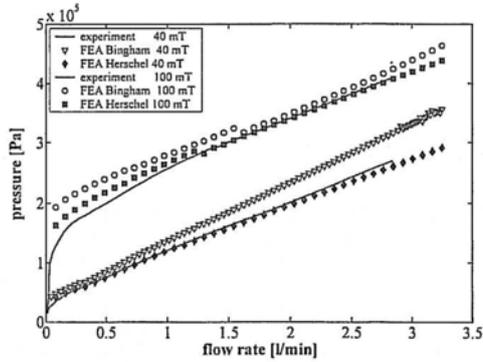


Fig. 2: Comparison between experiment and FEA.

Literature

- [1] J. Hesselbach, C. Abel-Keilhack: *Active Hydrostatic Bearing with Magnetorheological Fluid*. 8th International Conference on New Actuators, Bremen, 343-346 (2002).
- [2] C. Abel-Keilhack, J. Hesselbach: *Active Hydrostatic Bearing with Magnetorheological Fluid*. Journal of Applied Physics, Vol. 93, No. 10 (2003).
- [3] C. Kormann, H. M. Laun, and H. J. Richter: *MR Fluids with Nano-Sized Magnetic Particles*. International Journal of Modern Physics B, Vol. 10, 3167-3172 (1996).
- [4] M. R. Jolly, J. W. Bender, and J. D. Carlson: *Properties and Applications of Commercial Magnetorheological Fluids*, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, Vol.10, 5-13 (1999).
- [5] W.H. Herschel, R. Bulkley, Kolloid-Z. 39, 291 (1926).
- [6] R. Bölter, H. Janocha, and S. Hellbrück: *Design of Magnetorheological Fluid Actuators*. 5th International Conference on New Actuators, Bremen, 329-332 (1996).

Kern-Schale-Kolloide aus CoFe_2O_4 und SiO_2 als Modellferrofluid

T. Autenrieth¹, J. Wagner¹, R. Hempelmann¹, A. Robert², G. Grübel²

¹Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes,

²ESRF, Grenoble, Frankreich

In Suspensionen geladener kolloidaler Partikel wechselwirken die Partikel über ein abgeschirmtes, repulsives Coulomb-Potential miteinander. Im Fall von monodispersen Teilchen können sich durch Selbstorganisation hochgeordnete flüssigkeitsähnliche und auch kubisch kristalline Systeme ausbilden. Solche Systeme sind bereits seit längerer Zeit bekannt und als Modell für kondensierte Materie gut untersucht [1].

Mit einem Modellferrofluid aus Kern / Schale-Teilchen, die aus einer elektrostatistisch stabilisierten SiO_2 -Hülle und einem magnetischen CoFe_2O_4 -Kern aufgebaut sind, konnte ein kolloidales System erzeugt werden, welches zusätzlich zu dem rein repulsiven, isotropen abgeschirmten Coulomb-Potential ein anisotropes, sowohl repulsives als auch attraktives, magnetisches Dipol-Potential besitzt [2]. Solche Systeme können durch ein externes Magnetfeld beeinflusst werden, was zur Bildung niedersymmetrischer Strukturen führt.

Struktur und Dynamik dieser Systeme wurden mit statischer und dynamischer Kleinwinkelstreuung (SAXS und XPCS) in Abhängigkeit von einem externen Magnetfeldes untersucht. Bei Magnetfeldern in der Größenordnung der Sättigungsmagnetisierung nimmt der Ordnungsgrad senkrecht zum Feld zu und parallel zum Feld ab. Bei zunehmendem Ordnungsgrad (senkrecht zum Feld) wird eine Verlangsamung der kollektiven Diffusion beobachtet.

[1] P.N. Pusey in *Liquids, Freezing and Glass Transition*, edited by J.P. Hansen, D. Levesque, J. Zinn-Justin, Elsevier, Amsterdam (1989)

[2] J. Wagner, T. Autenrieth, R. Hempelmann, *J Magn. Magn. Mater* 252 (2002) 4-6

Kopplungskinetik von magnetischen Nanopartikeln an Latexbeads

D. Eberbeck¹, Ch. Bergemann², S. Hartwig¹, U. Steinhoff¹, L. Trahms¹

¹PTB, Abbestr. 2-12, 10587 Berlin

²Chemicell GmbH, Berlin, Wartburgstr. 6, 10823 Berlin

Mit Hilfe der Magnetrelaxometrie (MRX) kann das Bewegungsverhalten Magnetischer Nanopartikel (MNP) untersucht werden [1]. Eine Anwendung von MRX ist der Magnetische RelaxationsImmunoassay (MARIA), mit dem die (bioaffine) Kopplung Antikörper-dotierter MNP an biologischen Targets, wie z.B Zellen, quantitativ bestimmt werden kann. In der vorliegenden Studie wurden Kopplungsreaktionen von MNP an Latexbeads mittels Magnetrelaxometrie untersucht. Latexbeads, die mit positiv geladenen Polymeren beschichtet sind, dienen als Target für die MNP, deren Oberflächen endständig negativ geladene Gruppen aufweisen und somit ionisch an die Latexbeads anknüpfen. Dieses System kann als Modell für die Bindung magnetischer Sonden an Zellen dienen, die sich z.B. frei im Blut bewegen.

Stark verdünnte Suspensionen (Magnetitkonzentration von etwa 1/1000 vol%) verschiedener magnetischer Nanopartikel mit mittleren Partikelkerndurchmessern im Bereich von 7 bis 11 nm wurden mit unterschiedlichen Mengen Latexpartikel, deren Durchmesser 5 µm beträgt, versetzt. Die Relaxation des magnetischen Momentes der Probe nach Anregung im Feld $H=1300$ A/m wurde mit einem SQUID-Gradiometer in magnetisch abgeschirmter Umgebung gemessen. Diese Einzelrelaxationsmessungen wurden in zeitlichen Abständen von 10 s wiederholt. So erhält man eine Abhängigkeit der Parameter der Einzelrelaxationen von der Zeit nach der Inkubation der MNP-Suspension mit Latex.

Das beobachtete Relaxationssignal $B_r(t)$ ist die Überlagerung der Beiträge der MNP, die an Latexbeads gekoppelt sind und derjenigen, die nicht an Latex gebunden sind. Eine Abschätzung ergibt, daß die Brownsche Relaxationszeit der an Latexbeads gekoppelten MNP durch die Größe der MNP-Latex-Komplexe mit $t_A > 50$ s deutlich größer ist als die freier MNP ($t_{MNP} > 10^{-3}$ s), so daß die Relaxation der gebundenen Partikel durch den Néelschen Prozess bestimmt wird. Dieser läßt sich gut durch Meßkurven $B_{geb}(t)$ anpassen, die von der gefriergetrockneten Probe der gleichen MNP-Suspension gewonnen wurde. Die Form der Relaxationskurven $B_r(t)$ wurde deshalb mit dem Modell

$$B_r(t) = (1 - \beta) A \exp\{-t^\alpha / \tau\} + B_0 + \beta B_{geb}(t)$$

beschrieben. Der gestreckte Exponentialzerfall (erster Summand) dient zur phänomenologischen Beschreibung der Kurvenform der Relaxation der nicht an Latex gebundenen MNP. Es zeigt sich, daß der Anteil der an Latex gebundenen Teilchen β proportional zur Menge der zugesetzten Latexbeads ist. Die über der zeitlichen Sequenz der Einzelrelaxationsmessungen beobachtete Veränderung der Relaxationsparameter α und τ legt den Schluß nahe, daß die freien MNP mit Fortschreiten der Zeit nach der Inkubation t_i untereinander Kopplungen eingehen und aggregieren.

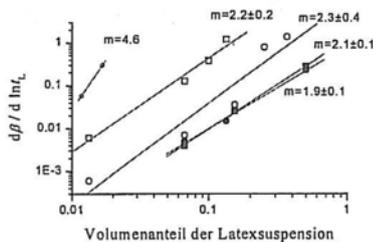


Abbildung: Abhängigkeit der Aggregationsrate von Volumenanteil der Latexsuspension für verschiedene Ferrofluide (Magnetit: offene, Cobaltferrit: gefüllte Symbole). Die Unsicherheiten der Einzelwerte entsprechen etwa der Symbolgröße. Die angefitzten Potenzfunktionen (m : Exponent) dienen der Grobeinschätzung der Trends der Aggregationsraten, die für höhere Konzentrationen offensichtlich von diesem Gesetz abweichen

$\beta(t_L)$ reflektiert die Kinetik der Kopplungsreaktion und steigt proportional zu $\log(t_L)$. Die Ergebnisse der Relaxationsmessungen zeigen, daß die Aggregationsrate der Teilchen $d\beta/d\ln(t_L)$ für verschiedene MNP-Suspensionen bei gleicher Latexkonzentration um fast 2 Größenordnungen variiert (Abbildung). Dies steht möglicherweise mit der unterschiedlichen Zahl der in die Teilchenhüllen der MNP eingelagerten geladenen Moleküle in Zusammenhang. Weiterhin erhöht sich die Aggregationsrate mit zunehmender Konzentration der Latexbeads. Die in den meisten untersuchten MNP-Suspensionen beobachtete, im Mittel quadratische Abhängigkeit (Abbildung) deutet auf die Bildung komplexer Aggregate hin.

Das untersuchte Latex-MNP-System simuliert die Kopplung von MNP-markierten Biomolekülen an nachzuweisende Zellen. Die Ergebnisse zeigen, daß dieses Modellsystem geeignet ist, quantitative Informationen über Kopplungsdynamik und Aggregationsverhalten in diesen Strukturen zu liefern.

[1] R. Kötitz, W. Weitschies, L. Trahms, W. Brewer, W. Semmler. Determination of the binding reaction between avidin and biotin by relaxation measurements of magnetic nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mat.*, 164, (1999), 62-66.

Ferrofluid Brownian Motors

A. Engel and M. Raible

„Otto-von-Guericke-Universität“ Magdeburg, FNW/IITP, PF 4120, D - 39016 Magdeburg

Ferrofluids are well suited to investigate Brownian motors which produce directed motion by rectifying undirected thermal noise. As has been shown recently both theoretically and experimentally [1] one can spin up a ferrofluid sample by applying an oscillating field without net rotating component if thermal fluctuations are present. We give a detailed theoretical and numerical analysis of the orientational Brownian motion of the ferrofluid particles and elucidate the basic mechanism of the ratchet effect in this particular setting. Investigating the dependence of the resulting torque on the various parameters of the ferrofluid we also characterize suitable experimental setups in which the effect should be particularly strong.

[1] A. Engel, H. W. Müller, P. Reimann, A. Jung, "Ferrofluids as thermal ratchets", submitted to *Phys. Rev. Lett.*

Brown'sche Relaxation

B. Fischer¹, R. Hempelmann¹, B. Huke², M. Lücke²

¹Physikalische Chemie, ²Theoretische Physik Universität des Saarlandes

Ferrofluide sind kolloidale, nanoskalige Dispersionen von magnetischen Teilchen. Neben den topologischen Eigenschaften der Ferrofluide sind die magnetischen Eigenschaften von besonderem Interesse, und zwar sowohl die statischen als auch die dynamischen magnetischen Eigenschaften. Aus der komplexen dynamischen magnetischen Suszeptibilität lassen sich charakteristische Relaxationszeiten bestimmen.

Wir haben ein auf Kobaltferrit basiertes Ferrofluid hergestellt. Da Kobaltferrit ein hartmagnetischer Stoff ($K = 200 \text{ kJm}^{-3}$) ist, ist es als Modellsubstanz für Brown'sche Relaxation [1] geeignet.

Der Durchmesser der Partikel wurde mittels des Warren-Averbach-Verfahrens aus dem Röntgendiffraktogramm des Kobaltferrits bestimmt und beträgt 10,4nm. Der hydrodynamische Durchmesser wurde mit dynamischer Lichtstreuung gemessen und beträgt 36,6nm. Der Unterschied erklärt sich durch die Bildung kleiner Agglomerate.

Die komplexe magnetische Suszeptibilität wurde im Frequenzbereich zwischen 10Hz und 500kHz gemessen. Die Messung kann mit mehreren überlagerten Debye-Kurven angefitet werden. Man erhält daraus die Größenverteilung und die Relaxationszeit der Partikel.

