

Untersuchungen von Nanostrukturen magnetischer Kolloide mit Kleinwinkelstreuung

vorgelegt von
Diplom-Physiker Martin Kammel
aus Güstrow

Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
-Dr. rer. nat.-

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Berichter: Prof. Dr. John Banhart

Berichter: Prof. Dr. Walter Reimers

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.11.2004

Berlin 2005

D 83

Kurzfassung

Mit Hilfe der Neutronenkleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen wird eine Analyse sogenannter Ferrofluide durchgeführt. Ferrofluide sind Dispersionen magnetisierbarer Teilchen, welche durch in den meisten Fällen organische Hüllen gegen irreversible Aggregation geschützt sind.

Anhand von verdünnten Magnetit-Kolloidlösungen wurden als Stabilisierung Dextran, Tenside (Laurinsäure/Marlipal) und elektrostatisch stabilisierte Magnetitteilchen untersucht. Dabei fanden sich in jedem dieser Fluide zwei Sorten von Teilchen: Aggregate und Kern-Hülle-Teilchen. Im Falle der elektrostatisch stabilisierten Probe bestanden die Aggregate nur aus Magnetit. In den beiden anderen Fällen enthalten die Aggregate noch Hüllenmaterial. Das mit Tensiden stabilisierte Ferrofluid enthielt noch eine dritte Fraktion von Teilchen unmagnetischer Tensidstrukturen.

Der Einfluss des Lösungsmittels wird besonders bei mit Tensiden stabilisierten Proben deutlich. So wird gezeigt, dass sich im Falle von Toluol als Lösungsmittel eine einfache Tensidschicht bildete. Im Wasser war eine Doppelschicht zur Stabilisierung vorhanden. Zusätzlich erwies sich der Radius der Aggregate unabhängig vom Lösungsmittel als größer im höher deuterierten Lösungsmittel und bei größerer Verdünnung.

Der Vergleich der verschiedenen Kernmaterialien wurde anhand einer Magnetitprobe und einer Kobaltprobe durchgeführt. Abgesehen von präparationsbedingten Größenunterschieden zum Magnetit konnten in dem Kobaltfluid keine Aggregate gefunden werden. Hier traten freie Tensidstrukturen auf, wie es auch in Magnetitfluiden der Fall ist.

Konzentrierte Kobaltferrofluide zeigten in externen magnetischen Feldern Strukturbildungsphänomene. Dabei konnten zwei konkurrierende Strukturen nachgewiesen werden. Zum einen traten Anordnungen in Ketten entlang des magnetischen Feldes auf. Zum anderen bildeten sich Ebenen hexagonaler Ordnung mit der $[110]$ -Richtung in Richtung des externen magnetischen Feldes. Die Ursache der hexagonalen Ordnung konnte nicht völlig geklärt werden und bedarf weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen.

Abstract

The small angle neutron scattering with polarised neutrons was used for an analysis of various magnetic colloids, the so-called ferrofluids. Ferrofluids are dispersions of magnetisable particles which are mostly protected against an irreversible aggregation by organic shells.

Using diluted magnetite colloid solutions, dextrane, tensides (laurine acid/marlipal) and electrostatically stabilised magnetite particles were analysed. It was found that each of the fluids consisted of two sorts of particles, i.e. aggregates and core-shell-particles. In the electrostatically stabilized sample the aggregates only consisted of magnetite. In the other two cases the aggregates also contained shell material. The surfactant stabilised ferrofluid contained even a third fraction of particles of non-magnetic tenside structures.

Especially for the surfactant stabilised samples the influence of the solvent becomes obvious. It will be shown that in the case of toluol as solvent a single surfactant layer is built. In water there was a double layer present. Additionally, the radius of the aggregates proved to be larger in a higher deuterated solvent and at a higher dilution, independently from the kind of solvent.

The different core materials were compared using a magnetite and a Cobalt sample. Apart from size differences to magnetite caused by preparation, no aggregates could be found in the Cobalt fluid. Surfactant structures appeared here like those found in magnetite fluid.

Concentrated Cobalt ferrofluids showed structure formation phenomena in external magnetic fields. Two concurrent structures could be verified. First, chain formations appeared along the magnetic field. Otherwise planes of hexagonal order with [110]-direction formed along the external magnetic field. The causation of the hexagonal order could not be completely clarified and needs further experimental and theoretical investigations.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Herstellung der magnetischen Flüssigkeiten	5
2.1	Herstellung der magnetischen Nanoteilchen	5
2.1.1	Magnetit-Nanoteilchen	5
2.1.2	Kobalt-Nanoteilchen	6
2.2	Stabilisierung der magnetischen Nanoteilchen	6
3	Neutronenkleinwinkelstreuung	9
3.1	Streutheorie	9
3.1.1	Grundlagen	9
3.1.2	Modellvereinfachungen	12
3.2	Kontrastvariation	21
3.3	SANS-Anlage V4	22
3.4	Analyse der Daten	24
4	Ergebnisse	26
4.1	Variation des Hüllenmaterials	27
4.1.1	Elektrostatisch stabilisierte Ferrofluide	27
4.1.2	Dextran stabilisierte Ferrofluide	31
4.1.3	Tensid stabilisierte Ferrofluide	33
4.2	Variation des Lösungsmittels	37
4.3	Variation des Kernmaterials	42
4.4	Genauigkeit der Analyse	45
4.5	Strukturbildungen in Ferrofluiden	50
5	Diskussion	65
5.1	Zusammensetzung und Aufbau von Ferrofluiden	65
5.2	Anordnungen in Ferrofluiden	71
6	Zusammenfassung	76
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	V
	Literatur	VI

1 Einleitung

Die Begriffe *Ferrofluid* oder *magnetische Flüssigkeit* stellen eine irreführende Bezeichnung dar. Sie suggerieren die Existenz einer Flüssigkeit, welche selbst magnetisierbar ist bzw. magnetische Domänen aufweist. Tatsächlich sind solche Systeme in der Natur kaum möglich, da oberhalb der so genannten Curietemperatur ein Material alle seine ferromagnetischen Eigenschaften verliert. Die Curietemperatur liegt allerdings immer unterhalb der Schmelztemperatur.

Tatsächlich ist es aber möglich, einer unmagnetischen Flüssigkeit magnetische Eigenschaften zu verleihen, indem man ihr ferri- oder ferromagnetische Teilchen hinzufügt. Je nach Größe dieser Teilchen erhält die Dispersion unterschiedliche Eigenschaften. So unterscheidet man bei den *magnetischen Flüssigkeiten* unter anderem magnetorheologische Flüssigkeiten, in denen der Radius der magnetischen Teilchen einige hundert Nanometer beträgt, und Ferrofluide, bei denen der mittlere Teilchenradius ca. 5 nm beträgt.

Auf Grund der attraktiven van-der-Waals-Wechselwirkung haben die magnetisierbaren Teilchen die Eigenschaft, irreversibel zu aggregieren. Deshalb ist eine Stabilisierung notwendig, welche die van-der-Waals Wechselwirkung kompensiert. Erreicht wird dies beispielsweise durch die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen (Tenside), welche sich an die Oberfläche der magnetischen Teilchen binden. Die repulsive Wechselwirkung zwischen den an der Oberfläche gebundenen Substanzen verhindert nun eine Annäherung der magnetischen Teilchen auf einen Abstand, bei dem die kurzreichweitige van-der-Waals-Wechselwirkung dominiert.

Diese Stabilisierung der magnetischen Teilchen erwies sich in der Vergangenheit als der kritische Punkt bei der Präparation von Ferrofluiden. Schon 1898 konnte Bredig [1] und 1905 Svedberg [2] Verfahren zur Herstellung kolloidaler Metall-Lösungen präsentieren. Beide konnten allerdings ihre *magnetischen Flüssigkeiten* nicht in einen stabilen Zustand überführen. Erst Pappell gelang es 1965, die erste stabile magnetische Flüssigkeit herzustellen [3]. Seitdem wurden magnetische Flüssigkeiten mit verschiedenen magnetischen Materialien wie Magnetit (Fe_3O_4), Eisen(Fe), Kobalt(Co) realisiert. Für die Stabilisierung eignen sich je nach Material beispielsweise Tensidhüllen, ölartige Hüllen oder auch eine elektrostatische Aufladung der Teilchen. Informationen zum genauen Verfahren der Präparation und der Stabilisierung sind dabei oft Firmengeheimnisse und unterliegen dem Patentschutz.

Bei den Anwendungen stand zunächst der Einsatz in Industrie und Technik im Vordergrund. So werden Ferrofluide seit 1973 zur Stofftrennung eingesetzt [4]. Dabei wird eine *magnetische Flüssigkeit* zwischen die Polschuhe eines Elektromagneten gebracht. Im negativen Feldgradienten erfahren dann die kolloidalen Partikel eine Kraft, die einem Auftrieb entspricht. Stoffe einer

bestimmten Dichte können so je nach angelegter Feldstärke zum Schweben in der Flüssigkeit gebracht werden. Durch eine Regelung des magnetischen Feldes lassen sich gezielt Proben einer bestimmten Dichte extrahieren. Auf Grund der hohen Herstellungskosten der Ferrofluide eignet sich dieses Verfahren im Moment nur für die Gewinnung von Edelsteinen, Gold, und die Rückgewinnung von Bunt- und Edelmetallen.

Des weiteren finden Ferrofluide Einsatz in Lautsprechern zur Dämpfung unerwünschter Frequenzen und Wärmeübertragung [5], als Dichtungen bei Drehdurchführungen [6], und als magnetisch lesbare Tinte [7].

In neuerer Zeit werden auch verstärkt mögliche Anwendungen in der Medizin erforscht. So verspricht man sich durch den Einsatz von Ferrofluiden bei der Hyperthermie [8] und beim *magnetic drug targeting* [9] Erfolge in der Krebsbekämpfung.

Gerade die Anwendungen im medizinischen Bereich und Fortschritte in der Herstellung neuartiger Ferrofluide erfordern genaueste Kenntnisse über ihren Aufbau und ihre Struktur. Dabei eignen sich auf Grund der erwarteten Dimensionen der Strukturen die Röntgen- und Neutronenkleinwinkelstreuung (engl.: Small Angle Neutron Scattering, kurz: SANS), welche sensitiv im Bereich 1 - 100 nm sind, besonders gut. So wurden inzwischen auch intensive Untersuchungen mit Röntgenstrahlung und Neutronen an Ferrofluiden durchgeführt. Neutronen besitzen dabei den Vorteil, dass sie durch ihren Spin auch mit magnetischen Strukturen wechselwirken, während Photonen bei Röntgenkleinwinkelstreuung (engl.: Small Angle X-Ray Scattering, kurz: SAXS) lediglich die elektronische Struktur aufdecken können.

Stand der Forschung

Untersuchungen an magnetischen Flüssigkeiten wurden mit Hilfe der Röntgen- und Neutronen - Kleinwinkelstreuung von verschiedenen Forschungsgruppen durchgeführt. Einige dieser Arbeiten sollen kurz vorgestellt werden.

Röntgen-Kleinwinkelstreuuntersuchungen wurden an verdünnten und konzentrierten Magnetitferrofluiden durchgeführt [10], deren Stabilisierung unbekannt war. Hier wurde bei den verdünnten Magnetitferrofluiden eine logarithmische Normalverteilung von Magnetitteilchen gefunden. Zusätzlich wurde in diesen Proben ein Hinweis auf Zusammenlagerungen dieser Teilchen zu Dimeren oder Trimeren beobachtet. Bei den konzentrierten Ferrofluiden wurden in den Streuintensitäten Maxima gefunden, welche als Korrelationen der Teilchen interpretiert wurden. Dabei wurde aus der Lage der Korrelationen ein Teilchenabstand gefunden, welcher mit dem dichtes möglichen Abstand der Teilchen korrespondiert. Die Dicke einer stabilisierenden Hüllschicht konnte bei dieser Untersuchung nicht direkt bestimmt werden.

Ebenfalls mit der Methode der Röntgen-Kleinwinkelstreuung wurden konzentrationsabhängige Korrelationen in verdünnten und konzentrierten Magnetitferrofluiden untersucht [11]. Für den Fall der verdünnten Ferrofluide wurden hier ohne ein angelegtes externes magnetisches Feld in einer Probe isolierte Magnetitteilchen und in einer zweiten Probe anderer Präparation zufällig orientierte Dimere beobachtet. Bei den konzentrierten Magnetitferrofluiden wurden bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes Hinweise auf Anordnungen von Fasern in Richtung des magnetischen Feldes beobachtet, wobei angemerkt werden muss, dass diese Streukurven nicht über den ganzen gemessenen Bereich erklärt werden konnten.

Untersuchungen mit der Neutronen-Kleinwinkelstreuung an Kobalt-Ferrofluiden, welche mit Tensiden in Toluol stabilisiert wurden, findet man in [12]. Hier war es möglich, durch Anlegen eines horizontalen externen magnetischen Feldes den magnetischen und den Kernstreuanteil zu trennen und zwei verschiedene Teilchenradien für beide Streuanteile anzugeben. Zusätzlich musste in dem Modell ein Strukturfaktor, welcher dem harter Kugeln entspricht, berücksichtigt werden. Da auf eine Deuterierung des Lösungsmittels verzichtet wurde, konnte aus dieser Messung die Dicke der stabilisierenden Hüllschicht nicht bestimmt werden.

Zu ähnlichen Resultaten kommt Pynn bei Kleinwinkeluntersuchungen mit polarisierten Neutronen an einem Kobalt-Ferrofluid [13], welches mit Tensiden in einem organischen Lösungsmittel (Isopar-M) stabilisiert wurde. Hier konnten die Streudaten mit einem Modell aus einem magnetischen Kern mit einer 0.25 nm dicken magnetischen Todschild und einer 1.5 nm dicken Tensidschicht erklärt werden. Ein nahezu isotroper Strukturfaktor wurde bestimmt, dessen korrespondierende Paarkorrelationsfunktion als Anordnungen der Teilchen in Ketten interpretiert wurden.

Die vorliegende Arbeit soll anhand gezielter Variationen der Komponenten eines Ferrofluids ein umfassendes Bild von der Struktur von Ferrofluiden liefern. Es wurden Untersuchungen an verdünnten und konzentrierten Proben verschiedenster Zusammensetzung mit der Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung durchgeführt.