Die Brown'sche Relaxationszeit ist nicht nur proportional zum hydrodynamischen Durchmesser, sondern auch zur Viskosität. Erhöht man die Viskosität des Dispersionsmediums, dann verlangsamt sich die Relaxationszeit. Aus der Auftragung der Relaxationszeit gegen die Viskosität kann man den hydrodynamischen Durchmesser bestimmen. Sowohl für die Größenverteilung als auch für den Mittelwert des Durchmessers erhalten wir gute Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der dynamischen Suszeptibilität und der Lichtstreuung.

[1] W. F. Brown, *Phys. Rev.* 130 (1963) 1677

Reversible lichtinduzierte Clusterbildung in magnetischen Flüssigkeiten

R. Kellner, B. Hoffmann, W. Köhler¹, M. Krekhova²

¹Physikalisches Institut, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Deutschland

²Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Deutschland

Die Bildung von Clustern in magnetischen Flüssigkeiten durch Aggregation ist Gegenstand mehrerer Arbeiten auf dem Gebiet der Ferrofluide [1-5]. Bisher wurde dabei jedoch eine Aggregation nur unter dem Einfluss von Magnetfeldern beobachtet. Experimente für lichtinduziertes Wachstum makroskopischer Cluster konnten bisher nicht in der Literatur gefunden werden.

In früheren Arbeiten haben wir über das Auftreten reversibler, lichtinduzierter Clusterbildung in magnetischen Flüssigkeiten berichtet [6 und 7].

Hier wurden kommerzielle Ferrofluide der Firma Ferrotec GmbH der Serie EMG9xx untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Absorption von Licht die Teilchen zur Aggregation bewegt und makroskopische Cluster bis zu 4 μm Durchmesser erzeugt werden können, die sich wieder auflösen, sobald sie nicht mehr beleuchtet werden.

Transmissionsexperimente mit Licht eines HeNe Lasers, bei denen eine dünne Schicht der magnetischen Flüssigkeit (0.01 mm) mehrere Stunden lang bestrahlt wird, zeigt eine bimodale Zeitabhängigkeit der transmittierten Intensität während der Clusterbildung. Kurzzeitmessungen der Transmission, nachdem die Probe für einige Sekunden unbeleuchtet blieb, zeigen die vergleichsweise sehr schnelle Auflösung der Cluster.

Ziel gegenwärtiger Untersuchungen ist es, das Aggregationsverhalten der Partikelquantitativ zu beschreiben.

1. R.W. Chantrell, A. Bradbury, J. Popplewell, S.W. Charles, *Journal of Applied Physics* **53** (3), 2742 (1982)
2. H.E. Horng, C.Y. Hong, S.Y. Yang, H.C. Yang, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **62**, 1749 (2001)
3. A. Satoh, S.I. Kamiyama, *Journal of Colloid and Interface Science* **172**, 37 (1995)
4. V. Socoliuc, D. Bica, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **252**, 26 (2002)
5. K.T. Wu, Y.D. Yao, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **201**, 186 (1999)
6. B. Hoffmann, W. Köhler, M. Krekhova, *Journal of Chemical Physics* **118** (7), 3237 (2003)
7. B. Hoffmann, W. Köhler, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **262**, 289 (2003)

Imaginäre Wechselfeldsuszeptibilität treibt die magnetische Pumpe

R. Krauß, R. Richter, I. Rehberg

Experimentalphysik V, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth

Wird eine Schicht magnetische Flüssigkeit mit freier Oberfläche einem rotierenden Magnetfeld (magnetischer Stress) ausgesetzt, so entsteht eine Scherströmung.

Aufgrund dieses Effektes ist es möglich, Ferrofluide ohne mechanisch bewegte Teile, also berührungslos zu pumpen. Um stationäre Bedingungen zu schaffen, ist die magnetische Pumpe experimentell durch einen ringförmigen Kanal realisiert.

Die gemessene Maximalgeschwindigkeit an der Oberfläche hängt von der Kanalhöhe und der Feldstärke sowie stark von der Drehfrequenz des äußeren Feldes ab. Diese Abhängigkeit ist durch den Imaginärteil der komplexen Wechselfeldsuszeptibilität gegeben. In einer dem Experiment äquivalenten Geometrie wird die Wechselfeldsuszeptibilität über eine Induktionsspule verbunden mit einem Lockin-Verstärker vermessen. Erst die genaue Kenntnis der Suszeptibilität im Wechselfeld lässt einen Vergleich mit theoretischen Überlegungen zum Strömungsverhalten von Ferrofluiden zu.

Der magnetische Soret-Effekt: Theoretische Analyse

Adrian Lange

MPI für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Str. 38, D-01187 Dresden

Magnetische Fluide wurden bisher in der Mehrzahl der Untersuchungen als eine homogene Flüssigkeit betrachtet, deren effektive Eigenschaften sich aus denen des dispergierten Materials (ferromagnetische Nanopartikel) und denen der Trägerflüssigkeit (Öl oder Wasser) zusammensetzen. Im Gegensatz dazu kann bei thermomagnetischen Experimenten ein Verhalten erwartet werden, das typisch für eine binäre Mischung ist. So zeigen magnetische Fluide einen ausgeprägten Soret-Effekt, der die Herausbildung eines Konzentrationsgradienten infolge eines Temperaturgradienten kennzeichnet. Auf Grund der Sensitivität magnetischer Fluide gegenüber äußeren magnetischen Feldern kann sowohl die Größe als auch das Vorzeichen des Soret-Effekts von der Stärke des Magnetfeldes und der Orientierung zwischen Temperaturgradient und Magnetfeld abhängen. Jüngste Messungen zeigen, daß die bisherige mikroskopische Theorie [1] nicht in der Lage ist, die gemessenen drastischen Effekte [2] zu erklären. Deshalb wird eine neue makroskopische Theorie, genannt ferrouid dynamics [3], auf thermomagnetische Probleme angewendet. Unter der Annahme, daß anisotrope Effekte für von Null verschiedene Magnetfeldstärken relevant sind, werden sowohl ein longitudinaler als auch ein transversaler Massenstrom bezüglich der Magnetfeldrichtung in die Analyse miteinbezogen. Dieser Ansatz wird auf die konkrete Konfiguration angewendet, bei der ein horizontaler Spalt von unten gekühlt und von oben geheizt wird. Für diese Konfiguration wird der effektive Soret-Koeffizient bestimmt und mit neuesten experimentellen Ergebnissen [4] verglichen.

[1] E. Blums et al., *Phys. Fluids* 10, 2155 (1998)

[2] T. Völker, PhD thesis, Univ. Bremen (2002)

[3] H. W. Müller and M. Liu, *Phys. Rev. E* 64, 061405 (2001)

[4] T. Völker and Stefan Odenbach, Der magnetische Soret Effekt: Experimentelle Ergebnisse, in diesem Band

The Faraday instability on a ferrofluid: effects of viscoelasticity

V. Mekhonoshin and A. Lange

MPI für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Str. 38, 01187 Dresden

The parametric generation of standing waves on the free surface of a ferrofluid is studied. In the present work we extend the previous study of the influence of a horizontal magnetic field on the generation of Faraday waves [1] to the case of a ferrofluid with chains. The chains can be formed by dipolar forces in ferrofluids containing rather large particles.

In order to describe the motion of a ferrofluid with chains the stress tensor is used which was suggested by Zubarev and Iskakova [2]. The chains are considered to be straight and rigid. The principal parameters determining the typical size and the orientation of chains are the coupling constant $\varepsilon = \mu_0 m^2 / (2\pi d^3 k T)$ and the Langevin parameter $\kappa = \mu_0 m H / (k T)$. The stress tensor and the non-equilibrium magnetization can be obtained as linear combinations of the symmetric ν and antisymmetric Ω parts of the tensor of the velocity gradients, the perturbations of the magnetic field h , and pressure $p^{(1)}$:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= T_{ij}^{(0)} + A_{ijkl} \nu_{kl} + B_{ijkl} \Omega_{kl} + C_{ijk} h_k + D_{ij} p^{(1)}, \\ M_i &= M_i^{(0)} + E_{ijk} \nu_{jk} + F_{ijk} \Omega_{jk} + G_{ij} h_j, \end{aligned} \quad (1)$$

where $T^{(0)}$ and $M^{(0)}$ denote the unperturbed quantities, and A, B, ... G are known function of the applied field, the frequency of vibrations, and the fluid parameters. They are calculated using the distributions of chains over sizes g_n and orientations $\psi(e)$, derived in [2].

The linear stability analysis is performed by means of the standard Floquet ansatz. The self-consistent equation for the amplitude of vibrations a is obtained as suggested in [3,4]. The solution of that equation for zero growth rate gives the neutral stability curve, that is the dependence of the acceleration amplitude of vibrations a on the wave number of the perturbations k .

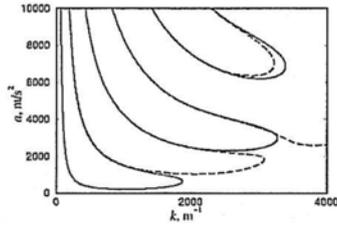


Fig. 1

The neutral stability curves calculated for a viscous ferrofluid are presented in Fig. 1. In this case the Deborah number $De = \tau \omega / 2 = 1.7$, where τ is the mean relaxation time of chains and ω is the angular frequency of vibrations. The tongues related to the subharmonic response (solid lines) undergo only quantitative changes in comparison with the case of a Newtonian ferrofluid. At the same time, those for harmonic response (dashed lines) change qualitatively. The tongue related to the response with the frequency 2ω becomes discontinuous. A similar behaviour was obtained in [4,5] for a Maxwell viscoelastic liquid.

It is shown that the appearance of even short chains consisting of a few particles influences significantly the threshold of the instability. The chains lead to a dramatic increase of the magnetization relaxation time, an increase of the effective viscosity of the suspension, and to a growth of the ferrofluid susceptibility. At high frequencies, an "elastic" behaviour of the ferrofluid is predicted, which is characterized by lower values of the critical acceleration amplitude than in the case of a Newtonian viscous ferrofluid.

This work was supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under grant LA 1182/2-3.

1. V. V. Mekhonoshin, A. Lange, *Phys. Rev. E* **65**, 061509 (2002).
2. A. Yu. Zubarev, L. Yu. Iskakova, *Phys. Rev. E* **61**, 5415 (2000).
3. K. Kumar and L. Tuckerman, *J. Fluid Mech.* **279**, 49 (1994).
4. P. Chen and J. Vifials, *Phys. Rev. E* **60**, 599 (1999).
5. H. W. Müller and W. Zimmermann, *Europhys. Lett.* **45**, 169 (1999).
6. S. Kumar, *Phys. of Fluids* **11**, 1970 (1999).

Investigation of size- and surfactant-induced effects on the structure of Cobalt nanoparticles by X-ray absorption spectroscopy

N. Palina¹, J. Hormes², H. Modrow¹

¹*Physikalisches Institut der Universität Bonn, Nussallee 12, D-53115 Bonn, Germany*

²*Center for Advanced Microstructures and Devices, 6980 Jefferson Hwy., Baton Rouge, LA 70806, USA*

In this contribution, we present Co K-edge XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) measurements, backed up by ab initio calculations on reference compounds and partly also by EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) analysis, on three different classes of Co nanoparticles. These have been synthesized using thermolysis of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and an aluminumorganic protection shell, a reverse micelle approach with CTAB surfactant and laser-ablation techniques into a carbon matrix, respectively. Within each class of material, the particle size has been varied systematically.

It turns out that the variation of the particle size goes along with changes in the geometric and electronic structure of the Co-core which is highly dependent on the exact nature of the matrix surrounding this cluster. For particles synthesized using laser ablation, one observes a size dependent phase transition, starting with e-cobalt for the smallest particles, which finally leads to hcp particles. In the case of the CTAB stabilized particles, we observe the formation of a core-shell structure with a constant shell thickness and increasing hcp Co core. The measurements at the the Co K-edge of the particles synthesized via the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ route reveal that both the variation in the length of the alkyl-chain and in the Co:Al ratio induce significant changes in the electronic and geometric properties of the Co particles. A more detailed analysis indicates that in order to explain the observed changes in the spectra not only a size dependent phase transitions, but also core-surfactant interactions/reactions need to be taken into consideration.

The detailed understanding obtained using these methods can then be applied to optimize the stability of the Co nanoparticles in air, and to understand and possibly even fine tune their electronic and magnetic properties.