Die Arbeit unterteilt sich in folgende Abschnitte: Abschnitt 2 beschreibt die Herstellung der nach unseren Anforderungen präparierten und untersuchten Proben, welche freundlicherweise von der Firma Berlin Heart AG vorgenommen wurde. Im Abschnitt 3 wird eine Einführung in die experimentelle Methode der Neutronenkleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen (SANS POL) gegeben und die genutzten Auswertetechniken und Softwarepakete vorgestellt. Die Abschnitte 4.1 - 4.3 widmet sich den Resultaten der einzelnen Untersuchungen. Es werden dabei Ferrofluide, bestehend aus Magnetit in Wasser, mit verschiedenen Stabilisierungen be-

schrieben. Außerdem wird ein mit Oleoylsarkosin stabilisiertes Magnetitferrofluid betrachtet, welches zum einen mit Wasser und zum anderen mit Toluol präpariert wurde. Eine Variation des Kernmaterials wird im selben Abschnitt durch den Vergleich eines Kobaltferrofluids und eines Magnetitferrofluids durchgeführt. In dem Abschnitt 4.5 werden anhand eines konzentrierten Kobaltferrofluides Strukturbildungsphänomene unter externen magnetischen Feldern untersucht. Alle Ergebnisse werden im Abschnitt 5 diskutiert.

2 Herstellung der magnetischen Flüssigkeiten

Im Rahmen der systematischen Strukturuntersuchungen von Ferrofluiden wurden nach unseren Vorgaben verschiedene Proben von der Firma Berlin Heart AG hergestellt. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden in verschiedenen Anteilen die deuterierten Varianten des Lösungsmittels verwendet. Außerdem variierten die Proben in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich des magnetischen Materials (Kobalt, Magnetit), des Lösungsmittels (Wasser bzw. Toluol) und in der Art der Stabilisierung (elektrostatisch, Dextran und Tenside).

Für die meisten Proben wurde jeweils ein neuer Ansatz in der Herstellung der magnetischen Teilchen genutzt, um verbesserte Eigenschaften der magnetischen Flüssigkeiten zu erreichen. Hinzu kommt, dass die prinzipiellen Präparationsschritte zwar veröffentlicht, aber gerade im Bezug auf die Stabilisierung Firmengeheimnis sind.

Tabelle 1: Übersicht der untersuchten Probenmaterialien

Kernmaterial	Stabilisierung	Lösungsmittel	Abschnitt
Magnetit	elektrostatisch	Wasser	Kap. 4.1.1
Magnetit	karamelisiertes Dextran	Wasser	Kap. 4.1.2
Magnetit	Laurinsäure/Marlipal	Wasser	Kap. 4.1.3
Magnetit	Oleoylsarkosin	Wasser bzw. Toluol	Kap. 4.2
Kobalt	65% Oleoylsarkosin 35% andere Tenside	Toluol	Kap. 4.3
Kobalt	ca. 65% Oleoylsarkosin 35% andere Tenside	Toluol	Kap. 4.5

2.1 Herstellung der magnetischen Nanoteilchen

2.1.1 Magnetit-Nanoteilchen

Für die Herstellung von Magnetit-Nanoteilchen gibt es inzwischen eine Reihe von Verfahren. Eine gute Reproduzierbarkeit und Handhabung wurde mit dem nass-chemischen Verfahren erzielt. Eine genaue Beschreibung der Vorgehensweise für dieses Verfahren findet man von Buske [14] und Khalafalla [15]. Dabei fallen Magnetitteilchen beim Mischen von ammoniakalischen Lösungen von FeCl_3 und FeCl_2 aus:

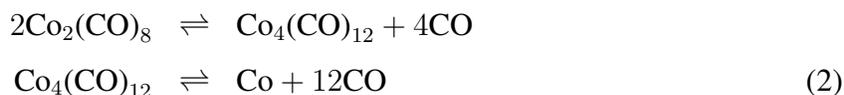


Die Größenverteilung der Magnetitteilchen kann sowohl durch Änderung der Temperatur zwischen $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ als auch über die Reaktionszeit zwischen einigen Sekunden und einigen Stunden beeinflusst werden [16].

Im Anschluss an die Fällung wurden die Magnetitteilchen aus der Lösung durch Zentrifugation und Dekantation abgetrennt. Die anschließende Zugabe des Stabilisators verhinderte eine Aggregation der gewonnenen Teilchen. Die jetzt stabile magnetische Flüssigkeit wurde aufkonzentriert und in einigen Fällen das undeuterte Lösungsmittel schrittweise durch dessen deuterierte Variante ersetzt.

2.1.2 Kobalt-Nanoteilchen

Die Kobalt-Nanoteilchen wurden in einem zweistufigen Verfahren durch Zersetzung von Dikobalt-Oktacarbonyl gewonnen [17, 18].



Die Reaktionsgleichungen 2 beschreiben den Prozess der Herstellung von Kobalt aus Dikobalt-Oktacarbonyl. Dabei erweist sich die Herstellung der Kobalt-Nanoteilchen als ungleich aufwändiger als die der Magnetitteilchen, da Dikobalt-Oktacarbonyl toxisch ist, und elementares Kobalt in Sauerstoffatmosphären sofort oxidiert. Wie schon beim Magnetit hängt die Teilchengröße von vielen Parametern ab. So variiert der Teilchenradius zwischen 3,4 nm und 5,3 nm mit Änderung der Reaktionstemperatur von $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Des Weiteren haben die Wahl des Lösungsmittels und dem Lösungsmittel zugegebene Tenside einen Einfluss auf die Teilchengröße [17].

2.2 Stabilisierung der magnetischen Nanoteilchen

Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden 3 verschiedene Arten der Teilchenstabilisierung genutzt.

- **elektrostatische Stabilisierung**

Bei den elektrostatisch stabilisierten Proben handelte es sich um Proben mit Magnetit-Nanoteilchen. Die nach dem nass-chemischen Verfahren hergestellten Nanoteilchen wei-

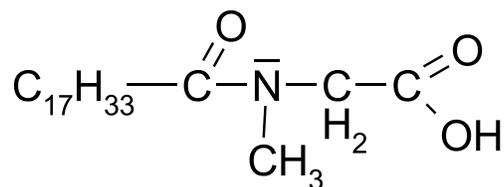


Abbildung 1: Die Struktur von Oleoylsarkosin.

sen auf Grund des Verfahrens noch eine Ladung auf, welche allerdings nicht stabil ist. Die Zugabe so genannter *counter-ions* stabilisiert allerdings die Ladung, sodass auf Grund der gleichnamigen Ladung der Magnetitteilchen eine Aggregation verhindert wird. Im Falle des Magnetits ist $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ ein solches *counter-ion* [19, 20].

- **Stabilisierung durch Hüllen aus karamelisiertem Dextran**

Nach Zugabe des Dextrans zu den noch unstabilierten Magnetitteilchen findet sofort eine Bindung des Dextrans mit der Oberfläche des Magnetits statt [21]. Ein anschließend stattfindender Karamelisierungsprozesses vernetzt die Dextranmoleküle untereinander, wobei Wasser frei wird. Dabei können verschiedene organische Substanzen entstehen [22]. Daher lässt sich allerdings keine Aussage zu der Zusammensetzung der Hülle machen.

- **Stabilisierung mit Tensiden**

Für die untersuchten Proben wurden verschiedene stabilisierende Tenside verwendet. So wurde eine Magnetitprobe im wässrigen Medium zunächst mit Laurinsäure ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$) behandelt. Dieses stellt über die Säuregruppe eine Bindung mit der Oberfläche des Magnetits her. Anschließend wurde als zweites Tensid Marlipal (ethoxylierter Alkohol, $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_{11}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_9-\text{H}$) hinzugegeben, dessen C-H-Kette mit der der Laurinsäure verschränkt ist und eine Wasserlöslichkeit des Gesamtteilchens herstellt. Die Einzelheiten sind in diesem Patent von Günther und Buske nachzulesen [23].

Neben dieser Stabilisierung wurden auch Proben mit Oleoylsarkosin präpariert. Die Struktur von Oleoylsarkosin zeigt die Abbildung 1. Mit Hilfe des Oleoylsarkosins wurden Magnetitproben in Toluol und in Wasser präpariert. Durch Verdünnung mit dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel erreichte man unterschiedliche Stufen der Deuterierung.

Alle Kobaltteilchen wurden in Toluol als Lösungsmittel dispergiert. Dabei stellte sich eine Mischung aus drei verschiedenen Tensiden mit Oleoylsarkosin als Hauptbestandteil als gute Wahl heraus, um auch bei hohen Anteilen von Kobalt noch eine ausreichende Abschirmung zu gewährleisten [24]. Die genaue Vorgehensweise und Zusammensetzung der Stabilisierung musste aus Wettbewerbsgründen allerdings geheim bleiben.

3 Neutronenkleinwinkelstreuung

3.1 Streutheorie

3.1.1 Grundlagen

Die Kleinwinkelstreuung ermöglicht die Untersuchung von Strukturen im Bereich 1 nm bis zu einigen 100 nm [25, 26, 27, 28]. Der Vorteil der Neutronenstreuung gegenüber äquivalenten Methoden wie der Röntgenstreuung liegt in der Tatsache, dass das Neutron auf Grund der Wechselwirkung mit den Atomkernen der Probe nicht nur elementspezifische, sondern auch isotopenspezifische Informationen liefern kann (s.a. Kap. 3.2). Zusätzlich ist die Neutronenstreuung auf Grund der Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Neutrons und der Magnetisierung der Probe sensitiv für magnetische Systeme.

Bei der Wechselwirkung der Neutronenstrahlung mit den Atomkernen bzw. magnetischen Momenten der Probe wird ein Teil der einfallenden Neutronen mit dem Wellenvektor \mathbf{k}_0 um den Raumwinkel Ω in den Winkelbereich $d\Omega$ abgelenkt. Die abgelenkten Neutronen haben jetzt den Wellenvektor \mathbf{k}_1 . Für den hier betrachteten Fall von elastischer Streuung gilt $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_1|$. Der Streuvektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_0$ ergibt sich aus der Differenz beider Wellenvektoren und ist abhängig von dem Streuwinkel 2θ und der Neutronenwellenlänge λ :

$$|\mathbf{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3)$$

Es wird hier angenommen, dass der Streuprozess darstellbar ist als ein System aus einfallenden ebenen Wellen und von den Streupunkten ausgehenden Kugelwellen mit den Streuamplituden $f(\Omega)$. Bei Überlagerung der Kugelwellen lässt sich der mikroskopische differentielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ausdrücken durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 \quad (4)$$

Der Term $f(\Omega)$ wird auf Grund seiner Dimension auch als Streulänge bezeichnet. Für den Fall der Streuung an einem ortsfesten Atomkern ist die Streuintensität winkelunabhängig und konstant.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |b|^2 = \textit{konst.} \quad (5)$$

Der sich so ergebende Wert für die Streulänge $f(\Omega) = b$ wird als Kernstreulänge bezeichnet [29] und ist eine charakteristische Kenngröße für die verschiedenen Isotope und Elemente.

Bei der Betrachtung eines Systems mit N verschiedenen Atomkernen, welche an der Streuung beteiligt sind, ergibt sich der makroskopische experimentell zugängliche Wirkungsquerschnitt

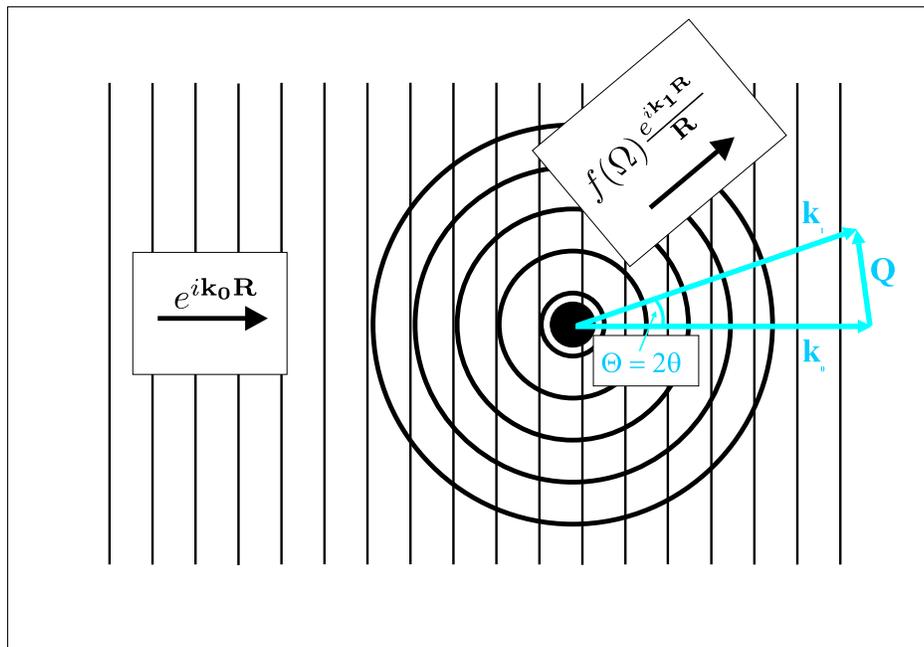


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Streuprozesses mit dem Wellenschema.

aus der Überlagerung der einzelnen Streubeiträge:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \sum_i b_i e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \right|^2, \quad N = \sum_i N_i \quad (6)$$

Ersetzt man man in Gleichung 6 die Kernstrelänge der einzelnen Streuzentren durch eine mittlere Kernstrelänge $|\bar{b}|$ und deren mittlere quadratische Abweichung $\overline{\sigma b_i^2} = \overline{|b|^2} - |\bar{b}|^2$, so separiert sich der differentielle Wirkungsquerschnitt in zwei Anteile [30]:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{N} |\bar{b}|^2 \left| \sum_i e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} \right|^2 + \{ \overline{|b|^2} - |\bar{b}|^2 \} \\ &= \frac{d\sigma}{d\Omega}_{koh} + \frac{d\sigma}{d\Omega}_{inc} \end{aligned} \quad (7)$$

Der erste Term in Gleichung 7 enthält noch alle Informationen zur Struktur der Probe und stellt die kohärente Streuung dar. Der zweite Term beschreibt einen isotropen Anteil, resultierend aus den Abweichungen der Streulängendichte von ihrem Mittelwert, und wird als inkohärente Streuung bezeichnet. Für Systeme mit einem hohen Anteil an Wasserstoff (z.B. biologische Systeme) ergeben sich daraus möglicherweise große unerwünschte Streuuntergründe. So gibt es für das Proton-Neutron-System zwei verschiedene mögliche Zustände des Gesamtspins: Singulett und Tripletzustände [31]. Die Streulängen dieser beiden Zustände sind aber mit $b_s = -45,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ und $b_t = 10,85 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ verschieden. Mit einer statistischen Wich-

tung der beiden Zustände $g_s = \frac{1}{4}$ und $g_t = \frac{3}{4}$ ergibt sich das Quadrat des Mittelwertes zu $\bar{b}^2 = 13.99 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$ und ist somit nur 2,2% des Mittelwertes der quadratischen Abweichung $|\bar{b}|^2 - |\bar{b}|^2 = 638.8 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^2$. Bei wasserstoffhaltigen Proben wird man aus diesem Grund immer mit einem hohen Anteil inkohärenter Streuung zu rechnen haben.