Magnetic Nanoparticles for Hyperthermia of Tumour Cells

¹R. Hiergeist, ¹R. Hergt, ²I. Hilger, ³K. Landfester, ¹R. Müller, ⁴G. Glöckl, ⁴W. Weitschies, ²W.A. Kaiser

¹*Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V. Jena, Winzerlaer Str. 10, D-07745 Jena*

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

³*MPI für Kolloid- u. Grenzflächenforschung, Am Mühlenberg 1, D-14476 Golm*

⁴*Institut für Pharmazie der Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Friedrich-Ludwig-Jahn-Str. 17, D-17487 Greifswald*

The interest in hyperthermia as an oncologic therapy in addition to classical approaches, like chemotherapy, radiotherapy and surgery is steadily growing. Besides mild whole body treatments several types of local hyperthermia, mainly by means of radio waves, lasers or ultrasound heating have been investigated. The application of magnetic particles as internal heat sources in tumours was suggested already in the fifties of the last century [1]. Meanwhile the method was further developed by many investigators on several types of tumours using animals or cancerous cell cultures (for a review see [2, 3]). However, till now clinical applications are unknown, the main reason of which may be seen in the restricted specific loss power (SLP) of commonly used particle systems. In particular, the heating efficiency of available particles in hyperthermia cannot simply be risen by increasing the rf-magnetic field amplitude and field frequency since in this way inductive heating (i.e. due to eddy currents) of the healthy tissue would grow prohibitively high.

The predictability of temperature elevation in the tumour tissue and the spatial temperature distribution in the healthy tissue surrounding the tumour depends critically on the reproducibility of the specific heating power of the used magnetic particle type as well as on the precision of realisation of a predetermined spatial distribution of magnetic particles inside the tumour. The temperature increase in the tumour region enriched with magnetic particles is controlled by the two concurrent processes of heat generation in the particles and heat depletion into the neighbored tissue by heat conduction and blood flow. The latter contribution is of minor effect unless there are big vessels involved. In particular, in the case of breast cancer which we account as the favourable case for first clinical trials the poorly vascularised fat tissue shows negligible heat transport by convection. Important consequences regarding the heating power demand for defined temperature elevation in small tumours results from the fact that the peak temperature decreases quadratically with decreasing tumour radius. Calculations of the demand of specific heating power in dependence on tumour radius show that for common SLP values from literature rather high tissue concentration of ferrofluid are needed. An enhancement of the specific heating power would allow a reduction of the tissue load with magnetic material and would essentially facilitate the intratumoral particle application. In particular, more sophisticated ways of particle application, e.g. magnetic field gradient targeting [4] or coupling of magnetic nanoparticles via specific tumour binding antibodies [5] would become realistic. The demand for higher power density becomes even more critical if one tries to achieve a selfregulating limitation of the overtemperature by proper adjustment of the Curie temperature T_C which would be realisable with compositional changes of magnetic oxides. In this case, all types of magnetic losses decrease rapidly in approaching T_C making questionable at the moment that enough power for thermoablation may be generated. Despite of numerous empirical results on magnetic hyperthermia and thermoablation, there is no systematically understanding of the broad scattering of published data of the specific loss power a survey of which has recently been given [3].

In the present paper several types of magnetic nanoparticles having maghemite cores were investigated in order to understand the partly large differences in specific loss power. While those particles commonly used are prepared by conventional wet chemistry methods, first investigations with particles prepared by glass crystallisation [R.Müller et al., this conference] were performed. Partly, the size distribution of the investigated particles was varied by means of magnetic fractionation. Structural and magnetic properties were determined using TEM, XRD, AFM and magnetometry. Using ac-susceptometry, spectra of the complex susceptibility were measured in a frequency range of 20 Hz to 1 MHz. From the imaginary part of the susceptibility the specific loss power is calculated in dependence on frequency. The results are compared with calorimetric measurements performed in dependence on field amplitude up to 11 kA/m at 410 kHz. For the latter field parameters SLP values in the order of some hundred W/g were measured. The data are differing in dependence on the mean core diameter. For separating effects due to Néel and Brownian relaxation the measurements were also done on nanoparticles being immobilised in gelatine [6] or manitol. Néel relaxation leads to a rather broad susceptibility spectrum due to the extremely strong dependence of relaxation time on core diameter while Brown relaxation shows a clear loss peak the position of which depends on the mean hydrodynamic particle diameter. The results show that the elimination of Brown relaxation by immobilisation of nanoparticles, e.g. on cell membranes, may

result in considerable decrease of SLP which however may be avoided by proper choice of the ac-field parameters.

Magnetic nanoparticles with dextran coating were coupled to endothelial cells from mice (SVEC4-10) using the perjodate method. Particle sticking on cell membranes was detected by transmission electron microscopy and histology. A quantitative determination of the amount of immobilized magnetic nanoparticles was performed by atomic absorption spectrometry. The results show that an extensive particle immobilization on cells take place. The temperature increase during an exposure of cells to a magnetic field (frequency: 410 kHz, amplitude: 11 kA/m) for 5 min was measured and the specific heating power was estimated. The data demonstrate the possibility of nanoparticle coupling to cells and sufficient magnetic heat generation.

Acknowledgement

The present work was supported by the DFG under contracts No. HE 2878/9-2, HI 698/3-2 and WE 2555/4-1.

- [1] R.K. Gilchrist, R. Medal, W.D. Shorey, R.C. Hanselman, J.C. Parrot, and C.B. Taylor, *Annals of Surgery* 146 (1957) 596
- [2] R. Hergt, R. Hiergeist, I. Hilger, W.A. Kaiser, *Recent Res.Devel.Mat.Sci.*, 3 (2002) 723-742
- [3] W. Andrä, "Magnetic Hyperthermia" in "Magnetism in Medicine", Ed. W. Andrä and H. Nowak, Wiley Berlin 1998
- [4] C. Alexiou, W. Arnold, R.J. Klein, F.G. Parak, P. Hulin, C. Bergemann, W. Erhardt, W. Wagenpfeil, A.S. Lübke, *Cancer Res.*, 60 (2001) 6641
- [5] S. Sieben, C. Bergemann, A.S. Lübke, B. Brockmann, D. Rescheleit, *J. Magnetism Magnetic Mater.*, 225 (2001) 175
- [6] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter, W.A. Kaiser, *J. Magnetism Magnetic Mater.* 201 (1999) 420

Langevin-Gleichungen für die Drehung eines Magneteilchens

M. Raible und A. Engel

"Otto-von-Guericke-Universität" Magdeburg, FNW/IITP, PF 4120, D - 39016 Magdeburg

Wir stellen die Langevin-Gleichungen für die Rotation eines ferromagnetischen Teilchens unter dem Einfluß thermischen Rauschens und eines deterministischen Drehmoments auf. Die Gleichungen können sowohl in kartesischen als auch in Kugelkoordinaten formuliert werden und werden mit der Fokker-Planck-Gleichung verglichen. Wie die numerische Simulation der Langevin-Gleichung zeigt, kommt es durch den Einfluß thermischen Rauschens zu einem nichtverschwindenden mittleren Drehmoment auf das Teilchen bei einem oszillierenden Magnetfeld ohne rotierende Komponente.

Doppelte Rosensweig-Instabilität in einer Ferrofluid Sandwich-Struktur

D. Rannacher, A. Engel

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FNW/IITP, PSF 4120, D-39016 Magdeburg

Bisherige Untersuchungen an Ferrofluidschichten beschränkten sich auf die Dynamik einer Grenzschicht ([1],[2]). Wir betrachten ein *geschichtetes System*, bestehend aus drei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Das Ferrofluid ist dabei von zwei nicht magnetischen Fluiden eingeschlossen. Wird nun senkrecht zu den ebenen Grenzflächen ein Magnetfeld angelegt, so kommt es bei einer bestimmten kritischen Feldstärke zur Instabilität der Grenzflächen. Auf beiden bilden sich Muster gleicher Wellenlänge aus.

Wir untersuchen theoretisch das Zusammenspiel der Grenzflächen in Abhängigkeit verschiedener Parameter und das entstehende Muster. Ergebnisse für sehr dünne Schichten, sowie für Inselentstehung werden gezeigt.

[1] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, (Cambridge University Press, Cambridge, 1985)

[2] R. Friedrichs and A. Engel, *Phys. Rev. E* 64, 021406 (2001)

Mesoscopic patterns of magnetic nanoparticles: Theory and Experiment

J. Richardi, V. Germain, D. Ingert, and M. P. Pileni

Université P. et M. Curie, Paris 6, Laboratoire des Matériaux Mésoscopiques et Nanométriques,
BP. 52, 4, place Jussieu, 75005 Paris, France

Recent experiments show that cobalt nanocrystals can be organized in solid hexagonal and labyrinthine structures, when a magnetic field is applied during the evaporation of a ferrofluid [1] (Figure 1). These artificial structures of several hundreds of nanometers can be manipulated to achieve tailored materials for applications and for exploration of physical phenomena.

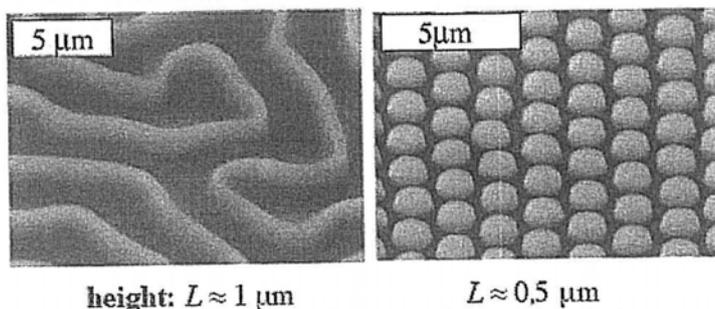


Figure 1

To obtain stable well-ordered structures, the nanoparticles must be deposited at very high field. However, the free energy approaches published in the literature are usually restricted to the description of pattern formation at low fields. Thus, we recently found that the usually applied approximation of a uniform demagnetization field [2] gives pattern sizes in disagreement with experimental data at high fields [3] (Figure 2). A non-uniform approach has been developed that correctly describes the experimental decrease of strip width in labyrinthine patterns on increasing the field [4].

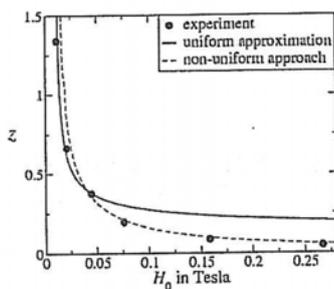


Figure 2

Another drawback of the theories proposed in the literature is the use of a linear relationship between the magnetization and the field, which breaks down at high fields. We develop a theory to describe ferrofluid patterns at high field, where a nonlinear relationship between field and magnetization is expected. The new theory enables us to find the parameters which control the size and form of the mesoscopic patterns experimentally observed by transmission electron microscopy.

[1] J. Legrand, A.T. N'Go, C. Petit, and M.P. Pileni, *Adv. Mater.* 18, 53 (2001).

[2] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Dover Publications, Mineola, 1997).

[3] J. Richardi, D. Ingert, and M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* 106, 1521 (2002).

[4] J. Richardi, D. Ingert, and M.P. Pileni, *Phys. Rev. E* 66, 046306 (2002).

Thermodiffusion effects in convection of ferrofluids in presence of magnetic field.

Andrey Ryskin, Harald Pleiner

Max-Planck-Institute for Polymer Research, D-55021 Mainz, Germany

Ferrofluids are the binary liquid mixtures where the solutal diffusivity is weak but the separation ratio is large. With a grain size of the magnetic particles being large on molecular length scales, the particle mobility is extremely small, allowing to disregard the concentration dynamics in most cases. However, this simplification does not hold for thermal convection: Due to the pronounced Soret effect of these materials in combination with a considerable solutal expansion, the resulting solutal buoyancy forces are dominant. Indeed, convective motion is found to set in at Rayleigh numbers well below the critical threshold for single-component liquids. A nonlinear analysis demonstrates that the amplitude quickly saturates in a state of stationary convective motion [1]. When the concentration dynamics is considered in the presence of the magnetic field the equations and boundary conditions change significantly. We derive the most general form of these equations from the basic thermodynamic principles and then reduce them to a form appropriate for ferrofluids. The representative solution of these equations show that the presence of the magnetic field significantly increases the influence of the concentration dynamics in thermal convection of ferrofluids.