Im Fall der Kleinwinkelstreuung können auf Grund der verwendeten Wellenlängen (Instrument V4 am Hahn-Meitner-Institut: $\lambda = 0,4 - 1,8 \text{ nm}$) nicht die einzelnen Positionen der Streuer aufgelöst werden. So können die in Gleichung 5 eingeführten diskreten Streulängen b_j der einzelnen Streuer durch eine Streulängendichte η ersetzt werden. Dies ist möglich, wenn die Volumenelemente noch klein gegenüber der Wellenlänge sind, aber eine große Anzahl einzelner Streuer enthalten. Die Streulängendichte ergibt sich dabei zu:

$$\eta_N = \frac{\sum_j^{N_j} c_j b_j}{\sum_j^{N_j} c_j m_j}$$

$$\eta_M = \frac{\sum_j^{N_j} c_j (\gamma \frac{e^2}{2mc^2}) \mathbf{M}_j}{\sum_j^{N_j} c_j m_j} \quad (8)$$

Hierbei unterscheidet man Kernstreulängendichte η_N und magnetische Streulängendichte η_M . M_j bezeichnet das magnetische Moment eines Atoms der Sorte j in Bohrschen Magnetonen μ_B und $\gamma = -1.913$ entspricht dem magnetischen Moment des Neutrons in nuklearen Magnetonen. Mit der Einführung der Streulängendichte geht man von der Summation der einzelnen Streubeiträge der Atomkerne in Gleichung 6 über zur Integration mit ortsabhängigen Streulängendichten über das Probenvolumen:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \eta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (9)$$

Ersetzt man in obiger Gleichung noch den Wert für die ortsabhängige Streulängendichte durch deren Mittelwert und die ortsabhängige Abweichung vom Mittelwert $\eta(\mathbf{r}) = \Delta\eta(\mathbf{r}) + \bar{\eta}$, so ist ersichtlich, dass nicht die Streulängendichte allein ein Streusignal liefert, sondern erst Abweichungen von dem Mittelwert der Streulängendichte.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{N} \left| \int_V \Delta\eta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (10)$$

Diese Gleichung zeigt die Möglichkeit auf, für einen bekannten Verlauf der Streulängendichte die Streuintensität für eine Probe zu bestimmen (s.a. Kap. 3.4).

3.1.2 Modellvereinfachungen

- **verdünnte binäre Systeme**

Hat man verdünnte Systeme identischer Teilchen homogener Zusammensetzung, welche statistisch in einer Matrix verteilt sind, so kann man die Integration der Gleichung 10 vereinfachen. Da jedes Teilchen als unabhängig gilt, sind Anordnungseffekte in dem Integral nicht zu berücksichtigen und jedes Teilchen liefert den gleichen Streubeitrag. Daher genügt es, die Integration nicht mehr über das gesamte System von Teilchen im Probenvolumen durchzuführen, sondern nur noch über ein Teilchen und anschließend mit der Anzahl der Teilchen zu multiplizieren. Da die Streulängendichte in dem Teilchen als homogen und konstant angenommen wurde, lässt sie sich aus dem Integral herausziehen. Der differentielle Wirkungsquerschnitt ergibt sich dann zu [25]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{V_p^2 N_p}{V} \Delta\eta_p^2 |F_p(\mathbf{Q})|^2 \quad (11)$$

Dabei ist V_p das Volumen eines einzelnen Teilchens, N_p die Anzahl der Teilchen und V die Normierung auf das streuende Probenvolumen. In F_p ist jetzt die Integration über das Teilchen enthalten, welche nur noch von der Form und Größe des Teilchen abhängt. Deshalb wird F_p auch als Formfaktor bezeichnet.

$$F_p(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V_p} \int_V e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (12)$$

Der Formfaktor ist dabei so mit V_p normiert, dass er sich für $Q = 0$, also in Vorwärtsrichtung, zu $F_p(Q = 0) = 1$ ergibt.

Für einige einfache Formen ist das Integral für F_p analytisch lösbar und in verschiedenen Literaturquellen angegeben[25, 26, 32].

- monodisperse sphärische Teilchen

Der Formfaktor für ein System identischer Kugeln wurde von Rayleigh [33] zu

$$F_{pk}(QR) = 3 \frac{\sin(QR) - QR\cos(QR)}{Q^3 R^3} \quad (13)$$

bestimmt und hängt nur vom Radius der Kugeln R ab.

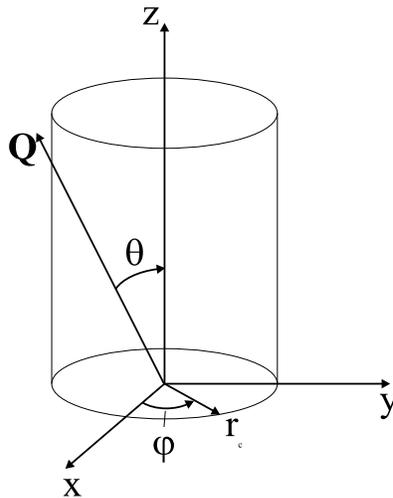


Abbildung 3: Geometrie eines Kreiszylinders in kartesischen Koordinaten und Zylinderkoordinaten.

- monodisperse zylindrische Objekte

Im Fall von zylindrischen Objekten ist es sinnvoll, die Integration über das streuende Objekt der Gleichung 12 in Zylinderkoordinaten durchzuführen [26, 34].

Mit Hilfe der Abbildung 3 ergibt sich das Produkt $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}$ zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} &= \mathbf{Q} \cdot \mathbf{z} + \mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_c \\ &= Qz \cos \theta + Qr_c \sin \theta \sin \varphi \end{aligned} \quad (14)$$

r_c , z und φ bezeichnen die Zylinderkoordinaten, und θ ist der Winkel zwischen dem Streuvektor \mathbf{Q} und der Längsachse des Zylinders z .

Setzt man Gleichung 14 zusammen mit dem Volumenelement in Zylinderkoordinaten $d^3\mathbf{r} = r_c dr_c d\varphi dz$ in Gleichung 12 für den Formfaktor ein, so ergibt sich der Formfaktor eines Zylinders zu [34]:

$$\begin{aligned} F_{pz}(\mathbf{Q}, \theta) &= \frac{1}{V_z} \int_0^R \int_0^L \int_0^{2\pi} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} r_c d\varphi dz dr_c \\ &= \frac{1}{V_z} \int_0^R \int_0^L \int_0^{2\pi} r_c \cos(Qz \cos \theta + Qr_c \sin \theta \sin \varphi) d\varphi dz dr_c \\ &= \frac{4J_1(QR \sin(\theta)) \sin(LQ \cos(\theta))}{LRQ^2} \end{aligned} \quad (15)$$

Die Höhe des Zylinders wird hier mit L und der Radius mit R bezeichnet. J_1 ist die

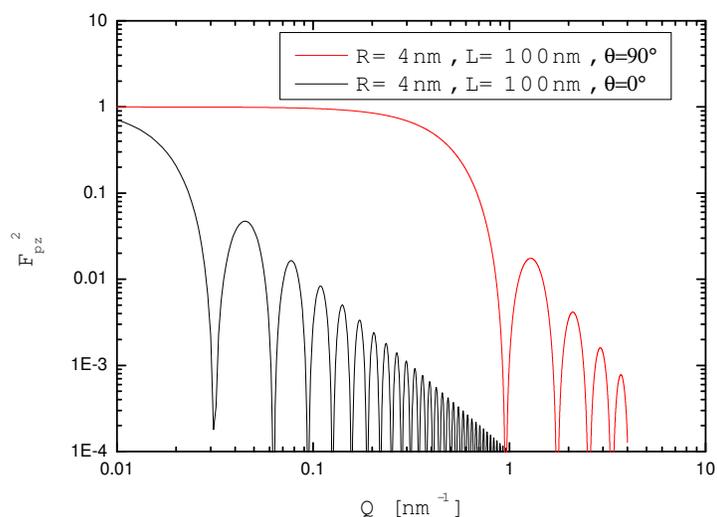


Abbildung 4: Der theoretischer Verlauf der Streuintensität von zylindrischen Objekten, senkrecht zu \mathbf{Q} (schwarz) und parallel zu \mathbf{Q} (rot) orientiert.

Besselfunktion erster Ordnung.

Für den Fall einer festgelegten Orientierung vereinfacht sich Gleichung 15 zu:

$$F_{pz}(\mathbf{Q}, 0) = \frac{\sin(LQ)}{LQ} \quad (16)$$

$$F_{pz}(\mathbf{Q}, \pi/2) = \frac{2J_1(QR)}{QR} \quad (17)$$

Für das Beispiel eines Zylinders mit einem Radius von 4 nm und einer Höhe von 100 nm ist der sich ergebende Verlauf der Streuintensität für zwei Orientierungen in Abbildung 4 gezeigt. In Richtung der Zylinderlängsachse $\theta = 0$ ist die Streuintensität nur noch von der Länge des Zylinders abhängig. Senkrecht zur Zylinderachse bleibt nur die Abhängigkeit vom Zylinderradius. Für den gezeichneten Fall, dass die Höhe des Zylinders wesentlich größer ist als dessen Durchmesser, erkennt man bei kleinen Q -Werten in der parallelen Richtung einen Anstieg der Intensität, während sie senkrecht zum Zylinder bei kleinen Q -Werten konstant ist.

– Kern-Hülle-Strukturen

Die Teilchen setzen sich hier aus einem kugelförmigen Kern und einer sich anschließenden Kugelschale zusammen. Für die Berechnung der Streuintensität eines solchen Teilchens erweist es sich als praktikabel, nicht dessen Formfaktor, sondern die Streuamplitude f zu betrachten (s.a. Gl. 4). Die Streuamplitude setzt sich dabei aus den einzelnen Amplituden der Komponenten zusammen:

$$\begin{aligned} f(Q, R, D, \Delta\eta_K, \Delta\eta_H) &= f(Q, R, \Delta\eta_K) + f(Q, R, D, \Delta\eta_H) \\ &= V_K \Delta\eta_K F_{pk}(RQ) + V_{KH} \Delta\eta_H F_{pk}((R+D)Q) - V_K \Delta\eta_H F_{pk}(RQ) \\ &= V_K (\Delta\eta_K - \Delta\eta_H) F_{pk}(RQ) + V_{KH} \Delta\eta_H F_{pk}((R+D)Q) \end{aligned} \quad (18)$$

Dabei ergibt sich die Streuamplitude der Kugelschale $f(Q, R, D, \Delta\eta_H)$, indem von der Streuamplitude eines Teilchens des Radius $(R+D)$ die Streuamplitude eines Teilchens mit dem Radius R abgezogen wird. Zu der Streuamplitude der Kugelschale kommt jetzt noch die Streuamplitude der inneren Kugel $f(Q, R, D, \Delta\eta_H)$ hinzu. Die Streuamplituden hängen hier vom Kugelformfaktor F_{pk} , dem Kontrast der Hülle $\Delta\eta_H$, dem Kontrast des Kerns $\Delta\eta_K$ und den jeweiligen Teilchenvolumina V ab.

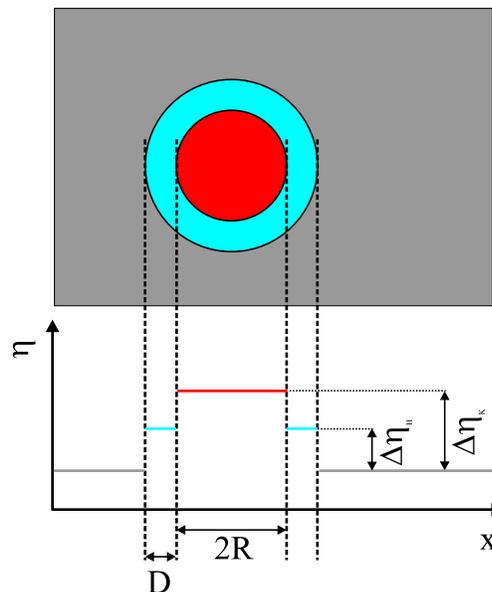


Abbildung 5: Modell eines Kern-Hülle-Teilchens mit einem modellhaften Verlauf der Streulängendichte.

- nicht identische Teilchen

Die Gleichung 11 lässt sich problemlos auch auf ein System zentrosymmetrischer verschiedener Teilchen erweitern, soweit sie verdünnt und wechselwirkungsfrei vorliegen. In diesem Fall ergibt sich die Intensität als Summe der einzelnen Teilchenbeiträge j mit ihren individuellen Formfaktoren F_{pj} .

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \sum_j V_{pj}^2 N_{pj} \Delta\eta_j^2 |F_{pj}(\mathbf{Q})|^2 \quad (19)$$

In der Gleichung 19 lassen sich durch die Einführung einer Größenverteilung $N(R)$ die Teilchen gleicher Sorte zusammenfassen, sodass sich Gleichung 19 in folgender Form schreiben lässt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{V} \sum_i \Delta\eta_i^2 \int N_i(R) V_i^2(R) |F_{pi}(\mathbf{Q})|^2 dR. \quad (20)$$

Die Summation in Gleichung 20 erfolgt nun über die verschiedenen Teilchensorten. Für die oben eingeführte Größenverteilung gilt dabei $\int N(R) dR = 1$.