[1] A. Ryskin, Hanns-Walter Mueller, H. Pleiner, *Phys. Rev. E*, 67, 2003, 046302

NMR Study on colloidal magnetic fluids

A. Terheiden, C. Mayer

Physikalische Chemie, Universität Duisburg-Essen, Standort Duisburg, 47057 Duisburg

The inhomogeneity of a dispersion of magnetic particles in a fluid medium is reflected by a corresponding inhomogeneity of the magnetic properties. If such a dispersion is brought into an external magnetic field, the magnetization of the individual particles leads to a complex superposition of the stray fields which results in a characteristic variation of the field strength with the spatial position (Figure 1). Nuclear Magnetic Resonance (NMR) on diluted spins (e.g. on ^{13}C nuclei in an organic solvent) in a fluid medium can be applied to monitor the stray field pattern. Since the resonant frequency of each individual spin is proportional to the local magnetic field, the spectrum resulting from the superposition of the individual resonance frequencies reflects the magnetic stray field pattern. The NMR signal is determined by several sample characteristics like particle concentration, particle magnetization, particle agglomeration and the shape of the sample container. Furthermore, the signal line shape is determined by the lateral mobility of the observed spins. In case of extremely slow lateral self diffusion of spins in the fluid medium ($D\tau \ll r^2$, with D being the self diffusion constant of the fluid medium, $\tau = 1/(\omega_{\max} - \omega_{\min})$ being the reciprocal span of resonance frequencies, and r being the average distance between magnetic particles), the resulting NMR line spectrum consequently reflects the distribution of field strengths in space (Figure 2). In case of increasing lateral self diffusion ($D\tau \approx r^2$), the NMR line spectrum will strongly depend on the diffusion constant D and will therefore reflect the motional properties of the continuous medium. A systematic fitting of simulated spectra to the observed ones offers the possibility to study diffusive processes as well as important structural features of the magnetic fluid.

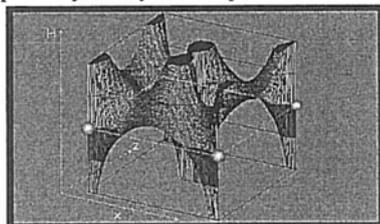


Figure 1: Calculated magnetic field pattern induced by five magnetic particles in a planar configuration in presence of an external magnetic field.

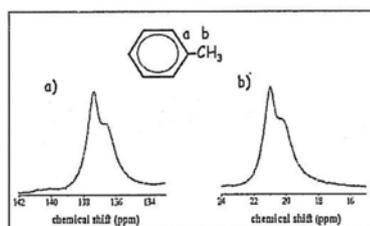


Figure 2: ^{13}C -NMR signals for two carbon nuclei a and b of toluene in presence of Fe_3O_4 nanoparticles and dissolved polystyrene. Both peaks present nearly identical line shapes which characterize the spatial distribution of the nanoparticles

A. Terheiden, M. Michaelsen, G. Dyker, C. Mayer, Nuclear magnetic resonance as a tool for the characterization of magnetic fluids, *Magneto hydrodynamics*, **2003**, *39*, 15-20.

C. Mayer, A. Terheiden, Numerical simulation of magnetic susceptibility effects in nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 2775-2782.

Viskoelastische Eigenschaften von Ferrofluiden

Steffen Thurm, Jörg Fleischer und Stefan Odenbach

ZARM, Universität Bremen, Am Fallturm, 28359 Bremen

In kommerziellen Ferrofluiden können scherratenabhängige Viskositäts erhöhungen von mehreren Größenordnungen gemessen werden. Mit der von Shliomis entwickelten Theorie zur Rotationsviskosität [1] in nicht wechselwirkenden Suspensionen können diese erheblichen Viskositäts erhöhungen nicht erklärt werden. Auch die experimentell gefundene Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit ist in dieser Theorie nicht vorhanden.

Bisherige Experimente weisen darauf hin, daß die im Ferrofluid vorliegende Partikelgrößenverteilung von zentraler Bedeutung für diese Viskositäts erhöhung ist. Unsere Arbeitshypothese ist die Bildung kettenförmiger Agglomerate zwischen größeren Partikeln, da nur diese aus energetischen Gründen ausreichende attraktive Wechselwirkungen besitzen [2,3]. Ferrofluide werden in unserem Modell als bidisperse Systeme betrachtet – eine kleine Konzentration großer Partikel und eine große Konzentration kleiner Partikel, suspendiert in einer newtonschen Trägerflüssigkeit. Während die kleinen Partikel nur zur Erhöhung der Grundviskosität der Trägerflüssigkeit beitragen, bilden die großen Partikel unter Einfluß von Magnetfeldern kettenförmige Strukturen. Die Abhängigkeit der Viskositäts erhöhung von der Schergeschwindigkeit kann durch das Zerbrechen der Ketten in Folge höherer mechanischer Belastung erklärt werden. Dieses Modell wurde von Zubarev [4] mathematisch formuliert und kann über zwei Parameter an die experimentellen Ergebnisse angepaßt werden. Diese Parameter sind einerseits die Konzentration, und andererseits der Durchmesser großer Partikel.

Die Arbeitshypothese von kettenförmigen Strukturen läßt aber auch das Auftreten viskoelastischer Effekte in Ferrofluiden erwarten. Erste Messungen bezüglich viskoelastischen Verhaltens wurden von Odenbach, Rylewicz und Rath [5] mit der Untersuchung des Weissenberg-Effekts durchgeführt.

In unserem Beitrag wird die Untersuchung viskoelastischer Eigenschaften mittels oszillatorischer rheologischer Messungen durchgeführt. Präsentiert werden Ergebnisse zur Phasenverschiebung, zum Imaginärteil der komplexen Viskosität und zum Speichermodul für verschiedene Ferrofluide, die sich unter anderem in ihren Wechselwirkungen, d.h. in dem Ausmaß magnetfeldbedingter Strukturbildung, unterscheiden. Zusätzlich wird am Beispiel eines Fluides ein Vergleich zum Maxwell-Modell gezeigt. Die experimentellen Daten werden schließlich noch mit theoretischen Berechnungen verglichen, die auf dem bereits erwähnten bidispersen Modell beruhen.

[1] Shliomis, M.I., *Zh. Eksp. Teir. Fiz.* 61 (1972) 2411-2418

[2] Odenbach, S., Störk, H., *JMMM* 183 (1998) 188

[3] Odenbach, S., *LNP m71* (2002)

[4] Zubarev A., Iskakova L., *Phys. Rev. E* 61 (2000)

[5] Odenbach S., Rylewicz T., Rath H., *Physics of Fluids* 11 (1999) 2901

Der magnetische Soret Effekt: Experimentelle Ergebnisse

Thomas Völker und Stefan Odenbach

ZARM, Universität Bremen, Am Fallturm, 28359 Bremen

Betrachtet man ein mehrkomponentiges Flüssigkeitssystem unter Einwirkung eines Temperaturgradienten, so stellt sich im Laufe der Zeit eine inhomogene Konzentrationsverteilung der Komponenten ein. Den treibenden Prozess dieser, durch den Temperaturgradienten bedingten Diffusion bezeichnet man als Soret-Effekt. Bei der Untersuchung dieses Effekts in Suspensionen können einerseits sehr große Entmischungen erzielt werden, andererseits ist die Entmischungszeit aufgrund des kleinen Diffusionskoeffizienten kolloidaler Partikel außerordentlich lang. In Ferrofluiden eröffnet sich in der Untersuchung des Soret-Effekts nicht nur die Möglichkeit diesen in einem Kolloid zu bestimmen, sondern zusätzlich die Chance einer magnetischen Veränderung des Entmischungsprozesses - die Bestimmung eines „magnetischen Soret Effekts“ [1]. Um trotz der langen Entmischungszeiten eine entsprechende Messung möglich zu machen bedient man sich üblicherweise einer sog. Thermodiffusionsmesszelle. Diese besteht aus einem dünnen, vertikalen Flüssigkeitsspalt, der zwei Reservoirs miteinander verbindet: Eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Begrenzungen des Flüssigkeitsspalts erzeugt einen Temperaturgradienten senkrecht zur Schwerebeschleunigung und zum Spalt. Dieser treibt eine großräumige thermische Konvektionsströmung an. Durch den Temperaturgradienten tritt neben der Konvektion der genannte Diffusionsprozess auf, bei dem die Partikel entgegengesetzt zur Richtung des Temperaturgradienten wandern. In Zusammenwirken mit der Konvektion führt der Soret Effekt zu einer Separation der magnetischen Flüssigkeit, bei der sich eine Fraktion mit hohem Anteil an magnetischen Partikeln im unteren Reservoir bildet, während die Flüssigkeit im oberen Reservoir eine Verarmung an magnetischen Partikeln erfährt. Das Maß für die Stärke dieser Entmischung ist der Soret-Koeffizient, der für magnetische Flüssigkeiten mit dieser Anordnung zu $S_T = 0,15 \text{ K}^{-1}$ bestimmt wurde [2]. Wird nun zusätzlich ein homogenes äußeres Magnetfeld angelegt, kann der durch die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung entstehende innere Feldgradient eine Veränderung der thermischen Grundströmung bewirken. Dadurch werden die experimentellen Ergebnisse speziell bei hohen Feldstärken ($H > 60 \text{ kA/m}$) beeinflusst.

Um dies zu umgehen, wurde eine neue Versuchsanordnung entwickelt. Diese besteht aus einem vertikalen Flüssigkeitszylinder, der von unten gekühlt und von oben beheizt werden kann. Durch die Einbringung von Metallfiltern erreicht man auch beim Anlegen magnetischer Felder eine konvektionsfreie Zone, in der sich die Partikel nur durch den Diffusionsprozess getrieben, bewegen können. In dieser Präsentation werden wir dieses Experiment vorstellen und die Ergebnisse zum magnetischen Soret-Effekt diskutieren.

In einer weiteren Präsentation werden die theoretischen Hintergründe zu dieser neuen Problemstellung betrachtet [3].

[1] Blums, E.: Thermomagnetoforesis of particles in magnetic suspensions, MHD 15 1, 1979.

[2] Völker, T.: Thermodiffusion in Ferrofluiden: Der Soret-Effekt und seine Beeinflussung durch magnetische Felder, VDI-Verlag, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 761, Düsseldorf 2002.

[3] Lange, A.: Der magnetische Soret-Effekt: Theoretische Analyse in diesem Band.

Equilibrium Properties of Polydisperse Ferrofluids: A Molecular Dynamics Study

Z. W. Wang and C. Holm

Max-Planck-Institut fuer Polymerforschung, Ackermannweg 10, D-55128 Mainz, Germany

The influence of the polydispersity of the particle size on the physical properties of ferrofluids has attracted many interests in recent years [1-3]. In this work, the polydisperse ferrofluid system is investigated by a bidisperse model which consists of small particles of magnetic core diameter of 10nm and large particles of diameter 16nm. We use the molecular dynamics simulations to study the structure and magnetization properties of the system at different ratio of the volume fraction of the large and small particles. In the first case, the total volume fraction of the system is fixed to $\phi=0.07$, and the volume fraction of the large particles is varied from $\phi_L=0$ to 0.07, such that we go from the monodisperse small particle system through the bidisperse cases, and finally to the monodisperse large particle system. The initial susceptibility χ and magnetization curves [Fig. 1a] of the system show a strong dependence on the value of ϕ_L . With the increase of ϕ_L , the magnetization M of the system has a much faster increment at weak field, and thus leading to a larger χ . The simulation results show a good agreement with the theoretical predictions up to $\phi_L=0.02$. But significant discrepancy occurs at larger values of ϕ_L . The cluster analysis indicates that this is due to the aggregation of the large particles in the system [Fig. 1b]. The average length $\langle n_L \rangle$ of the clusters formed by the large particles increases with ϕ_L , resulting in the enhancement of the magnetization of the system. In the second case, we fixed the volume fraction of the large particles to $\phi_L=0.05$, and then add more and more small particles (by changing ϕ_S) in order to study how the presence of small particles affect the chain formation of the large particles. It is found that when ϕ_S is increased from 0 to 0.05, the average chain length $\langle n_L \rangle$ decreases. A topological analysis of the structure reveals that the majority of the small particles remain nonaggregated. Only a small number of them are attracted to the ends of the chains formed by larger particles. These results are consistent with the theoretical predictions in Ref. [2]. The attachment of the small particles at the ends may prevent further aggregation of the shorter clusters into longer chains, because the chains with small particles inside are relatively unstable. On the other hand, the addition of small particles will increase the effective magnetic permeability of the background for the large particles, and thus weaken the effective dipole-dipole interaction between them. This can also affect the chain formation of the larger particles.