- **konzentrierte Systeme monodisperser sphärischer Teilchen**

Für Systeme, in denen die Position der Teilchen nicht mehr gleich verteilt ist, muss im Integral der Gleichung 10 die relative Position der Teilchen mit berücksichtigt werden. Dabei kann unter Benutzung des in Gleichung 12 eingeführten Formfaktors die Integration über das Probenvolumen in eine Summation über alle Teilchen j mit ihren Formfaktoren F_j , Volumen V_j und Kontrast $\Delta\eta_j$ überführt werden.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{N} \left| \int_V \Delta\eta(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \\ &= \frac{1}{N} \left| \sum_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \int_{V_j(\mathbf{R}_j)} \Delta\eta_j e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)} d^3\mathbf{r} \right|^2 \\ &= \frac{1}{N} \left| \sum_j V_j \Delta\eta_j F_j e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j} \right|^2 \end{aligned} \quad (21)$$

Eine zum Betragsquadrat identische Formulierung ist die Multiplikation mit dem konju-

giert komplexen:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{1}{N} \sum_j \sum_k V_j V_k \Delta\eta_j \Delta\eta_k F_j F_k^* e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k)} \\ &= \frac{1}{N} \int_V d^3r \int_V d^3r' e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})} \left\langle \sum_{j,k} A_j A_k^* \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^k) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^j) \right\rangle \end{aligned} \quad (22)$$

Der Zusammenhang mit der Paardichte $n_2(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ wird durch die Einführung zweier Volumenintegrale ersichtlich. Der Übersichtlichkeit halber wurde der Term $A = V \Delta\eta F$ eingeführt. Unter der Annahme identischer Teilchen konnte A in Gleichung 23 aus der Summe herausgezogen werden. Der Rest der Summe beschreibt die Paardichte. Das ist die Anzahl der Teilchenpaare, gefunden zwischen dem Volumenelement \mathbf{r} , $d\mathbf{r}$ und \mathbf{r}' , $d\mathbf{r}'$.

$$\left\langle \sum_{m,n} A_j A_k^* \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}^m) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}^n) \right\rangle = V_p^2 \Delta\eta_p^2 |F_p|^2 n_2(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (23)$$

Üblicherweise werden die Korrelationen zwischen Teilchen nicht mit der Paardichte, sondern mit der Paarverteilungsfunktion $g(R)$ beschrieben, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, im Abstand $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| = R$ ein anderes Teilchen zu finden:

$$n_2(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) = n_2(R) = \frac{N}{V} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 g(R) \quad (24)$$

Setzt man die Definitionen für die Paardichte und Paarverteilungsfunktion (24+23) in Gleichung 22 ein, lautet die Formel für die Streuintensität bei identischen Teilchen:

$$I(\mathbf{Q}) = V_p^2 \Delta\eta_p^2 |F_p|^2 \underbrace{\left[1 + \frac{N}{V} \int d^3R e^{i\mathbf{Q}\mathbf{R}} (g(R) - 1) \right]}_{S(\mathbf{Q})} + V_p^2 \Delta\eta_p^2 |F_p|^2 n(2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q}) \quad (25)$$

Dabei wurde von $g(R)$ der Wert $\lim_{R \rightarrow \infty} g(R) = 1$ abgezogen, welcher in der Intensität nur einen Beitrag in Vorwärtsrichtung ($Q = 0$) liefert. Der Zusammenhang der Paarverteilungsfunktion mit dem Strukturfaktor wird bei monodispersen sphärischen Teilchen somit über eine Fouriertransformation hergestellt.

Der Vergleich der Gleichung 25 mit Gleichung 11 zeigt für den verdünnten Fall, dass der in Gleichung 25 definierte Strukturfaktor $S(\mathbf{Q})$ multiplikativ zu dem Streuverhalten des verdünnten Systems hinzu kommt.

Für nicht zu große Konzentrationen lässt sich die Paarverteilungsfunktion direkt mit dem

effektiven Wechselwirkungspotential $V_{eff}(R)$ verknüpfen [35]:

$$g(R) \cong e^{\left(\frac{-V_{eff}(R)}{k_B T}\right)} \quad (26)$$

Umgekehrt ermöglicht der Strukturfaktor auch Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen in einem System.

- **magnetische Teilchen**

Neben der Neutronenstreuung aus der Kern-Neutron-Wechselwirkung tritt bei magnetischen Systemen zusätzlich noch ein Streubeitrag aus der Wechselwirkung des magnetischen Moments des Neutrons mit der Magnetisierung \mathbf{M} der Probe auf. Dabei liefert nur die Komponente der Magnetisierung einen Streubeitrag, die senkrecht auf \mathbf{Q} steht. Somit enthält der Formfaktor für die magnetische Streuung \mathbf{F}_M neben dem Teilchenformfaktor F_N noch einen Term, der vom Winkel Ψ zwischen \mathbf{Q} und \mathbf{M} abhängt.

– polarisierte Neutronen ohne Polarisationsanalyse nach der Streuung

Die Streuamplituden bei Spinerhaltung A^{++} , A^{--} und Spinumkehr A^{+-} , A^{-+} ergeben sich nach Moon, Riste und Koehler [36] zu:

$$\begin{aligned} A^{\pm\pm} &= F_N \mp F_{M_z}^\perp \\ A^{\pm\mp} &= -(F_{M_x}^\perp \pm iF_{M_y}^\perp) \end{aligned} \quad (27)$$

In dieser Gleichung bezeichnet z die Richtung der Polarisation der Neutronen in kartesischen Koordinaten und $F_{M_{x,y,z}}^\perp$ diejenige Komponente von \mathbf{F}_M , welche senkrecht auf \mathbf{Q} steht und sich aus folgender Gleichung ergibt [37]:

$$\mathbf{F}_M^\perp = \mathbf{F}_M - \left(\mathbf{F}_M \cdot \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|} \right) \cdot \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|} \quad (28)$$

Für das Beispiel einer Konfiguration, in der die Magnetisierung der Probe vollständig in z -Richtung und der Impulsvektor der Neutronen \mathbf{k} in y -Richtung liegt, kann

man für kleine $|\mathbf{Q}|$ schreiben:

$$\mathbf{F}_M = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ F_M \end{pmatrix} \text{ und } \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|} = \begin{pmatrix} \sin \Psi \\ 0 \\ \cos \Psi \end{pmatrix}.$$

Setzt man diese Definitionen in die Gleichungen 27 und 28 ein und bestimmt die Streuamplituden A^{++} , A^{--} , A^{+-} und A^{-+} ergibt sich die Streuintensität für polarisierte Neutronen nach:

$$\begin{aligned} I^-(Q, \Psi) &= |A^{--}|^2 + |A^{-+}|^2 \\ &= F_N^2 + [F_M^2 + 2F_N F_M] \sin^2 \Psi \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} I^+(Q, \Psi) &= |A^{++}|^2 + |A^{+-}|^2 \\ &= F_N^2 + [F_M^2 - 2F_N F_M] \sin^2 \Psi \end{aligned} \quad (30)$$

Von Interesse ist der Fall der polarisierten Neutronen und vollständig ausgerichteten magnetischen Momenten in der Probe, senkrecht zu dem Neutronenimpulsvektor. Die Streuintensität für verdünnte Systeme stellt sich hier aus einem isotropen Anteil und einem anisotropen Anteil dar. Der isotrope Anteil entstammt der Kernstreuung und der anisotrope Term der magnetischen Streuung und einer Interferenz aus magnetischer Streuung und Kernstreuung.

Bildet man die Differenz aus der Streuintensität für beide Polarisationsrichtungen, so bleibt nur der Interferenzterm aus dem magnetischem Formfaktor F_M und dem Formfaktor der Kernstreuung F_N übrig [38, 39]:

$$I^- - I^+ = 4F_N F_M \sin^2 \Psi \quad (31)$$

Damit ist es möglich, Intensitätsanteile abzutrennen, die nur von Teilchen stammen, deren F_M von 0 verschieden sind und somit eine magnetische Teilchenstruktur aufweisen müssen. Aus diesem Grund erweist sich der Interferenzterm als probates Hilfsmittel bei der Analyse komplexer Systeme mit magnetischen und unmagnetischen Anteilen.

Wenn die obige Annahme vollständiger Ausrichtung der Magnetisierung nicht zutrifft, sondern auf Grund von thermischen Fluktuationen die Magnetisierungsrichtung der Teilchen verschieden ist, muss eine so genannte Langevin-Funktion mit berücksichtigt werden. Der sich daraus veränderte Formalismus ist von Wiedenmann beschrieben worden [40].

– unpolarisierte Neutronen

Für den Fall einer Mittelung der Streuintensität beider Polarisationsrichtungen ergibt sich gerade wieder der Fall der unpolarisierten Neutronen, sodass eine Berechnung der Streuintensität für unpolarisierte Neutronen aus den Daten der polarisierten Neutronen möglich ist:

$$I^{unpol} = \frac{I^+ + I^-}{2} = F_N^2 + F_M^2 \sin^2 \Psi \quad (32)$$

Die Streuintensität für unpolarisierte Neutronen lässt sich also für zentrosymmetrische Teilchen in einen isotropen und einen anisotropen Anteil aufteilen. Während der isotrope Anteil von F_N^2 beschrieben wird, stammt der anisotrope Anteil von F_M^2 . Eine Analyse der Streudaten nach einem $\sin^2 \Psi$ -Verhalten ermöglicht den direkten Zugang zu dem magnetischen Streubeitrag und den Kernstreubeitrag. Die Abbildung 9 zeigt ein Beispiel der Trennung von magnetischem und Kernstreuteil.

3.2 Kontrastvariation

Für ein System aus mehreren Komponenten stellt sich die Streuintensität als eine Überlagerung der Streuung der einzelnen Komponenten dar. Die Bestimmung der strukturellen Parameter aller Komponenten aus dem Verlauf der Streuintensität einer Messung ist aus diesem Grund nur bedingt möglich. Allerdings ist es in bestimmten Fällen möglich, die Streulängendichten einzelner Komponenten gezielt zu variieren. Dies produziert einen Satz von Streuintensitäten, welche das gleiche System beschreiben. Dafür gibt es die magnetische und die chemische Kontrastvariation, welche im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Magnetische Kontrastvariation

Betrachtet man Gleichung 30 für die Streuintensität von polarisierte Neutronen in Richtung $\mathbf{Q} \perp \mathbf{M}$, so lässt sich die Streuintensität darstellen als:

$$I^{\mp}(\mathbf{Q} \perp \mathbf{M}) = (F_N \pm F_M)^2. \quad (33)$$

Für Systeme, in denen die magnetische Struktur mit der atomaren Struktur korrespondiert, sind die Formfaktoren für beide Systeme gleich. Die Abhängigkeit der Streuintensität von der Polarität der Neutronen ist dann nur noch durch die Streulängendichten gegeben:

$$(\Delta\eta^{\mp})^2 = (\eta_{\text{NUC}} \pm \eta_{\text{MAG}} - \bar{\eta})^2. \quad (34)$$

Hier zeigt sich, dass bei der Messung mit polarisierten Neutronen verschiedene Intensitätsverläufe anfallen, welche aber mit demselben Formfaktor und den nach Gleichung 34 bestimmten Kontrasten erklärbar sein müssen.

Chemische Kontrastvariation

Auf Grund der Tatsache, dass verschiedene Isotope einiger Elemente die gleichen chemischen Eigenschaften haben, ist es möglich, sich praktisch identische Proben mit verschiedenen Isotopenzusammensetzungen herzustellen. Da aber die Streulängendichten für Neutronen sehr unterschiedlich ausfallen, ist es möglich, den Streukontrast ausgewählter Komponenten der Probe gezielt zu verändern. Für das Beispiel eines organischen Materials in einer wässrigen Lösung (siehe Tab. 2) lässt sich so bei Deuterierung des Lösungsmittels nicht nur eine zusätzliche Streuinformation erhalten, sondern auch der Streukontrast um einen Faktor 3,4 bei dem System Glukose - Wasser erhöhen. Da die Streuintensität proportional zum Quadrat des Streukontrastes ist, ergibt sich für ein identisches System mit Deuterierung ein Anstieg der Streuintensität um den Faktor 10.

Tabelle 2: Streulängendichten und Kontraste im System Wasser - (alpha-)Glukose.

Matrix	H ₂ O	D ₂ O	C ₆ H ₁₂ O ₆
η [10^{10} cm ⁻²]	-0,56	6,33	1,00
$\Delta\eta$ [10^{10} cm ⁻²]	1,56	5,33	0
$(\Delta\eta)^2$ [10^{20} cm ⁻⁴]	2,43	28,41	0

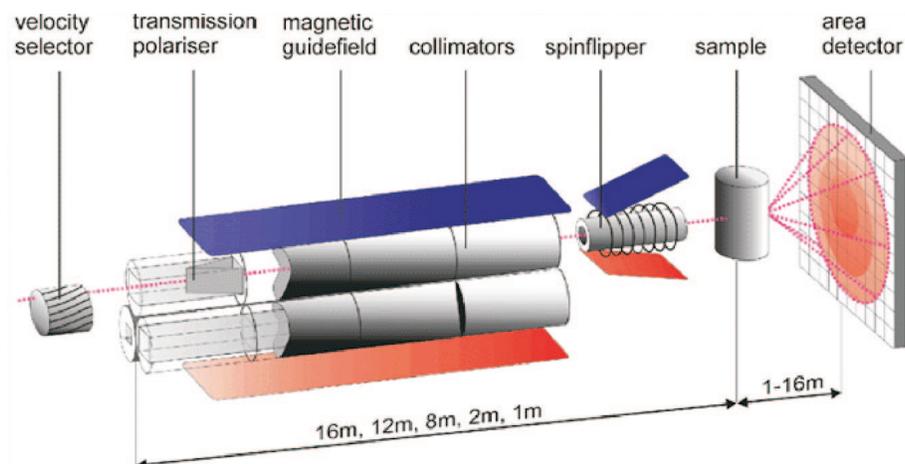


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Neutronenkleinwinkelanlage nach Keller [42].