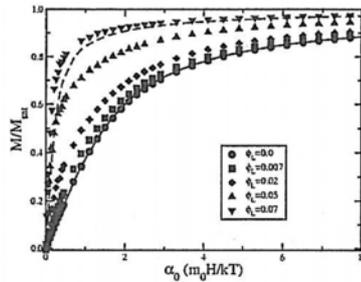


Fig. 1a

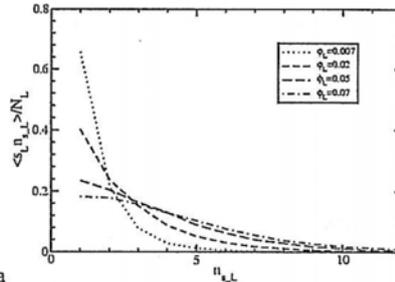


Fig. 1b

Fig.1 (a) Magnetization curves in case of fixed total volume fraction $\phi=0.07$. The theoretical curves are obtained for the monodisperse systems of small (solid) and large (dashed) particles, respectively. (b) Fraction of large particles which are in the formation of the n-mer clusters at zero-field in the cases studied in (a).

[1] A. Y. Zubarev, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **120**, 80 (2001).
 [2] S. Kantorovich and A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 244 (2002).
 [3] S. Odenbach, *Magnetoviscous Effects in Ferrofluids*, (Springer, Berlin, Heidelberg, 2002).

Field-induced pseudo-crystalline ordering in Co-Ferrofluids fields

A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel

Hahn-Meitner-Institut Berlin, Department SF3, Glienickerstrasse 100, D 14109 Berlin, Germany

We report on a comprehensive study of the microstructure of magnetic liquids by Small Angle Neutron Scattering (SANS) including polarised neutrons (SANS POL). In very diluted samples of surfactant stabilised Cobalt ferrofluids, size, composition and magnetisation of core and shell have been evaluated precisely [1,2]. In concentrated samples up to 6 vol. % Co the combination of SANS with the magnetic contrast variation of SANS POL allowed the magnetic and nuclear form-factors to be reliably separated from the structure factors. Above 1 vol.% Co inter-particle interactions are induced by an applied external magnetic field that gives rise to pseudo-crystalline ordering of Cobalt core-shell particles. The nano-particles were found to be arranged in two types of equivalent textures present simultaneously. The variation of the structural parameters and of the moment alignments have been studied as a function of concentration, temperatures and magnetic field [3]. Beside such preferential orientation of locally ordered regions segments of uncorrelated chains of particles with parallel moments are aligned along the magnetic field and frozen-in when the carrier liquid is solidified. The field induced pseudo-crystalline particle arrangement, observed for the first time experimentally in colloidal magnetic liquids confirms predictions from molecular dynamics and Monte-Carlo simulations.

[1] A. Wiedenmann, Lecture Notes in Physics Springer Verlag (2002) S. 33-61

[2] A. Wiedenmann, *Physica B*297(2001)226-233

[3] A. Wiedenmann, M. Kammel, A. Hoell, submitted *Phys. Rev E*(2003)

Lokale Chemotherapie mit magnetischen Nanopartikeln: Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ferrofluid-Distribution

Ch. Alexiou¹, R. Jurgons¹, R. Schmid¹, M. Kremer², Ch. Bergemann³, F. G. Parak⁴

¹Klinik und Poliklinik für Hals-Nasen-Ohren-Kranke der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; ²Institut für Pathologie, Klinikum rechts der Isar, TU-München; ³Chemicell GmbH, Berlin; ⁴Physik-Department E17 der TU-München;

Magnetisches Drug Targeting ist eine Form der lokalen Chemotherapie, bei der Chemotherapeutika-gekoppelte Ferrofluide intraarteriell in das zuführende Tumorgefäß appliziert werden. Mit einem externen Magnetfeld (1,7 Tesla) werden die magnetischen Nanopartikel und das daran gebundene Mitoxantron im Tumoreal gehalten. Das Chemotherapeutikum kann so in hoher Dosis lokal konzentriert werden und ohne eine systemische Schädigung des Gesamtorganismus wirken. Am VX2-Tumormodell des Kaninchens konnten mit dieser Methode Totalremissionen mit 20% bzw. 50% der systemischen Chemotherapiedosis ohne ein Auftreten von Nebenwirkungen erzielt werden (Alexiou et al. 2000).

Die Untersuchung zur Verteilung der magnetischen Nanopartikel auf zellulärer Ebene erfolgte mittels Licht- und Elektronenmikroskopie. Die zur Histologie verwendeten Gewebeprobe wurden unmittelbar nach dem Magnetischen Drug Targeting entnommen nach H.E.- sowie Berlinerblau-Färbung lichtmikroskopisch und zusätzlich elektronenmikroskopisch untersucht. Durch in vitro Versuche an HeLa-Zellen wurde der Aufnahmemechanismus der eisenhaltigen Nanopartikel in die Zelle dokumentiert. Die Zellen wurden hierfür bei 4°C (bei dieser Temperatur wird die Endozytosefähigkeit der Zellen blockiert) inkubiert und einem Magnetfeld ausgesetzt.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen konnten eine Verteilung der Ferrofluide im gesamten Tumoreal und dem umgebenden Binde- sowie Muskelgewebe zeigen. Vor allem in den gefäßreichen Bindegewebssepten, welche den Tumor durchziehen, sind die Substanzen intravasal deutlich erkennbar, in der H.E.-Färbung braun und mittels der speziellen Eisenfärbung (Berliner Blau) blau gefärbt. In elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach Magnetischem Drug Targeting befinden sich die Nanopartikel intrazellulär hauptsächlich im Randbereich der Zellen und sind zum Teil in Zellvakuolen eingeschlossen. Die HeLa-Zellen zeigten bei Raumtemperatur und externer Magnetfeldeinwirkung eine intrazelluläre Aufnahme der Nanopartikel, bei 4°C jedoch nicht. Deshalb erfolgt die Aufnahme in diesem Fall wohl durch Endozytose.

Die histologisch nachgewiesene Verteilung in der gesamten Tumoregion und die intrazelluläre Aufnahme in Tumorzellen sind ein wichtiger Faktor für die Wirksamkeit des Magnetischen Drug Targeting in der lokoregionären Tumorthherapie.

DFG SPP 1104 (AL552/2-1)

Ch. Alexiou et al. Locoregional Cancer Treatment with Magnetic Drug Targeting, *Cancer Research* 60, 6641-6648, 2000

Modulation der Wechselwirkung von magnetischen Nanopartikeln mit humanen Zellen durch Blutplasma

M. Schwalbe, C. Jörke, A. Kautz, K. Wagner, K. Pachmann, N. Buske, M. Schnabelrauch, K. Höffken, J. H. Clement

Klinik für Innere Medizin II der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Erlanger Allee 101, D-07740 Jena; INNOVENT e.V., Prüssingstr. 27B, 07745 Jena

Einleitung:

Die Markierung von lebenden Zellen mit magnetischen Nanopartikeln kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. So können Interaktionen über Moleküle wie Antikörper, die gegen Oberflächenmoleküle gerichtet sind, vermittelt werden. Aber magnetische Nanopartikel, die mit Kohlenhydrathüllen umgeben sind, sind auch in der Lage, mehr oder weniger unspezifisch mit Zellen wechselzuwirken. Dabei spielen Zelleigenschaften eine wichtige Rolle. Wir untersuchten, inwieweit das humane Blutplasma die Beladung von Zellen mit magnetischen Nanopartikeln beeinflusst.

Material und Methoden:

Die Tumorzelllinien MCF-7 (Brustkrebs) und K-562 (Chronisch-Myeloische Leukämie - CML), sowie humane Leukozyten wurden für die Untersuchungen eingesetzt. Diese Zellen wurden als homogene Zellpopulationen oder als Gemische zwischen Tumorzelllinien und Leukozyten mit Carboxymethyl-Dextran umhüllten magnetischen Nanopartikeln (Eisenoxid) für unterschiedliche Zeiten inkubiert. Dies erfolgte in Gegenwart von 0 - 5% humanem Plasma in PBS mit 2mmol EDTA (PE). Die inkubierten Zellpopulationen wurden über einen SuperMACS (Miltenyi-Biotech) aufgetrennt und das Eluat, sowie die zurückgehaltene Zellfraktion durch Zellzählung und Durchflusszytometrie analysiert.

Ergebnisse:

Die Inkubation der Zellen mit den magnetischen Nanopartikeln ohne Zugabe von humanem Blutplasma führt zu einer unterschiedlichen Zahl an markierten Zellen in Abhängigkeit von der Zeit (12 Minuten: MCF-7: 82%; K-562: 74%; Leukozyten: 49%). Dabei zeigten die Tumorzelllinien eine schnellere Aufnahmekinetik als die humanen Leukozyten. Durch sukzessive Erhöhung des Plasmaanteils wurde die Aufnahme der Nanopartikel durch die Leukozyten auf unter 20% gedrückt, während der Anteil an markierten Tumorzellen etwa 70% betrug. Nicht nur das Plasma des Spenders rief diesen Effekt bei den Leukozyten hervor, sondern auch fremdes Blutplasma. Bei der Mischung der Tumorzellen mit den Leukozyten wurde beobachtet, dass die Interaktion der Nanopartikel mit den Zellen durch die Gegenwart von Plasma beeinflusst wurde. Bereits nach 4-minütiger Inkubationszeit und in Gegenwart von 1% Plasma betrug die Tumorzellausbeute 93%, der Leukozytenverlust dagegen nur 8%. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine bereits stattfindende Interaktion der magnetischen Nanopartikel mit Leukozyten durch Zugabe von Plasma abgestoppt werden konnte.

Schlussfolgerung:

Wir konnten zeigen, dass die effiziente Abtrennung von Tumorzellen aus einem Tumorzell-Leukozyten-Gemisch mit Hilfe von Carboxymethyl-Dextran umhüllten magnetischen Nanopartikeln durch Zugabe von 0,5-5% humanem Plasma deutlich gesteigert werden kann.

Einfluss der Immobilisierung von MNP auf deren Wärmeleistung

¹G. Glöckl, ²R. Hergt, ²R. Hiergeist, ¹W. Weitschies

¹*Institut für Pharmazie, Universität Greifswald, Jahnstr. 17, 17487 Greifswald*

²*Institut für Physikalische Hochtechnologie e.V. Jena, Winzerlaer Str. 10, 07745 Jena*

Die Hyperthermie mittels magnetischer Nanopartikel ist seit einiger Zeit Ziel intensiver biomedizinischer Forschung. Dabei wird die Wechselwirkung von Nanopartikeln mit elektromagnetischen Wechselfeldern ausgenutzt. Für die Wärmeentwicklung werden unterschiedliche Ursachen diskutiert.

In präklinischen Studien werden i.d.R. reine Ferrofluide genutzt, die in flüssiger Phase die Zielstrukturen "umspülen". Ziel unserer Untersuchungen ist es, herauszufinden, ob eine Immobilisierung der Partikel und dadurch eine Veränderung des Relaxationsmechanismus zu einer Erhöhung der Wärmeleistung führen kann.

Versuchsaufbau: Ein sinusförmiges elektromagnetisches Wechselfeld wird im Luftspalt ($d=10\text{mm}$) eines Ferritkerns erzeugt, Verlustenergie wird von einem Leistungsverstärker (250W) in einen Resonanzschwingkreis eingespeist. Durch Abstimmung dieses Schwingkreises ist eine stufenlose Variation der Frequenz im Bereich von 50-500kHz möglich, dabei werden Feldamplituden von bis zu $8\text{mT}@500\text{kHz}$ erzeugt. In den Luftspalt wird ein Probengefäß (max. $300\mu\text{l}$) eingebracht, die Temperatur der Probe wird kontaktlos mit einem Pyrometer gemessen.