3.3 SANS-Anlage V4

Alle Neutronenkleinwinkel-Untersuchungen wurden am Instrument V4 des BER-II-Reaktor im Hahn-Meitner-Institut Berlin durchgeführt. Im folgenden sollen einige wesentliche Eigenschaften des Instruments beschrieben werden. Eine detaillierte Dokumentation ist jedoch auch verfügbar [41].

Die Abbildung 6 zeigt schematisch den Aufbau des SANS-Instruments V4. Die vom Reaktor kommenden Neutronen geben zunächst in der so genannten *kalten Quelle* durch Stöße mit auf 25-35 K gekühlten Wasserstoffmolekülen einen Teil ihrer thermischen Energie ab. Das hat eine Verschiebung des Wellenlängenspektrums hin zu längeren Wellenlängen zur Folge. Damit wird erst eine Messung bei kleinen Streuvektorbeträgen ermöglicht, wie an Gleichung 3 abzulesen ist. Die Neutronen treffen nach der kalten Quelle auf den Geschwindigkeitsselektor. Er besteht aus einer Turbine mit leicht verdrillten neutronenabsorbierenden Flügeln. Eine Veränderung der Turbinengeschwindigkeit bzw. Turbinenorientierung hat dabei einen Einfluss auf die selektierte Wellenlänge und die Wellenlängenverteilung. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben wurde in den meisten Fällen bei einer Wellenlänge von $\lambda = 0,6$ nm und einer Wellenlängenverteilung von $\Delta\lambda/\lambda = 0,1$ gearbeitet.

Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, treffen die Neutronen nach dem Geschwindigkeitsselektor

auf ein Kollimationssystem. Es besteht aus einer Kombination mehrerer evakuierter Rohrsegmente, welche das Ende des Neutronenleiters 2 m, 4 m, 8 m, 12 m oder 16 m vor der Probe ermöglichen. Ein auf bis zu 2 m vor die Probe reichender Neutronenleiter würde den höchsten Neutronenfluss bei gleichzeitiger maximaler Strahldivergenz bedeuten. Im ersten Kollimationssystem besteht die Möglichkeit, einen Neutronenleiter mit einem Transmissionspolarisator in den Strahl zu bringen [42]. Er polarisiert die Neutronen(down) und besitzt eine Effizienz von ca. 30%, wobei theoretisch ein Wert von 50% möglich wäre. Damit die polarisierten Neutronen nicht bis zur Streuung an der Probe depolarisieren, wurde ein magnetisches Führungsfeld um das Kollimationssystem gelegt. Kurz vor der Probe befindet sich der Spinflipper. Wird er aktiviert, erzeugt er ein Hochfrequenzfeld, in dem der Spin der Neutronen mit einer Effizienz von 98% umgekehrt wird. Mit diesem Aufbau ist es somit möglich, mit polarisierten Neutronen beider Polarisationszustände, als auch mit unterschiedlichen Strahlkonvergenzen und Flüssen zu arbeiten. In einer Entfernung von ungefähr 16 m nach dem Geschwindigkeitsselektor befindet sich die Probenkammer. Sie kann evakuiert bzw. mit Helium oder Luft betrieben werden. Da mit flüssigen Proben gearbeitet wurde und zum Zeitpunkt der Messungen kein vakuumdichter Probenverschluss existierte, wurden alle hier beschriebenen Neutronen-Messungen in einer Heliumatmosphäre durchgeführt. Zusätzlich hat man die Möglichkeit, einen Elektromagneten in den Probenkessel einzubauen, welcher an der Probe ein homogenes Feld von bis zu 1,1 T ermöglicht.

An den Probenkessel schließt sich das Detektorrohr an. In ihm befindet sich ein fahrbarer Detektor, welcher in einer Entfernung von 1,2 m und 16 m zur Probe bewegt werden kann. Das Detektorrohr ist ebenfalls evakuiert, um einen möglichst geringen Intensitätsverlust durch Luftabsorption bzw. einen möglichst geringen Streuuntergrund durch Luftstreuung zu erreichen. Zusammen mit dem Kollimationssystem kann ein Optimum im Neutronenfluss und in der Geräteauflösung erreicht werden, wenn die Entfernung Probe - Detektor gleich dem Abstand vom Neutronenleiter zur Probe ist. Der Detektor selbst besteht aus 64 x 64 Elementen von je 1 cm Größe.

Die vom Detektor zweidimensional registrierte Neutronenanzahl wurde durch das Softwarepaket BERSANS [43] von der mitgezählten Hintergrundstrahlung befreit. Durch eine mit dem Probenzyklus gemessene Wasserprobe wurden die Streudaten mit BERSANS normiert.

3.4 Analyse der Daten

Dieser Abschnitt widmet sich der Beschreibung verschiedener Formalismen, welche zur Datenanalyse genutzt werden. So zeigt sich in den Gleichungen 30 und 32, dass sich die Streuintensität bei sphärischen Teilchen immer in einen $\sin^2\Psi$ Term $B^\pm(Q)$ und in einen isotropen Anteil $A(Q)$ aufspaltet. Dabei ist Ψ der Winkel zwischen dem Streuvektor \mathbf{Q} und der Magnetisierungsrichtung der Probe.

Häufig kommt es vor, dass die Magnetisierungsrichtung der Probe horizontal orientiert ist (s. Abbildung 7). Man kann sehen, dass für polarisierte Neutronen für $\Psi = 0$, also in Richtung der Magnetisierung, nur der Kernstreuanteil auftritt. In Richtung $\Psi = \frac{\pi}{2}$, also $\mathbf{Q} \perp \mathbf{M}$, ist die Streuintensität polarisationsabhängig. Abbildung 8 veranschaulicht das am Beispiel eines Magnetit-Ferrofluids. Eine Analyse der zweidimensionalen Streudaten nach der $\sin^2\Psi$ -Abhängigkeit liefert dann die Anteile $A(Q)$ und $A(Q) + B^\pm(Q)$, welche jetzt eindimensional sind. Im folgenden werden die aus dieser Analyse stammenden Daten von $A(Q) + B^\pm(Q)$ als die Streuintensität für polarisierte Neutronen I^\mp bezeichnet.

Für unpolarisierte Neutronen gibt es ebenfalls eine $\sin^2\Psi$ -Abhängigkeit. Nur liefert hier die $\sin^2\Psi$ -Analyse einen isotropen Anteil $I^{\text{NUC}} = F_N^2$ und einen anisotropen Anteil $I^{\text{MAG}} = F_M^2$.

Im Falle einer Strukturbildung in der Probe kommt es zu Abweichungen von dem in Gleichung 30 beschriebenen verdünnten und wechselwirkungsfreien System. In solchen Fällen ist eine $\sin^2\Psi$ -Analyse nicht mehr möglich und man muss zu der radialen Mittelung innerhalb kleiner Winkelbereiche um $\Psi = \frac{\pi}{2}$ und $\Psi = 0$ übergehen. Dann erhält man eindimensionale Streuintensitäten, welche mit Gleichung 25 analysiert werden können.

Da nach Gleichung 11 die Teilchenanzahl N_p und der Kontrast $\Delta\eta^2$ direkt in der Streuintensität skaliert sind, ist es ohne Kenntnis beider Parameter nicht möglich, normierte Werte zu bestimmen, sondern nur das Produkt $N_p\Delta\eta^2 = N_{p,nor}\Delta\eta_{nor}^2$. Im Fall der polarisierten Neutronen ist aber nur $\Delta\eta$ von der Polarisation abhängig, sodass der Quotient $\frac{\Delta\eta_{nor,-}^2}{\Delta\eta_{nor,+}^2} = \frac{\Delta\eta_-^2}{\Delta\eta_+^2}$ ist, wenn für beide Analysen der gleiche unnormierte Volumenanteil eingesetzt wurde. Dieser Quotient ist also auch für unnormierte Werte identisch mit dem Quotienten der normierten Streukontraste und kann zur Bestimmung der Streukontraste bzw. Streulängendichten genutzt werden. Das ist insbesondere für die Systeme von Bedeutung, die aus zwei Komponenten bestehen. Für einen Anteil x_A der Komponente A und $1 - x_A$ der Komponente B, deren Streulängendichten bekannt sind, lässt sich in Abhängigkeit des Anteils x_A der Quotient $\frac{\Delta\eta_-^2}{\Delta\eta_+^2}$ theoretisch ermitteln und mit dem experimentell bestimmten Quotienten vergleichen. Der daraus berechenbare Wert von x_A ermöglicht dann die Normierung der Streulängendichten und somit auch der Teilchenanzahl.

Die Analyse der gemessenen Streukurven wurde mit zwei Softwarepaketen durchgeführt, zum einen SASFIT von J. Kohlbrecher [44] und zum anderen eine Software von A. Heinemann [45].

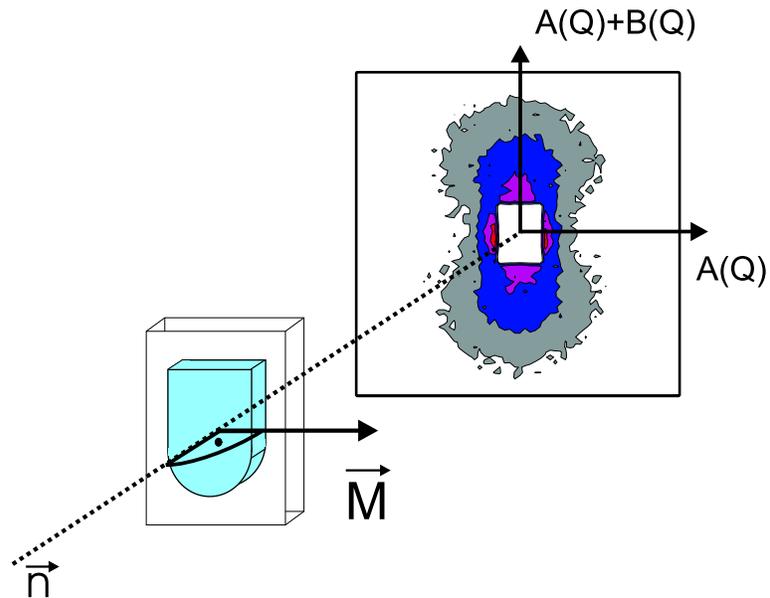


Abbildung 7: Verlauf der zweidimensionalen Streuintensität, wenn die Magnetisierungsrichtung der Probe senkrecht zur Flugrichtung der Neutronen ist.

Beide Softwarepakete arbeiten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Nutzung einer indirekten Fouriertransformation. Dazu werden eine parametrisierte Größenverteilung und die Parameter eines gewählten Formfaktors so lange variiert, bis der sich aus dem Strukturmodell errechnete Verlauf der Streuintensität gut mit den Messwerten übereinstimmt.

4 Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt werden die einzelnen Kleinwinkelstreudaten mit der dazu gehörenden Analyse vorgestellt. In den Experimenten (vgl. dazu Abschnitte 4.1 - 4.3) wurden Ferrofluidproben im verdünnten Zustand mit ca. 1 vol.% Anteil an magnetischen Teilchen untersucht. Das bietet den Vorteil, dass alle Teilchen als unabhängig und gleichverteilt betrachtet werden können. In diesem Fall wird der in Gleichung 25 eingeführte Strukturfaktor zu 1 und muss in der Datenanalyse nicht mit betrachtet werden. Die aus den Messdaten zu extrahierenden Daten reduzieren sich auf die Streulängendichten, Volumenanteile und Formfaktoren.

Um die Struktur von Ferrofluiden zu untersuchen wurden Analysen von Variationen der Ferrofluidkomponenten Kern, Hülle bzw. Stabilisierung und Lösungsmittel vorgenommen. Bei den Kernmaterialien wurden Kobalt und Magnetit untersucht. Die Stabilisierungen im Abschnitt 4.1 zur Variation des Hüllenmaterials waren karamelisiertes Dextran, Laurinsäure und Marlipal sowie ein elektrostatisch stabilisiertes Ferrofluid [46, 47]. In diesen Untersuchungen war Magnetit jeweils das magnetische Material und Wasser bzw. schweres Wasser das Lösungsmittel. Der Einfluss des Lösungsmittels wurde an einer Reihe von Magnetitferrofluiden, stabilisiert mit Oleoylsarkosin, sowohl in Wasser als auch in Toluol untersucht[48].

Für eine Abschätzung der Genauigkeit der verwendeten Modelle wurden im Abschnitt 4.4 der Einfluss verschiedener Parameter auf den Verlauf von theoretischen Streukurven bestimmt. Im Abschnitt 4.5 wurden konzentrierte Kobaltfluide untersucht, in denen Strukturbildungsphänomene unter Einwirkung eines externen magnetischen Feldes vermutet werden [49, 50].

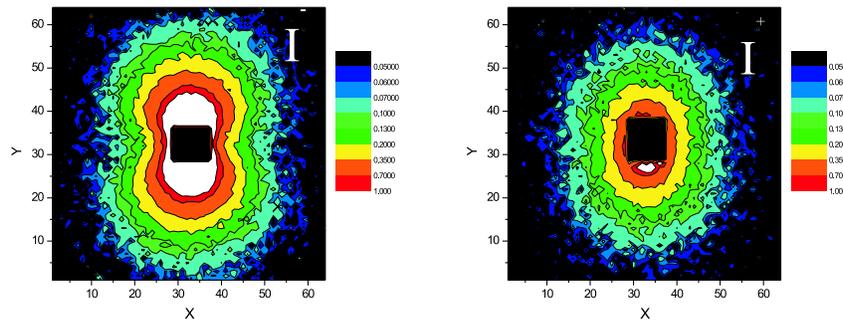


Abbildung 8: Zweidimensionale Intensitätsverläufe für das elektrostatisch stabilisierte Ferrofluid mit polarisierten Neutronen.

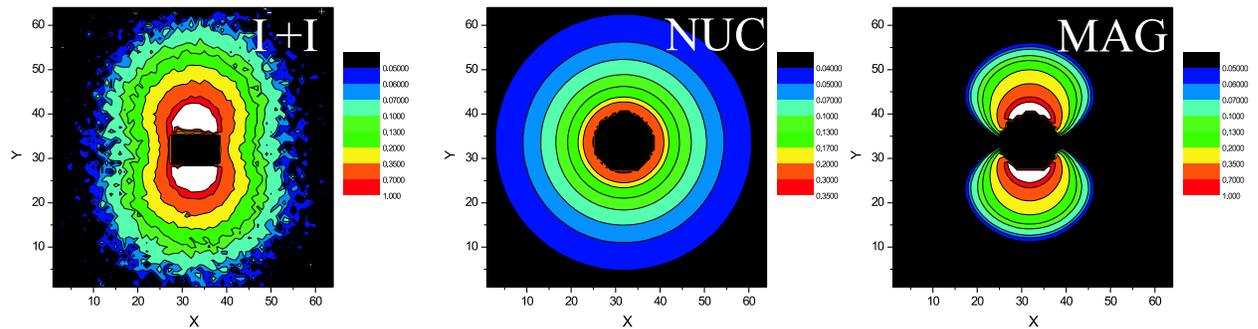


Abbildung 9: Zweidimensionale Intensitätsverläufe für das elektrostatisch stabilisierte Ferrofluid mit unpolarisierten Neutronen ($I^- + I^+$) und dem nach einer $\sin^2\Psi$ Analyse errechneten Streuanteil der Kernstreuung (NUC) und magnetischer Streuung (MAG).

4.1 Variation des Hüllenmaterials

4.1.1 Elektrostatisch stabilisierte Ferrofluide

Da ein elektrostatisch stabilisiertes Ferrofluid nur aus zwei Komponenten (Lösungsmittel und magnetische Teilchen) besteht, stellt es das einfachste der untersuchten Systeme dar und soll deshalb hier an erster Stelle behandelt werden. Als magnetisches Material wurde Magnetit (Fe_3O_4) verwendet, welches nach elektrostatischer Aufladung in Wasser mit hohem Deuterierungsgrad dispergiert wurde (vgl. Kap. 2.1.1 und 2.2).

Die mit diesem System gemessenen zweidimensionalen Intensitätsverläufe für polarisierte Neutronen zeigt Abbildung 8. Nach Gleichung 32 ergibt sich die Streuintensität bei unpolarisierten Neutronen aus der Summe der Streuintensitäten beider Polarisationszustände. Für diesen Fall besteht der isotrope Anteil der Streuung aus dem Beitrag der Kernstreuung. Der anisotrope Anteil wird mit einem $\sin^2\Psi$ -Verhalten beschrieben und entstammt der magnetischen Streuung.

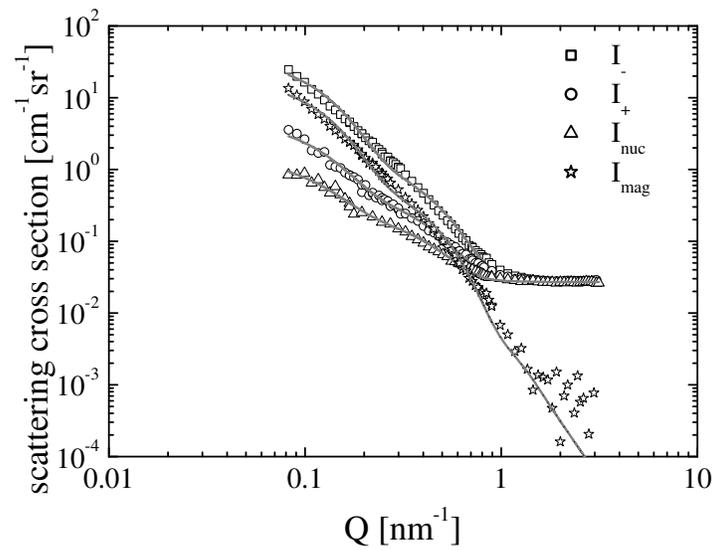


Abbildung 10: Streuintensitäten der elektrostatisch stabilisierten Ferrofluidprobe. I^- und I^+ bestimmt mit polarisierten Neutronen in Richtung $Q \perp H$. Für unpolarisierte Neutronen errechneter der Kernstreuanteil I^{Nuc} und der magnetische Streuanteil I^{MAG} . Die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen Intensitätsverläufen mit den errechneten Modellparametern.

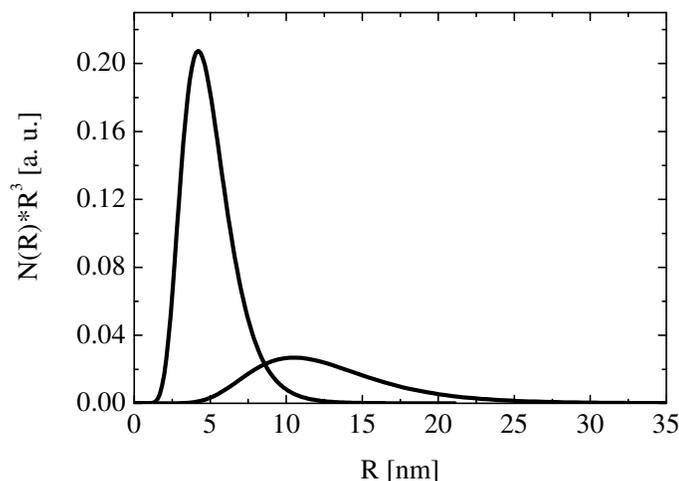


Abbildung 11: Volumengewichtete Größenverteilung für die elektrostatisch stabilisierte Ferrofluidprobe.

Der unpolarisierte Fall und die beiden getrennten Anteile der Kernstreuung und magnetischer Streuung sind in Abb. 9 gezeigt. Aus den gezeigten zweidimensionalen Intensitätsverläufen wurden nach der im Abschnitt 3.4 beschriebenen Vorgehensweise die Streukurven der Abb. 10 errechnet. Sie zeigen keine Strukturen wie Minima, welche den Schluss auf ein komplexes Strukturmodell zulassen würden.

Für die Analyse dieser Daten wurde zunächst vom einfachsten denkbaren Fall ausgegangen, d.h. von kugelförmigen Teilchen, welche homogen und magnetisch sind. Dieses Modell zeigte bei großen Q -Werten gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten, allerdings signifikante Abweichungen bei kleinen Q -Werten. Bei Annahme einer zweiten Fraktion von größeren Teilchen, ebenfalls kugelförmig und magnetisch, lässt sich die gemessene Intensität im kompletten Q -Bereich erklären. Die aus diesem Modell errechneten Intensitäten sind in Abb. 10 als Linien eingezeichnet.

Beide Fraktionen von Teilchen wurden mit einer logarithmischen Normalverteilung angenommen, welche volumengewichtet in Abb. 11 zu sehen ist. Es ergibt sich ein mittlerer volumengewichteter Radius für die kleinen Teilchen von 4,0 nm und für die große Fraktion 9,8 nm. Der inkohärente Streuanteil liefert bei verdünnten wässrigen Proben den Anteil des Wasserstoffs im Lösungsmittel und damit den Grad der Deuterierung des Lösungsmittels. Somit konnte indirekt der Wert für die Streulängendichte des Lösungsmittels von $6,21 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ aus dem inkohärenten Untergrund bestimmt werden.

Da nach Gleichung 11 die Teilchenanzahl und der Streukontrast korreliert sind, können nicht beide Parameter unabhängig voneinander bestimmt werden.

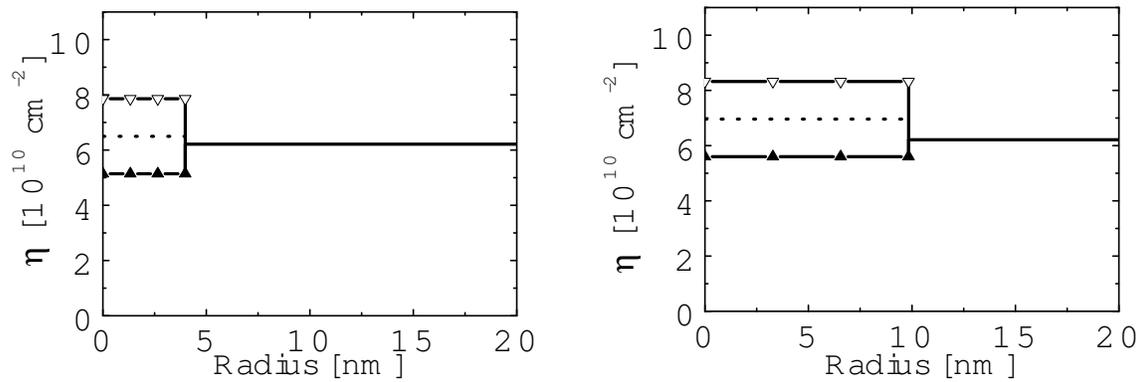


Abbildung 12: Streulängendichteprofile der elektrostatisch stabilisierten Ferrofluidprobe. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-

Für beide Fraktionen hängen aber die bestimmten Streukontraste von der Polarisation der Neutronen ab. Da als magnetisches Material nur Magnetit möglich ist, konnten mit der errechneten Streulängendichte des Lösungsmittels alle Streulängendichten normiert werden. Den Verlauf der Streulängendichten für beide Teilchensorten zeigt Abb. 12. Die errechneten Volumenanteile betragen für die Fraktion kleiner Teilchen 0,79 vol.% und für die großen Teilchen 0,27 vol.%.

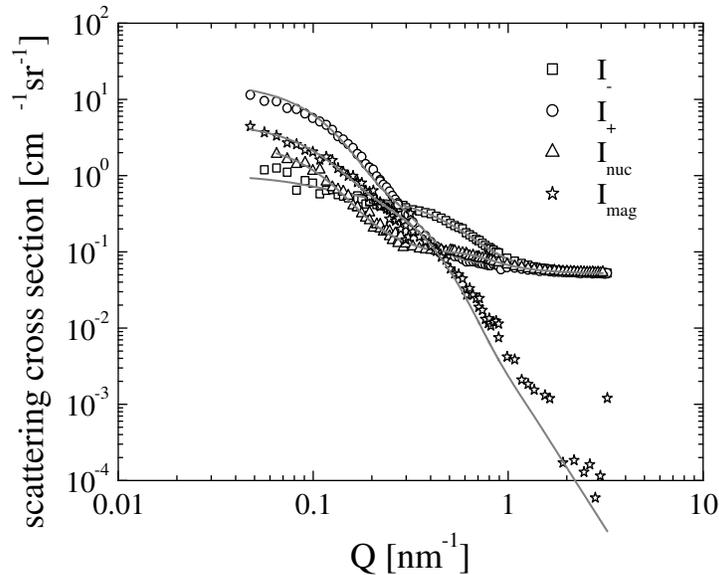


Abbildung 13: Streuintensitäten der mit karamelisiertem Dextran stabilisierten Ferrofluidprobe. I^- und I^+ bestimmt mit polarisierten Neutronen in Richtung $Q \perp H$. Für unpolarisierte Neutronen errechnet der Kernstreuanteil I^{NUC} und der magnetische Streuanteil I^{MAG} .

4.1.2 Dextran stabilisierte Ferrofluide

Abbildung 13 zeigt die entsprechend den Ausführungen im Abschnitt 3.1 bestimmten Streuintensitäten I^- , I^+ , I^{NUC} und I^{MAG} der Ferrofluidprobe, bestehend aus Fe_3O_4 als magnetische Partikel und karamelisiertem Dextran als stabilisierendem Hüllenmaterial [21]. Die Partikel waren dispergiert in Wasser mit verschiedenen Deuterierungsgraden. Die in Abb. 13 gezeigten Intensitäten entsprechen der Probe mit dem höchsten Deuterierungsgrad. Das hier beobachtete Überkreuzen der Streuintensitäten bei dem Wechsel des Neutronenspins wurde schon früher bei anderen Ferrofluidproben beobachtet und stellte sich als ein charakteristisches Verhalten für ein Kompositpartikel heraus, welches aus einem magnetischem Kern und einer unmagnetischen Hülle besteht [51].

Tatsächlich reicht aber die Annahme eines solchen Teilchens allein nicht aus, um alle 4 Streuintensitäten hinreichend zu erklären. Wie schon bei den elektrostatisch stabilisierten Ferrofluiden (Kap. 4.1.1) wurde eine zweite Teilchensorte benötigt, um eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Intensitäten (Punkte) und modellierten Intensitäten (Linien) zu erreichen. Die diesem Modell zugrunde liegenden Werte für die Streulängendichten zeigt Abb. 14 a) für

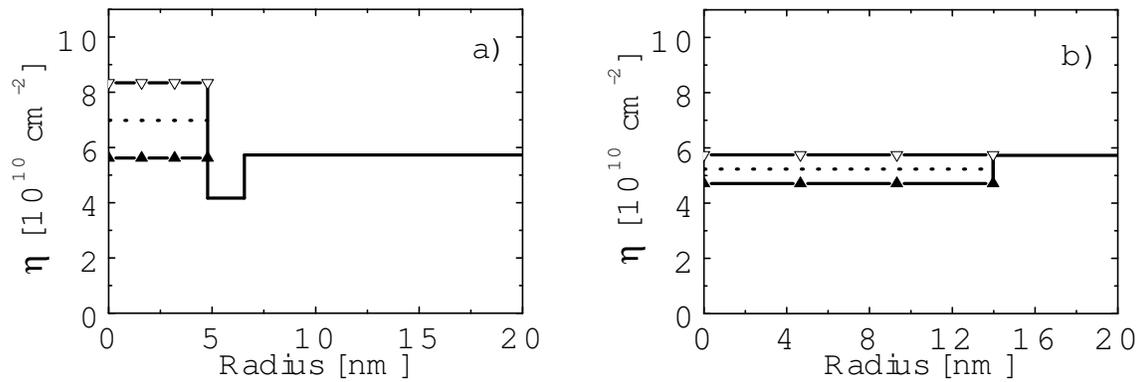


Abbildung 14: Streulängendichteprofile der Ferrofluidprobe mit karamelisiertem Dextran als Hüllenmaterial. a) Kern-Hülle-Teilchen, b) große hüllenlose Teilchen. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^- .

das Kern-Hülle-Ferrofluidteilchen und b) für ein größeres, ebenfalls kugelförmiges Teilchen, welches außerdem eine niedrigere Magnetisierung aufweist.