Ergebnisse: Erste Untersuchungen beschäftigen sich mit der konzentrationsabhängigen Wärmeentwicklung eines Ferrofluids auf Maghemit-Basis (DDM 128N/1030) bei 100 und 500 kHz und der Wärmeentwicklung dieses Ferrofluids nach dessen Immobilisierung (Lyophilisation). Bereits nach wenigen Minuten befinden sich die Proben in einem thermischen Gleichgewicht zwischen Wärmeproduktion und Abstrahlung. Erwartungsgemäß nimmt mit der Konzentration des Ferrofluids das Ausmaß der Temperaturerhöhung zu. Lyophilisierte Proben erreichen schneller ein höheres Temperaturniveau.

Danksagung: Diese Arbeit wurde im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms 1104 gefördert (WE 2555/4-1).

Magnetic Fluid Hyperthermia (MFH)

A. Jordan, R. Scholz, N. Waldöfner, U. Gneveckow, P. Wust

Center of Biomedical Nanotechnology (CBN)/University Clinic Charité and MagForce Applications GmbH, both @ Spandauer Damm 130, Bldg. 30/32, 14050 Berlin, Germany, Email: andreas.jordan@charite.de

Magnetic Fluid Hyperthermia, which can be controlled particularly well, involves the local deposition of tumor cell specific iron oxide nanoparticles and an external AC magnetic field applicator system. The method falls under the regional thermotherapy category as regions of the body can be selected freely to be heated even for tumors that are positioned deeper inside. Only the nanoferrite particles are easily applied interstitially for minimal invasive application. MFH is based on a defined transfer of power onto magnetic nanoparticles in an alternate magnetic field that is determined by the type of particles, frequency and magnetic field strength and which results in local generation of heat. Depending on the equilibrium temperature set in the tumor tissue, this heat will either destroy the tumor cells directly (thermoablation) or result in a synergic reinforcement of radiation efficacy (hyperthermia).

Jordan et al., *Int. J. Hyperthermia* 13 (6), 587-605, 1997

Jordan et al. *JMMM* 225, 118-126, 2001

Jordan et al. Kongressband Deutsche Ges. f. Chirurgie, 821-828, 2002

Magnetische Nanopartikel, Zellen, hyperthermische Behandlung

A. Kiefer, G. Glöckl, W. Weitschies

Institut für Pharmazie Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

Einleitung:

Magnetische Nanopartikel können zur Zellseparation genutzt werden. Eine Möglichkeit ist die Konjugierung dieser Partikel mit Antikörpern, eine andere die unspezifische Markierung der Zellen mit den Partikeln. Bei der Herstellung konjugierter Nanopartikel bleiben einige der Partikel frei von Antikörpern und tragen zu einer unspezifischen Markierung der zu separierenden Zellen bei.

Ziel dieser Arbeit ist es, das Ausmaß der unspezifischen Markierung bei einigen Zelllinien festzustellen, eine Trennung von markierten und unmarkierten Zellen zu erreichen, und die positiv markierten Zellen einem elektromagnetischen Wechselfeld auszusetzen.

Weiterhin soll festgestellt werden ob hyperthermische Behandlung einen Einfluß auf die Zellvitalität ausübt.

Methoden:

Carboxydextran umhüllte Nanopartikel (Fe₂O₃; DDM 128N Meito Sangyo Japan) werden für die Markierung benutzt. Die positiv markierten Zellen werden mittels einer Magnetsäule (Miltenyi MACS) separiert und mit Graphitrohr-Atomabsorptionsspektroskopie auf ihren Eisengehalt untersucht. Dabei dient ein elektrisch beheiztes Graphitrohr zur Erzeugung einer Atomwolke welche mit der Strahlung eines Linienstrahlers in Resonanz tritt. Die Resonanzabsorption wird gemessen, und mit der von Standardlösungen verglichen. Die Eisengehalte werden mit denen von nativen und negativ markierten Zellen verglichen. Positivfraktionen mit hohen Eisengehalten werden in ein elektromagnetisches Wechselfeld (500Hz; 7mTesla) gebracht, mit einem Test wird die Vitalität der Zellen mit der von Blindproben verglichen. Dazu wird ein gelbes Tetrazoliumsalz zu den Zellen gegeben, welches von vitalen Zellen in das rote Formazan umgesetzt wird.

Ergebnis:

Die Trennung gelingt, native, negativ- und positiv-markierte Zellen unterscheiden sich um Größen in ihren Eisengehalten. Erste Ergebnisse zur hyperthermischen Behandlung werden vorgestellt.

Superparamagnetische Eisenoxidpartikel als Kontrastmittel für die MR Diagnostik

Rüdiger Lawaczeck¹, Michael Menzel², Hubertus Pietsch¹

¹Schering AG, Forschungslaboratorien Berlin, Müllerstr. 178, 13342 Berlin

²Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM), Richard-Willstätter-Straße

Das Ziel ist, einen Überblick über Herstellung und Anwendung superparamagnetischer Eisenoxidpartikel in der MR Diagnostik zu geben. Der Schwerpunkt soll auf zugelassenen oder klinisch fortgeschrittenen Substanzen und deren Indikationen gelegt werden.

Ausgehend von der physikalischen Betrachtung superparamagnetischer Eisenoxidpartikel anhand von Mößbauerspektren wird auf die Herstellung der magnetische Eisenoxidpartikel eingegangen. Die zur Anwendung kommenden Partikel bestehen aus einem Eisenoxidkern mit Durchmessern im Bereich weniger Nanometer. Zumeist handelt es sich dabei um Fe_3O_4 oder $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanokristalle. Eine Hülle um diesen Kern sorgt für die biologische Verträglichkeit und verhindert ein Aggregieren oder Sedimentieren der Partikel in wässriger Lösung. Unterschiedliche Hüllsubstanzen, z.B. Dextrane von 2 bis 10 kDa, kommen zum Einsatz. Der hydrodynamische Durchmesser, gemessen mit dynamischer Lichtstreuung, liegt je nach Herstellung zwischen 20 bis ≥ 60 nm.

Physikalisch maßgeblich für die Bildgebung sind die magnetischen Eigenschaften, ausgedrückt durch die Relaxivitäten R_1 und R_2 . Die Relaxivitäten spiegeln den molaren Einfluss der Partikel auf die Wasserrelaxationsraten wider. Typische Werte sind je nach Größe: $20 \text{ l mmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ für R_1 und zwischen 40 bis $>150 \text{ l mmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ für R_2 .

Die Größe der Partikel ist nicht nur für die physikalischen sondern auch für die biologischen Eigenschaften der entscheidende Parameter. Während die großen Partikel (z.B. > 50 nm) nach der i.v. Applikation schnell von dem monozytären phagozytierenden System (MPS) in Leber und Milz aufgenommen werden, zeigen die kleineren Partikel (< 30 nm) eine verlängerte Verweildauer im Blut. Damit sind die großen Partikel geeignet zur Darstellung von Leber und Milz. Metastasen und Tumore verfügen im Vergleich zum gesunden Lebergewebe nicht über ein intaktes MPS System, so dass dort die Partikel nicht aufgenommen werden. Die Aufnahme der magnetischen Eisenoxidpartikel in der Leber führt zu einer Reduzierung der Signalintensität während die Signalintensität des Tumors unbeeinflusst bleibt, so dass der Kontrast zwischen Leber und Tumor verstärkt wird. Die verlängerte Bluthalbwertszeit der kleineren Partikel dient zur Darstellung der Blutgefäße in der Kontrastmittel-unterstützten MR Angiographie, der Darstellung arteriosklerotischer Plaques und zur MR Lymphographie. Die Rezeptorspezifität kann durch Kopplung von Liganden an die Hüllsubstanzen erhöht werden. Neuerdings wird auch das Markieren von Stammzellen zur direkten Beobachtung der Zellmigration im MR Tomographen während der Stammzelltherapie diskutiert.

In-vitro-Experimente zum Magnetischen Targeting

S. Nagel, W. Weitschies

Institut für Pharmazie, Universität Greifswald, Jahnstraße 17, 17487 Greifswald

Beim Magnetischen Drug Targeting werden wirkstoffbeladene magnetisierte Partikel intraarteriell oder intravenös appliziert. Passieren diese mit der Blutströmung den geplanten Zielort, sollen sie von einem äußeren Magnetfeld dort gehalten werden und den Wirkstoff freisetzen. Voraussetzung dafür sind starke magnetische Kräfte, die in der Lage sind, die Partikel aus der Kreislaufzirkulation herauszuführen.

Wir untersuchen das Verhalten unbeladener magnetischer Mikropartikel in einem Strömungsmodell. Dazu wird eine wässrige Suspension der Partikel durch ein geradliniges Schlauchstück geführt. Ein zylindrischer Stabmagnet erzeugt ein äußeres Magnetfeld. Der in der Nähe des Magneten festgehaltene Partikelanteil wird in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern (Strömungsgeschwindigkeit, Abstand zwischen Schlauch und Magnet) bestimmt. Die unter definierten geometrischen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse lassen sich mit Berechnungen zur Reichweite magnetischer Kräfte vergleichen.

Es werden Dynabeads der Firma Dymal (Polystyrenkerne mit dispergiertem magnetischen Material, Durchmesser 2.8 μm , Eisengehalt ca. 12%, Streptavidinhülle) verwendet. Der Stabmagnet (Durchmesser 2 cm, Länge 4 cm) erzeugt in seiner unmittelbaren Nähe Feldstärken von 500 mT. Der Innendurchmesser des Schlauchs beträgt 2 mm. Die gewählten Strömungsgeschwindigkeiten (4 – 65 mm/s) sollen den Verhältnissen der Blutzirkulation im Bereich der kleinen Kapillaren bis hin zu den Arteriolen entsprechen.

Für kleine Strömungsgeschwindigkeiten (4 mm/s) und in unmittelbarer Nähe zum Magneten werden nahezu alle Mikropartikel in der Strömung gehalten. Mit Zunahme der Strömung sinkt der gehaltene Partikelanteil und erreicht bei 65 mm/s etwa 10%. Eine geringe Reichweite der magnetischen Kräfte zeigt sich bei einer Vergrößerung des Abstandes Schlauch – Magnet. Bei einer Entfernung von 2 cm vom Magnet werden auch bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten nur noch etwa 10% der Partikel gehalten.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen unter Einbeziehung der magnetischen und hydrodynamischen Kräfte auf die Mikropartikel stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Die geringe Anreicherung von magnetischen Mikropartikeln bei größeren Abständen zwischen Stabmagnet und Schlauch ist demnach im wesentlichen auf den starken Abfall der Feldgradienten zurückzuführen.

Mikrostruktur und rheologische Eigenschaften von Ferrofluiden

L. Pop¹, St. Odenbach¹, A. Wiedenmann², A. Hoell²

¹ZARM, Universität Bremen, Am Fallturm 28359 Bremen

²Hahn-Meitner-Institut Berlin, Glienicker Str. 100, 14109 Berlin

Einer der interessantesten Effekte auf dem Gebiet der Ferrofluidforschung ist die Beeinflussung der Viskosität der Flüssigkeiten durch magnetische Felder. Dieser magnetoviskose Effekt wurde in den letzten Jahren für verschiedene Ferrofluide experimentell untersucht [1]. Dabei hat es sich gezeigt, dass die experimentell gefundenen Viskositäts erhöhungen deutlich die theoretisch vorhergesagten übertreffen können.

Während die klassische Theorie der Rotationsviskosität [2] nur von der Behinderung der freien Rotation der magnetischen Partikel in einer Scherströmung durch magnetische Felder ausgeht, sind die in konzentrierten Suspensionen beobachteten Effekte nur durch die Bildung großräumiger Strukturen magnetischer Partikel erklärbar [3]. Entsprechende Modelle liefern eine recht gute qualitative Beschreibung des extremen, feldbedingten Anstiegs der Viskosität bei kleinen Scherraten sowie der beobachteten Scherratenabhängigkeit der magnetoviskosen Effekte. Allerdings basieren die Modelle auf zahlreichen Annahmen über die Mikrostruktur der magnetischen Flüssigkeiten, die experimentell nicht gesichert sind.

Wir haben daher ein Rheometer entwickelt, mit dessen Hilfe die Mikrostruktur des gescherten Fluids unter Feldeinfluss mittels Neutronen-Kleinwinkelstreuung untersucht werden kann. Gleichzeitig kann dieses Rheometer unter denselben experimentellen Bedingungen die rheologischen Eigenschaften der Ferrofluide untersuchen, um eine Verbindung zwischen den makroskopischen Eigenschaften der Fluide und ihrer mikroskopischen Erklärung zu schaffen.