Für das Magnetit des magnetischen Kerns wurden die theoretischen Werte für die Kernstreulänge von $6,98 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ und die magnetische Streulängendichte $1,36 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ angenommen. Es ergibt sich damit ein Wert von $4,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für die Streulängendichte der Dextranhülle. Für gewöhnliches Dextran (Alphaglukose) wäre ein Wert von $1,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ zu erwarten. In der Modellierung ergab sich ein konstanter Wert für die Dicke der Dextranschicht von $1,8 \text{ nm}$ und ein volumengewichteter Mittelwert für den Radius der Magnetitkerne von $4,8 \text{ nm}$.

Die in Abb. 14 gezeigten Streulängendichten für die großen Teilchen wurden aus dem Verhältnis $\Delta\eta_-^2 / \Delta\eta_+^2$ bestimmt (s. Kap. 3.4). In diesem Fall wurde außerdem noch berücksichtigt, dass die größere Fraktion von Teilchen zusätzlich karamelisiertes Dextran enthalten können. In der Tat ist die Kernstreulänge (gestrichelte Linie) der größeren Fraktion von Teilchen gegenüber dem Kern-Hülle-Teilchen abgesenkt und die magnetische Streulängendichte (Differenz zwischen der Streulängendichte im polarisierten Fall und der Kernstreulängendichte) ist ebenfalls geringer. Es ergibt sich ein Wert von 38% für den Volumenanteil des Magnetits in der größeren Fraktion. Aus den geometrischen Daten (Radius und Hüllendicke) für das Ferrofluidteilchen errechnet sich allerdings ein Volumenanteil von 39% für das Magnetit in dem Kern-Hülle-Teilchen. Für die Analyse der Streudaten wurde für beide Fraktionen von Teilchen eine logarithmische Normalverteilung verwendet, welche in Abb. 15 zu sehen ist.

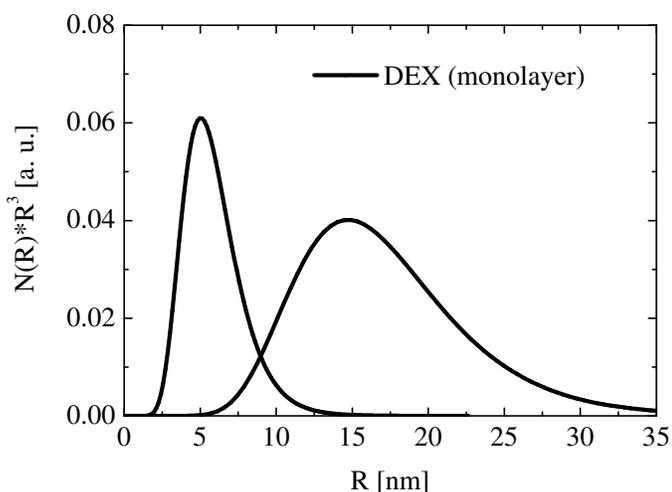


Abbildung 15: Volumengewichtete Größenverteilung für die mit karamelisiertem Dextran stabilisierte Ferrofluidprobe.

4.1.3 Tensid stabilisierte Ferrofluide

Auf Grund der Vielzahl möglicher Tenside für die Stabilisierung magnetischer Teilchen ist es schwierig, eine allgemein gültige Diskussion anhand eines einzigen Datensatzes durchzuführen. Um eine allgemein gültige Tendenz für den Aufbau und die Zusammensetzung Tensid stabilisierter Ferrofluide erkennbar zu machen, sollen in diesem Abschnitt die Ergebnisse der Strukturuntersuchung eines Ferrofluids, stabilisiert mit einer Mischung aus Laurinsäure und Marlipal, vorgestellt werden. Im Abschnitt 4.2 wird noch auf ein anderes Tensid stabilisiertes Ferrofluid eingegangen, wobei dort der Einfluss des Lösungsmittels näher betrachtet wird.

Die Streuintensitäten für die mit Laurinsäure und Marlipal stabilisierte Probe mit polarisierten Neutronen sind in Abb. 16 dargestellt. Hier ist erneut das typische Überkreuzen der Streuintensitäten zu beobachten. Zusätzlich ist die Streuintensität bei großen Q -Werten kaum von der Polarisation der Neutronen abhängig. Ursache dafür ist die Existenz einer weiteren Sorte von unmagnetischen Teilchen in der Probe. Da zur Stabilisierung der magnetischen Partikel die Tenside immer im Überschuss in die Probe gegeben werden, sind auch immer freie Tensidbestandteile mit hydrophoben und hydrophilen Komponenten vorhanden. Dieser Charakter der Tenside sorgt dann in den verschiedenen Lösungsmitteln, wie hier in Wasser, für die Bildung von so genannten Mizellen, um die eigene Grenzfläche mit Wasser zu minimieren. Sobald die kritische Mizellbildungs-Konzentration (cmc) überschritten wird, sind solche Strukturen zu erwarten.

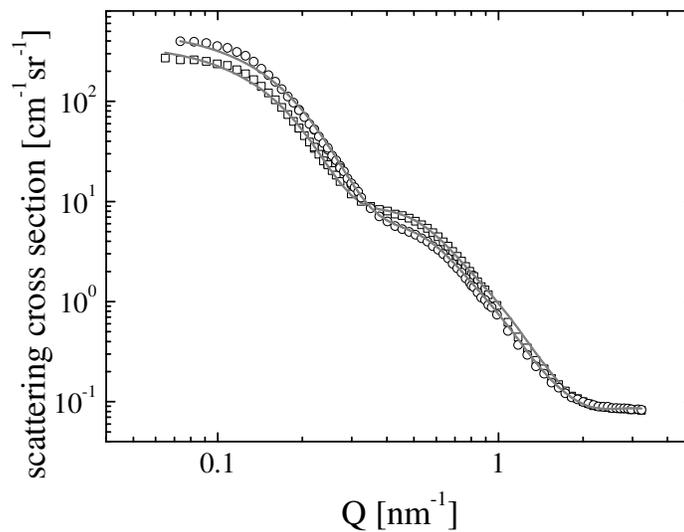


Abbildung 16: Streuintensitäten der mit Tensiden stabilisierten Ferrofluidprobe für polarisierte Neutronen und $Q \perp H$: I^- (Rechtecke) und I^+ (Kreise). Punkte entsprechen Messdaten und Linien Modellfits.

Die Analyse der Streuintensitäten zeigt dann auch, dass diese unmagnetischen Strukturen neben Aggregaten und Ferrofluidteilchen notwendig sind, um die gemessenen Intensitätsverläufe zu erklären. Das errechnete Kontrastprofil des unmagnetischen Tensidteilchens ist in Abb. 17 zu verfolgen. Es wird als ein homogenes kugelförmiges Teilchen modelliert. Nach Bendedouch [52] kann man für Mizellstrukturen bei SANS auch wesentlich komplexere Modelle benötigen. Da das Strukturmodell neben den Tensiden noch Aggregate und Ferrofluidteilchen enthält, umfasst das Modell im günstigsten Fall zehn freie Parameter. Dieses Modell ist aber ausreichend, um die Streuintensität zu erklären. Ein noch komplexeres Modell für die Tenside wäre auch möglich, aber prinzipiell durch den Fit nicht mehr von dem hier gewählten zu unterscheiden. Die volumengewichteten Größenverteilungen sind in Abb. 18 dargestellt.

Wie schon erwähnt, zeigt die Modellierung der Streuintensitäten in dieser Probe, wie auch in den in Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 beschriebenen Proben, die Existenz von Ferrofluidteilchen und einer Fraktion größerer Teilchen. Die normierten Streulängendichten sind in Abb. 17 für beide Fraktionen gezeigt. Für die Streulängendichte der Hüllschicht wurde ein Wert von $0,14 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ errechnet. Vergleicht man diesen Wert mit dem theoretischen Wert für ein Gemisch aus Marlipal und Laurinsäure von $0,19 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Der experimentell bestimmte Wert für die Streulängendichte des Tensidgemischs wurde auch für die Mizellstrukturen genutzt. Mit diesem Wert ergibt sich ein Volumenanteil von

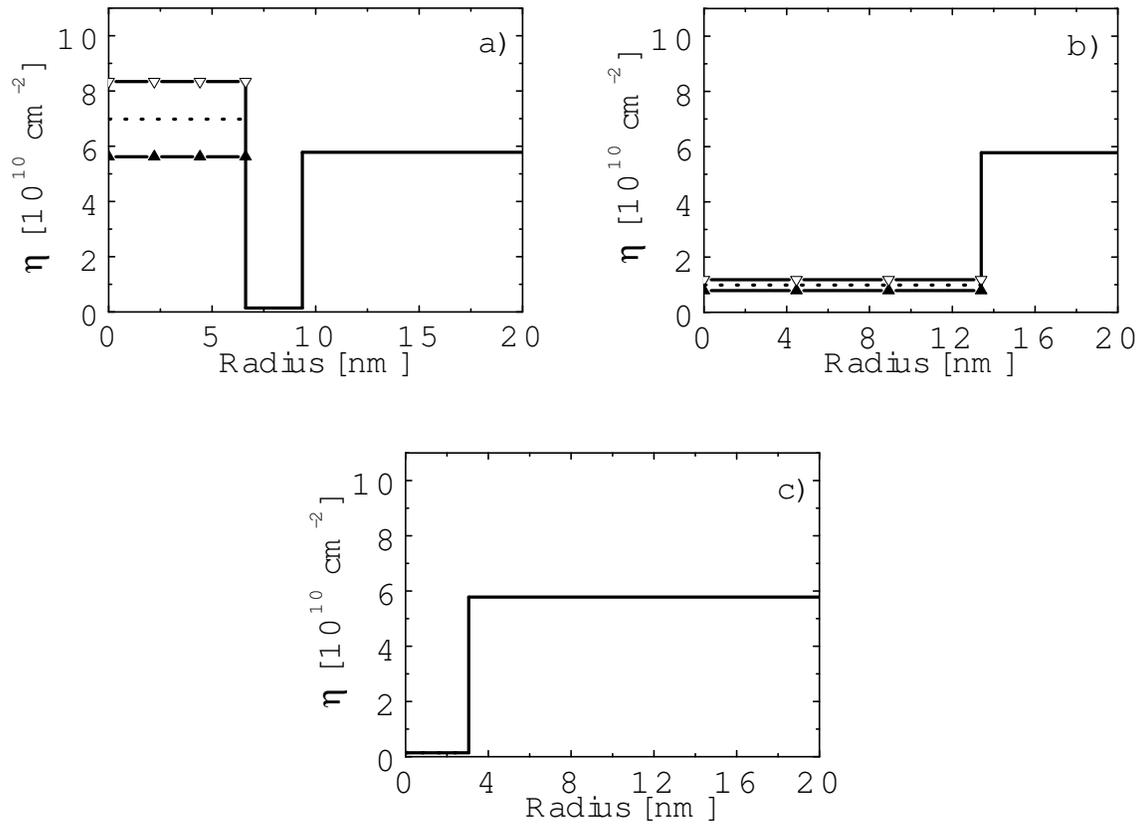


Abbildung 17: Streulängendichteprofile der Ferrofluidteilchen a), größere Fraktion magnetisierbarer Teilchen b) und freien Tensidteilchen c) der tensidstabilisierten Ferrofluidprobe. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^- .

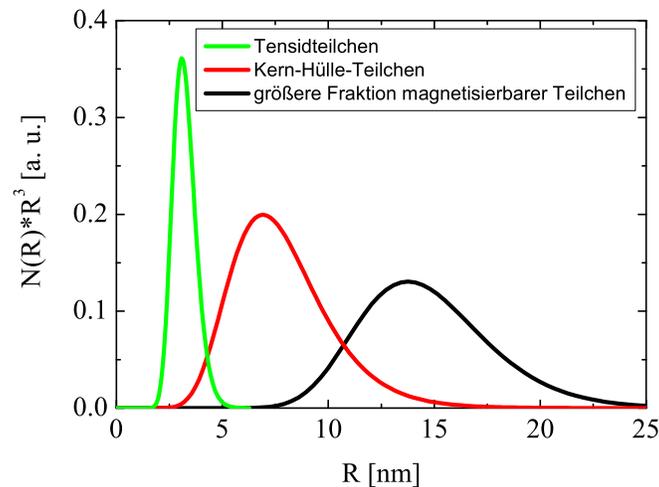


Abbildung 18: Volumengewichtete Größenverteilung für die mit den Tensiden Laurinsäure und Marlipal stabilisierte Ferrofluidprobe.

4,8 vol.% für die freien Tenside (Mizellen) im Fluid und für die Dicke der stabilisierenden Hülle 2,7 nm. Der Teilchenradius der Mizellstrukturen, errechnet als volumengewichteter Mittelwert, betrug für die Mizellen 3,0 nm. Der magnetische Kern wurde mit den theoretischen Werten des Magnetits modelliert. Die Streulängendichte des Lösungsmittels wurde aus dem Mischungsverhältnis von D_2O und H_2O theoretisch ermittelt, wobei das Mischungsverhältnis aus dem Wasserstoffgehalt der Probe mittels des inkohärenten Untergrundes bestimmt wurde. Es ergab sich ein Wert für die Streulängendichte des Lösungsmittels von $5,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Die Aggregate wurden als homogene, kugelförmige und magnetische Teilchen modelliert. Die Normierung der Streulängendichten der Aggregate erfolgte wieder mit dem Term $\Delta\eta_-^2 / \Delta\eta_+^2$. Diese Aggregate enthalten einen Anteil von 13% Magnetit, welcher aus dem magnetischen Kontrast dieser Fraktion errechnet wurde. Sie wurden als komplett magnetisch bestimmt.