Kernstück des Rheometers ist eine Kegel-Platte-Meßzelle, die in den Dimensionen jener des bereits bekannten Ferrofluid-Rheometers entspricht. Die Weiterentwicklung der Rheometerkonfiguration ermöglicht nun Magnetfeldstärken von bis zu 180 kA/m und Scherratenbereiche von bis zu 450 s⁻¹.

Am HMI in Berlin haben wir drei Ferrofluide untersucht. Diese Fluide unterscheiden sich hinsichtlich der Stärke des magnetoviskosen Effektes. Dabei haben wir in Abhängigkeit von Magnetfeldstärke und Scherrate eine Veränderung der Streuintensität beobachtet. Die Veränderung der Streuintensität ist ein Maß für die Strukturbildung im Ferrofluid. Während die Flüssigkeit mit großem magnetoviskosem Effekt eine starke Variation der Streuintensität mit Feld und Scherrate zeigt, ist dies bei dem Fluid mit geringem magnetoviskosen Effekt nur wenig ausgeprägt.

Durch die Erweiterung derartiger Untersuchungen auf eine größere Anzahl von Ferrofluiden sollen umfangreiche neue Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen den rheologischen Eigenschaften der Fluide und ihrer Mikrostruktur möglich werden.

[1] Ambacher, O., Odenbach, S., Stierstadt, K.; *Rotational viscosity in ferrofluids*, Z. Phys. B- Condensed Matter, **86** (1992).

[2] Shliomis, M. I.; *Effective viscosity of magnetic suspensions*; Zh. Eksp. Teor. Fiz. **61** (1972).

[3] Odenbach, S.: *Magnetoviscous effects in ferrofluids*, LNPm71, Springer Verlag, Berlin (2002).

Herstellung und Untersuchungen zur Zellaufnahme von Oligonukleotid-funktionalisierten magnetischen Nanopartikeln

K. Wagner¹, A. Kautz¹, M. Röder¹, M. Schwalbe², C. Jörke², K. Pachmann², J. H. Clement², M. Schnabelrauch¹

¹INNOVENT Technologieentwicklung e.V., Prüssingstraße 27B, 07745 Jena

²Klinik für Innere Medizin II der Friedrich-Schiller-Universität Jena, Erlanger Allee 101, 07740 Jena

Magnetische Separationstechniken werden seit langem in der Medizin genutzt und eröffnen in jüngster Zeit mit der Entwicklung neuartiger, nanopartikulärer magnetischer Materialien weitreichende Perspektiven für die Erschließung neuer Therapieansätze [1, 2].

Beschriebene magnetische Nanopartikel bestehen sehr oft aus einem magnetischen Eisenoxid-Kern und einer biokompatiblen Hülle, die einerseits der Stabilisierung dieser Magnetfluide dient, andererseits aber auch entsprechend ihrer Struktur und Funktionalität zur Immobilisierung von biologisch aktiven Molekülen (z. B. DNA, Proteine, Zelladhäsionsmoleküle) für targetspezifische Zell-Partikel-Wechselwirkungen genutzt werden kann. Während die in bekannten diagnostischen Verfahren zumeist eingesetzten „Microbeads“ auf Grund ihrer Teilchengröße von bis zu 5 µm nur spezifische Wechselwirkungen an der Zelloberfläche eingehen können, bieten entsprechende Nanosphären den Vorteil, in Zellen eindringen und intrazellulär agieren zu können [3, 4].

Unter diesem Aspekt haben wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der Herstellung biokompatibler magnetischer Nanopartikel beschäftigt und die Immobilisierung von definierten DNA-Fragmenten als Modellstrukturen für spezifische Tumormarker sowie die Aufnahme der in dieser Weise funktionalisierten Partikel durch ausgewählte Zelllinien untersucht.

Es wurden magnetische Nanopartikel, die einen Eisenoxid-Kern (Magnetit und Maghemit) besitzen und mit einer Hülle aus Carboxymethyl-Dextran (CM-Dextran) versehen sind, durch konventionelle Fällungsreaktion hergestellt. Das als Hüllpolymer eingesetzte CM-Dextran wurde in einem optimierten Verfahren durch Carboxymethylierung von Dextran mit Monochloressigsäure in Alkohol/Natronlauge-Gemischen synthetisiert, wobei durch Variation der Reaktionsbedingungen CM-Dextrane mit einstellbaren durchschnittlichen Substitutionsgraden im Bereich von 0.5-1.7 zugänglich sind.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Polymer-umhüllten Nanopartikel, bestimmt über die Photonen-Korrelations-Spektroskopie, liegt zwischen 160 und 200 nm.

In einem nachfolgenden Schritt wurden DNA-Fragmente unterschiedlicher Länge an die Partikel immobilisiert. Für die Untersuchungen zur Zellaufnahme wurde ein fluoreszenzmarkiertes Oligonukleotid verwendet. Die Ankopplung der Amino-funktionalisierten Oligonukleotide an die Carboxylgruppen des CM-Dextrans erfolgte unter Zuhilfenahme eines wasserlöslichen Carbodiimids als Kopplungsagens.

Die Zellaufnahmeexperimente wurden an den Tumorzelllinien MCF-7 (Brustkrebs) und K562 (Chronisch-Myeloische Leukämie - CML) durchgeführt, wobei die Aufnahme von Partikeln in das Zellinnere mit Hilfe der Transmissionselektronen-Mikroskopie und der Laserscanning-Mikroskopie untersucht wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen bestätigen zum einen die gute Zellverträglichkeit der funktionalisierten Partikel und zum anderen eine Aufnahme der Partikel in das Zellinnere, wo sie im Zytoplasma zu finden sind.

Die durchgeführten Untersuchungen bilden die Grundlage zur weiteren Entwicklung und Optimierung von targetspezifisch-funktionalisierten, zellgängigen magnetischen Partikeln und zur Untersuchung von Einsatzmöglichkeiten dieser Materialien im klinischen Bereich, beispielsweise zum Nachweis und zur Charakterisierung maligner Zellen.

[1] *Magnetism in Medicine: a handbook*, W. Andrä, H. Nowak (eds.) Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, Berlin, 1998

[2] C. Grüttner, J. Teller, W. Schütt, F. Westphal, C. Schümichen, B.-R. Paulke: Preparation and characterization of magnetic nanospheres for in vivo application. in *Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Häfeli et al. (eds.) Plenum Press, New York, 1997, 53-67

[3] M. Kresse, S. Wagner, D. Pfefferer, R. Lawaczek, V. Elste, W. Semmler: Targeting of ultrasmall superparamagnetic iron oxide (USPIO) particles to tumor cells in vivo by using transferrin receptor pathways. *Magn. Reson. Med.* 1998, **40**, 236-242

[4] M. Schwalbe, C. Gansau, M. Röder, N. Buske, M. Bahr, K. Wagner, P. Görnert, M. Schnabelrauch, K. Pachmann, K.-O. Kliche, T. Götze, W. Weitschies, K. Höffken, J. H. Clement: Differential interaction of magnetic nanoparticles with tumor cells and peripheral blood cells. *Deutscher Krebskongress 2002 in: J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 2002, **128** (Suppl. 1), 57

Oberflächenwellen an viskosen Ferrofluiden

Jan P. Embs

Universität des Saarlandes, FR 7.3 Technische Physik, Im Stadtwald, 66123 Saarbrücken

In meinem Beitrag stelle ich experimentelle Untersuchungen zum Verlauf der Dispersionsrelation von Oberflächenwellen an viskosen Ferrofluiden (FF) vor.

Durch Anlegen eines statischen Magnetfeldes senkrecht zur FF / Luft – Grenzfläche kann die zunächst plane Grenzfläche bei Überschreiten einer kritischen Magnetfeldstärke destabilisiert werden, die wohlbekannte Rosensweig-Instabilität setzt ein [1].

In der Dispersionsrelation freier Oberflächenwellen manifestiert sich dieses Verhalten wie folgt :

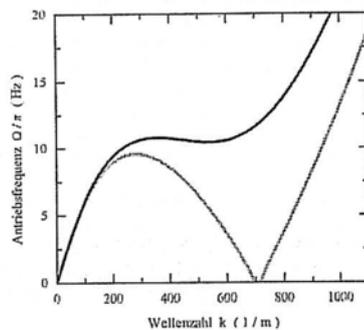


Abb. 1: Verlauf der Dispersionsrelation freier Oberflächenwellen für $B < B_c$ (schwarze Kurve) und für $B = B_c$ (graue Kurve).

Für $B = B_c$ schneidet die Dispersionskurve die $\omega_0^2 \equiv 0$ -Achse bei der kritischen Wellenzahl $k_c = \sqrt{\rho g_0 / \sigma}$ (Wellenzahl des Rosensweig-Musters), mit der Oberflächenspannung σ , der Dichte ρ und der Erdbeschleunigung g_0 . Besonders interessant ist hier der anomale Verlauf der Dispersionsrelation.

Eine Möglichkeit die Dispersionsrelation experimentell zu untersuchen besteht in der Ausnutzung der sog. Faraday-Instabilität [2,3] : versetzt man einen mit einem Fluid gefüllten Container in vertikale Oszillation, so bilden sich ab einer bestimmten (kritischen) Beschleunigung a_c Oberflächenwellen (vgl. Abb1 (rote Kurve)).

In meinem Vortrag zeige ich, wie die drei distinkten Dispersionsäste vermessen werden können; weiterhin stelle ich experimentelle Ergebnisse vor, die ich mit der linearen Theorie zur Faraday-Instabilität vergleichen werde.

[1] R.E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, 1993)

[2] M. Faraday, *Trans. R. Soc. London* **52**, 319 (1831)

[3] H.W. Müller, *Phys. Rev. E* **58**, 6199 (1998)

Zusammenwirken von Rosensweig- und Marangoni-Instabilität

P. Graf und A. Engel

Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, FNW/ITP, PSF 4120, D-39016 Magdeburg

Bei der Rosensweig-Instabilität wird eine Schicht eines Ferrofluids mit einem Magnetfeld senkrecht zur Oberfläche des Ferrofluids durchsetzt. Übersteigt die Magnetfeldstärke einen kritischen Wert, wird die Oberfläche instabil und verformt sich. Bei der Marangoni-Instabilität wird eine Schicht eines viskosen Fluids von einem Temperaturgradienten senkrecht zur Oberfläche des Fluids durchsetzt. Übersteigt der Temperaturgradient einen kritischen Wert, wird die Oberfläche instabil und verformt sich. Beide Instabilitäten können über die Deformation der Oberfläche koppeln.

In [1] wurde theoretisch und experimentell nachgewiesen, daß sich eine andere Instabilität mit deformierender Oberfläche, die Rayleigh-Taylor-Instabilität, durch einen Temperaturgradienten unterdrücken läßt.

In dieser Arbeit wurde mittels linearer Stabilitätsanalyse untersucht, ob sich auch die Rosensweig-Instabilität durch einen Temperaturgradienten unterdrücken läßt.

[1] J. M. Burgess, A. Juel, W. D. McCormick, J. B. Swift, and H. L. Swinney, "Suppression of dripping from a ceiling", *Phys. Rev. Lett.* 86, 1203-1206 (2001)

Flow Simulation and Energy Dissipation in a Magnetic Fluid Drop around a Permanent Magnet

V. Bashtovoi¹, O. Lavrova², T. Mitkova², V. Polevikov³, L. Tobiska²

¹UNESCO Chair, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

²Institut für Analysis und Numerik, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg

³Department of Computational Mathematics, Belarusian State University, Minsk, Belarus

It is possible to create a stable liquid object such as a drop of magnetic fluid with a solid permanent magnet inside due to ponderomotive force influence to the magnetic fluid [1-4]. Such a system is a sensitive element of a number of measuring devices (sensors of pressure, acceleration, inclination) as well as a dissipative element of dampers. From the hydromechanical point of view this system is presented by a doubly-connected fluid domain which boundary consists of external free surface sections and solid walls.

As Fig. 1 illustrates, the system consists of a permanent magnet inside a magnetic fluid drop placed between two plates with a plane-parallel motion.

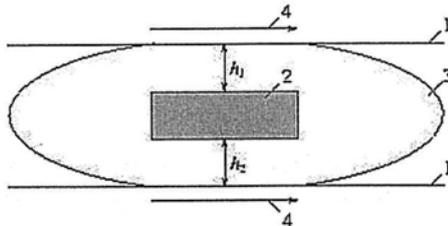


Figure 1: Geometry of the dissipative system: 1-moving plates, 2-nonmoving magnet, 3-magnetic fluid, 4 direction of moving.

The mathematical model is governed by the Navier-Stokes equations for the two-dimensional stationary incompressible flow under action of only magnetic forces [1]. These equations are supplemented by the no-slip boundary conditions for the nonmoving magnet boundary and for the moving solid plates in a horizontal direction with the relative velocity v_0 . The slip condition and the normal force condition [5] are valid on the free surface. Magnetic field is supposed to be given and influences only the free surface shape which is assumed to be elliptic.

The main quality of the system is the energy dissipation [5]

$$E = -\frac{\eta}{2} v_0^2 k, \quad k = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)^2 dV$$

where η is the dynamic viscosity, k the dimensionless dissipation coefficient, Ω the fluid domain.

We use two variant numerical approaches based on different model formulations - in pressure-velocity and streamfunction-vorticity variables, respectively. Both models have been solved by finite element methods. The model in pressure-velocity variables was discretized with Taylor-Hood elements. The slip-condition on the free surface was incorporated in the ansatz and the finite element space. The geometric multilevel approach was applied for solving the corresponding algebraic system of equations. The discrete system for the streamfunction-vorticity model was constructed using linear finite elements and was solved by an iterative process with a relaxation parameter.

We have obtained numerically the value of the dissipation energy for given geometrical configurations (relative domain sizes are the same as in Fig. 1) in the situations with the different magnet position in the vertical direction (Fig. 2). A magnitude of the dissipation energy in the fluid is mostly determined by the location of the magnet inside the drop and takes extreme values at certain positions of the magnet. The numerical results for

both model realizations show a good agreement. The calculations were made also for the case of the elliptical shape of the magnet and for the configurations with the only plate.

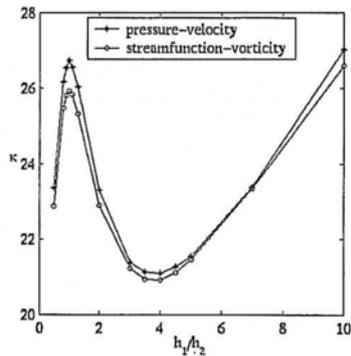


Figure 2: The dependence of the dimensionless dissipation coefficient k on the magnet position for $Re = 1$: h_1, h_2 the distances between the rectangular magnet and the upper and lower plates, respectively.

- [1] R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, New York, 1985.
- [2] B. Berkovski, V. Medvedev, M. Krakov, *Magnetic Fluids: Engineering Applications*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [3] B. Bashtovoi, P. Kuzir, A. Reks, *JMMM* 201, 328-331 (1999).
- [4] V. Bashtovoi, D. Kabachnikov, A. Kolobov, A. Samoylov, A. Vikoulenkov, *JMMM* 252, 312-314 (2002).
- [5] L. Landau, E. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik. Band VI: Hydrodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin, 1966.

Kämme und gestreckte Hexagone im Schrägfeld

B. Reimann, R. Richter, I. Rehberg

Experimentalphysik V, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, BR Deutschland

Ein hexagonales Muster flüssiger Stacheln als Folge einer subkritischen Verzweigung ist von der Normalfeldinstabilität wohl bekannt [1]. Wird die Symmetrie der Anordnung durch die schräge Ausrichtung des Magnetfeldes gebrochen, so beobachtet man zunächst flüssige Kämmen [2]. Wir vermessen die Amplituden dieser Kämmen (Fig. 1) mit Hilfe eines vor Ort entwickelten magnetischen Zeilensensors und charakterisieren eine superkritische Verzweigung.

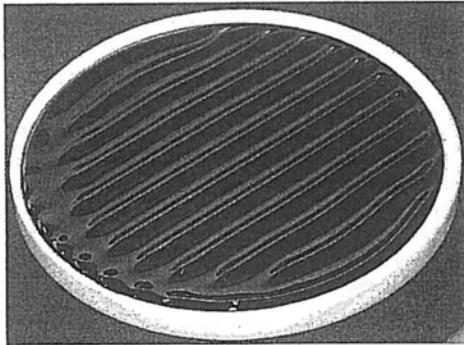


Fig. 1

Weiter bestimmen wir im Experiment die kritische Induktion als Funktion des Winkels der Feldverkipfung, und vergleichen mit den theoretischen Vorhersagen, basierend auf einem Verfahren der Energieminimierung [3]. Schliesslich vermessen wir die Amplitude der sekundär auf den Kämmen aufsitzenden gestreckten Hexagone und charakterisieren diesen Übergang wird mit Hilfe einer Amplitudengleichung als imperfekte subkritische Verzweigung.

[1] M. D. Cowley., R. E. Rosensweig: "The interfacial Instability of a magnetic fluid", *J. Fluid Mech.* 30, 671 (1967);

[2] Y. D. Barkov, V. G. Bashtovoi: „Experimental Investigation on flat layers of a magnetic fluid“, *Magnitnaya Girodynamika* 4, 137 (1977);

[3] R. Friedrichs, „Low symmetry patterns on magnetic fluids“ *Phys. Rev. E* 66, 066215 (2002)

The waves of large amplitude on a free surface of a magnetic fluid

K. Zimmermann¹, I. Zeidis¹, V.A. Naletova², V.A. Turkov³

¹Faculty of Mechanical Engineering, Technische Universitaet Ilmenau, PF 10 05 65, 98684, Germany

²Department of Mechanics and Mathematics, Moscow University, Moscow, 119992, Russia

In [1], the motion of a magnetic fluid layer in a traveling magnetic field was investigated experimentally, and the theoretical analysis was performed within the framework of the ideal fluid model. In our previous paper [2], we analyzed the flow of an incompressible magnetic fluid layer over a rigid substrate, which is produced by a time-alternating nonuniform magnetic field, within the viscous fluid model on the assumption that the surface wave amplitude is small. In the present study, we generalize the results of [2] to include the case of finite-amplitude waves. We will consider plane flow of an incompressible viscous magnetic fluid layer on a horizontal surface in a nonuniform magnetic field (the magnetic permeability of the fluid μ is constant). In our previous paper [2], we simplified the equations of the viscosity magnetic fluid in long-wave approximation and found the equation for the shape of the layer surface (here all parameters are dimensionless):

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial Fh^3/3}{\partial x}, \quad F(x,t) = \frac{\partial p}{\partial x}, \quad p(x,t) = -W \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} - \frac{H^2(x,t)}{8\pi}(\mu - 1) \quad (1)$$

Here $W = \gamma d k^2 / P$, $P = \eta \omega / \varepsilon^2$, $\varepsilon = k d$, $k = 1/L$, $\omega = 1/T$ is thickness of the layer, η and γ are viscosity and surface tension coefficient of the fluid, L, T are characteristic length and time of the problem, $H(x, t)$ is value of the magnetic field. Let us consider the sinusoidal wave of the surface (with the asterisk we denote the dimensional variables): $z^* = h^*(x^*, t^*) = d + \cos(\xi)$, $\xi = \omega t^* - kx^*$, $dk \ll 1$. We can find the volume flow-rate Q if $h = h(\xi)$: $Q(\xi) = h(\xi) + C = -Fh^3/3$, $C = \text{const}$. If the flow is periodic, we can introduce the average flow-rate $\bar{Q}(x)$: $\bar{Q}(x) = \int_0^T Q(x, t) / T dt$. For $h(\xi) = 1 + \delta \cos(\xi)$, the dimensionless average flow-rate \bar{Q} equals $1 + C$. The requirement that the magnetic field be periodic makes it possible to write down the following expression for \bar{Q} : $\bar{Q} = 1 + C$, $C = -2(1 - \delta^2) / (2 + \delta^2)$. Taking into account the expression for C , the square of the magnetic field takes the form:

$$H^2 = H_0^2 - D, \quad D = \frac{8\pi}{\mu - 1} \left(-W\delta \cos(\xi) + \frac{3\delta \sin(\xi)(2 + \delta \cos(\xi))}{(2 + \delta^2)(1 + \delta \cos(\xi))^2} \right) \quad (2)$$

We will assume that $H_0^2 = D_{\max}$. On this condition, the maximum magnetic field value can be found as $H_{\max}^* = \sqrt{P} \sqrt{|D_{\max}| + |D_{\min}|}$.

[1] H. Kikura, T. Sawada, T. Tanahashi, L.S. Seo, Propagation of surface waves of magnetic fluid in traveling magnetic fields. *J. Magn. Magn. Mater.* 85 (1990) 167-170.

[2] K. Zimmermann, I. Zeidis, V.A. Naletova, V.A. Turkov, Waves on the surface of a magnetic fluid layer in a traveling magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.* (2003) (in print).

AUTORENINDEX

Abel-Keilhack, C.	15	Maus-Friedrichs, W.	5
Alexiou, Ch.	39	Mayer, C.	34
Autenrieth, T.	17	Mekhonoshin, V.	25
Bashtovoi, V.	50	Menzel, M.	44
Bayat, N.	1	Mitkova, T.	50
Bergemann, Ch.	18, 39	Modrow, H.	27
Berkov, D.V.	13	Moras, K.	7
Beuermann, L.	5	Müller, R.	9, 12, 13, 28
Bönnemann, H.	3, 4, 12, 13	Nagel, S.	45
Brijoux, W.	3	Naletova, V.A.	53
Brinkmann, R.	3	Nethe, A.	10, 11
Buske, N.	40	Odenbach, St.	35, 36, 46
Clement, J.H.	40, 47	Pachmann, K.	40, 47
Cura, E.	14	Palina, N.	27
Eberbeck, D.	18	Parak, F.G.	39
Elgimiabi, S.	14	Pietsch, H.	44
Embs, J.P.	48	Pileni, M. P.	32
Engel, A.	20, 30, 31, 49	Pleiner, H.	33
Fischer, B.	7, 21	Polevikov, V.	50
Fleischer, J.	35	Pop, L.	46
Gawalek, W.	9	Raible, M.	20, 30
Germain, V.	32	Ramirez, L.	6, 12
Glöckl, G.	28, 41, 43	Rannacher, D.	31
Gneveckow, U.	42	Rehberg, I.	23, 52
Graf, P.	49	Reimann, B.	52
Grübel, G.	17	Richardi, J.	32
Gunhold, A.	5	Richter, R.	23, 52
Günther, B.	3	Riehemann, W.	7
Hartwig, S.	18	Robert, A.	17
Heinemann, A.	4	Röder, M.	47
Heinrich, J.	13	Romanus, E.	13
Hempelmann, R.	7, 14, 17, 21	Ryskin, A.	33
Hergt, R.	28, 41	Sauer, H.M.	14
Hesselbach, H.	15	Schaarschuch, R.	7
Hiergeist, R.	9, 28, 41	Schmid, R.	39
Hilger, I.	28	Schnabelrauch, M.	40, 47
Hoell, A.	38, 46	Scholz, R.	42
Höffken, K.	40	Scholz, Th.	10, 11
Hoffmann, B.	22	Schwalbe, M.	40, 47
Holm, C.	37	Spiekermann, S.	14
Hormes, J.	27	Stahlmann, H.-D.	10
Huke, B.	21	Steinhoff, U.	18
Inger, D.	32	Steinmetz, H.	9
Jordan, A.	42	Terheiden, A.	34
Jörke, C.	40, 47	Thurm, St.	35
Jurgons, R.	39	Tobiska, L.	50
Kaiser, W.A.	28	Trahms, L.	18
Kammel, M.	4, 38	Turkov, V.A.	53
Kautz, A.	40, 47	Uhlmann, E.	1
Kellner, R.	22	Völker, Th.	36
Kempter, V.	3, 5	Wagner, J.	17
Kiefer, A.	43	Wagner, K.	40, 47
Köhler, W.	22	Waldöfner, N.	42
Krauß, R.	23	Wang, Z.W.	37
Krekhova, M.	22	Weber, P.	13
Kremer, M.	39	Weitschies, W.	28, 41, 43, 45
Lange, A.	24, 25	Wiedenmann, A.	4, 38, 46
Lavrova, O.	50	Wust, P.	42
Lawaczek, R.	44	Zeidis, I.	53
Lücke, M.	21	Zimmermann, K.	53
Matoussevitch, N.	3, 12, 13		