4.2 Variation des Lösungsmittels

Im vorherigen Abschnitt wurden die unterschiedlichen Ferrofluidstrukturen in Abhängigkeit von der Stabilisierung näher betrachtet. Dabei wurde stets ein wässriges Medium mit Magnetitteilchen genutzt. Für verschiedene Anwendungen ist Wasser als Lösungsmittel jedoch ungeeignet (vor allem bei technischen Anwendungen), sodass auch andere Trägerflüssigkeiten für Ferrofluide eine praktische Relevanz haben. Um den Einfluss des Lösungsmittels etwas stärker zu beleuchten, wurden SANS-Untersuchungen an bis auf das Lösungsmittel identischen Proben vorgenommen [48]. Die magnetischen Teilchen bestanden aus Magnetit wurden mit einer Hülle aus Oleoylsarkosin stabilisiert. Da Oleoylsarkosin ein Tensid ist, waren ähnliche Strukturen wie in 4.1.3 zu erwarten. Die Lösungsmittel waren zum einen Wasser und zum anderen für die Vergleichsprobe Toluol.

Diese Untersuchung wurde durch die Frage motiviert, wie die Kopplung des Oleoylsarkosins an die Oberfläche des Magnetits stattfindet. Die Abbildung 1 zeigt den Aufbau eines Moleküls von Oleoylsarkosin.

Es gibt zwei mögliche Gruppen für eine Bindung mit dem Magnetit. Zum einen kann über das freie Elektronenpaar am Stickstoff eine kovalente Bindung mit dem Magnetit hergestellt werden oder zum anderen über die Säuregruppe des Oleoylsarkosins (vgl. Abb. 19).

Je nach Art der Anbindung ergeben sich verschiedene Bedingungen für die Strukturierung der Hülle, da die polare Säuregruppe notwendig ist, damit sich eine Lösbarkeit in polaren Lösungsmitteln einstellt. Für die Ankopplung des Oleoylsarkosins über den Stickstoff wäre die Säuregruppe in jedem Lösungsmittel verfügbar. Eine einfache Schicht von Oleoylsarkosin ist dann im polaren und unpolaren Lösungsmittel ausreichend. Hingegen steht im Fall der Ankopplung von Oleoylsarkosin an das Magnetit über die Säuregruppe diese selbst nicht mehr für die Lösbarkeit in polaren Lösungsmitteln zur Verfügung. In diesem Fall muss sich eine Doppelschicht aus Oleoylsarkosin ausbilden, um ein in polaren Lösungsmitteln lösliches Teilchen zu produzieren.

Die Dicke der Hüllschicht liefert somit indirekt einen Hinweis zur Ankopplung des Oleoylsarkosins an die Oberfläche des Magnetits. Für eine genauere Bestimmung der Strukturparameter wurde neben der magnetischen Kontrastvariation (polarisierte Neutronen) auch eine chemische Kontrastvariation durch Deuterierung des Lösungsmittels vorgenommen (s.a. 3.2). Die für diese vier Systeme gemessenen Streukurven zeigt Abb. 20. Die Analyse der Streukurven zeigte äquivalente Strukturen, wie die in Abschnitt 4.1.3 für ein Tensid stabilisiertes Ferrofluid gefundenen Resultate. Alle vier Proben zeigten eine dreikomponentige Zusammensetzung aus Ferrofluidteilchen, größerer Fraktion magnetisierbarer Teilchen und Tensidstrukturen. Analog zu Abschnitt 4.1.3 wurden die Streulängendichten der Tensidstrukturen und der Hülle des Ferrofluidteilchens gleichgesetzt. Für die Streulängendichte des Magnetits des Ferrofluidteilchens

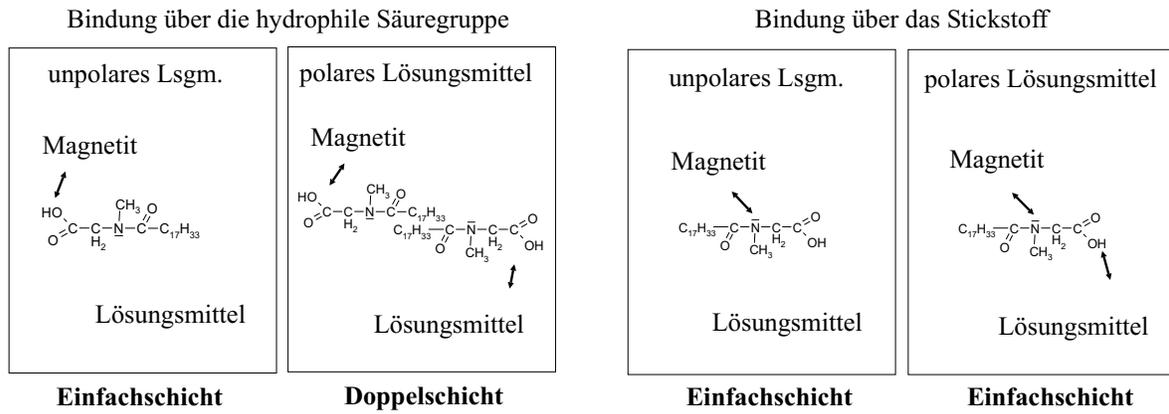


Abbildung 19: Mögliche Hüllenstrukturen in Abhängigkeit der Ankopplung von Oleoylsarkosin an die Oberfläche von Magnetit.

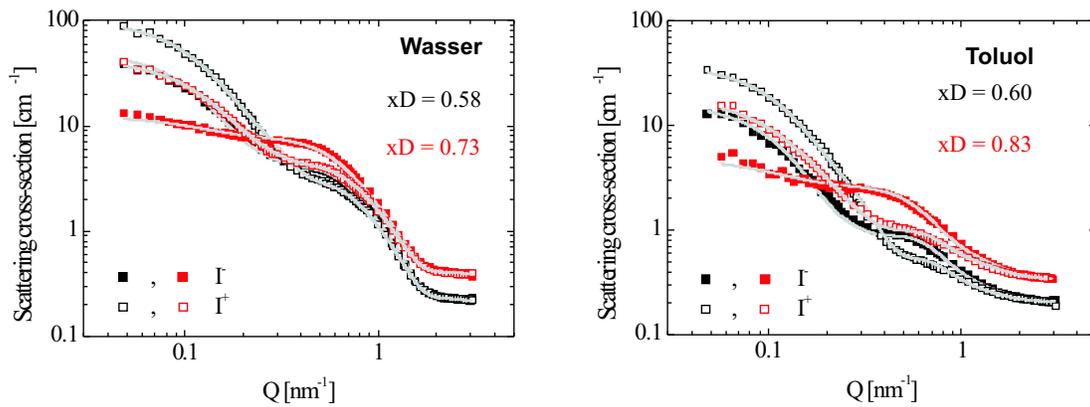


Abbildung 20: SANSPOL-Streukurven für das System Magnetit-Oleoylsarkosin in Wasser und in Toluol, sowie mit je zwei verschiedenen Deuterierungsgraden des Lösungsmittels.

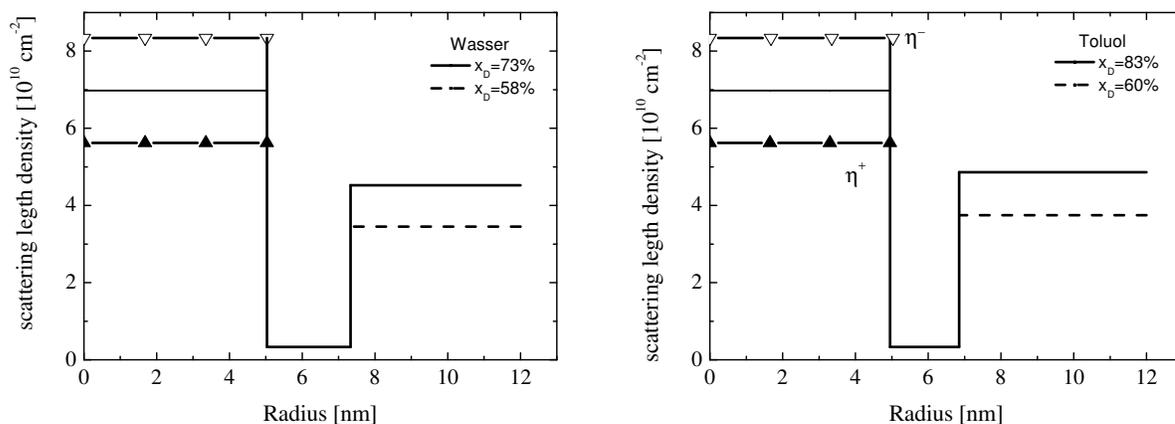


Abbildung 21: Streulängendichteprofile für Tensid stabilisierte Magnetitpartikel in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil an Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^- .

wurde der theoretische Wert des Magnetitfestkörpers angenommen und die größere Fraktion magnetisierbarer Teilchen aus dem Quotienten $\frac{\Delta\eta_-^2}{\Delta\eta_+^2}$ bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4). Die mit diesen Daten erstellten Streulängendichteprofile zeigen die Abbildungen 21 bis 23. Die dort aufgetragenen Werte für die Radien der Partikel wurden als volumengewichtete Mittelwerte aus den Größenverteilungen bestimmt. In Abbildung 24 sind die Größenverteilungen für das Beispiel der hohen Deuterierung dargestellt. Die Dicke der Hülle wurde bei allen Ferrofluidteilchen als unabhängig von dem Grad der Deuterierung ermittelt.

Aus den Streulängendichteprofilen der Ferrofluidteilchen (Abb. 21) lässt sich ablesen, dass die magnetischen Kerne auf Grund der gleichen Präparation identisch in Wasser und Toluol, wie auch in unterschiedlichen Deuterierungen des Lösungsmittels mit dem mittleren Radius $\langle R \rangle = 5$ nm auftreten. Die Dicke der Tensidschicht auf dem Magnetitpartikel ist ebenfalls unabhängig von der Deuterierung, hängt jedoch von der Art des Lösungsmittels ab. In Toluol ergibt sich eine Hüllendicke D von 1,9 nm und in Wasser eine Hüllendicke von 2,3 nm.

Die Struktur der größeren Fraktion magnetisierbarer Teilchen erweist sich als abhängig von der Deuterierung und von der Art des Lösungsmittels. In Wasser und in Toluol zeigt sich, dass sie in Lösungsmitteln mit höheren Deuteriergraden größer sind und zwischen 29% und 38% Magnetit enthalten. Die Struktur der Kugeln aus reinem Oleoylsarkosin sind, wie die Ferrofluidteilchen, unabhängig von der Deuterierung aber unterschiedlich in verschiedenen Lösungsmitteln, wobei in Wasser größere Tensidstrukturen gefunden wurden als in Toluol. Tabelle 3 zeigt noch einmal eine Übersicht über die errechneten Strukturparameter aller vier Proben.

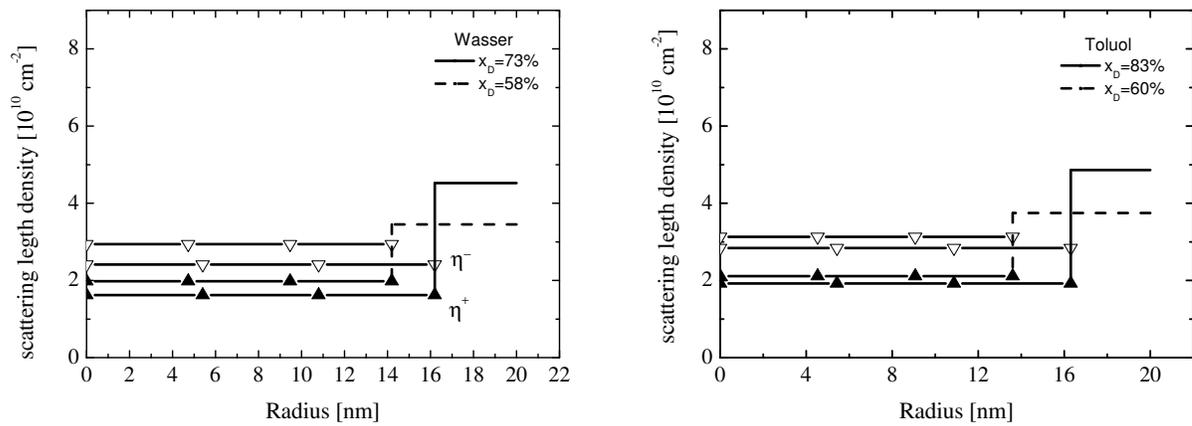


Abbildung 22: Streulängendichteprofile für die große Fraktion von magnetisierbaren Teilchen in Tensid stabilisierten Ferrofluiden in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil von Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^- .

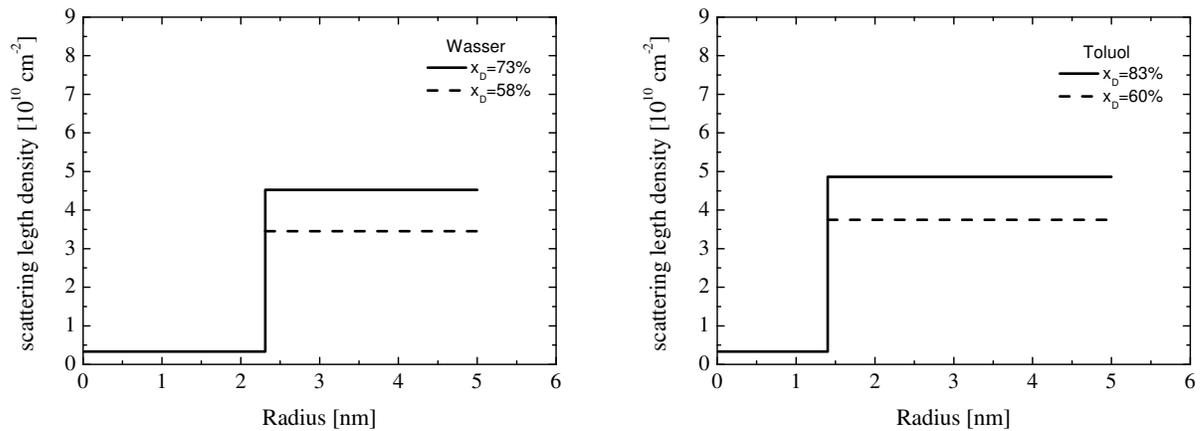


Abbildung 23: Streulängendichteprofile für die unmagnetischen Tensidstrukturen in Tensid stabilisierten Ferrofluiden in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil von Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel.

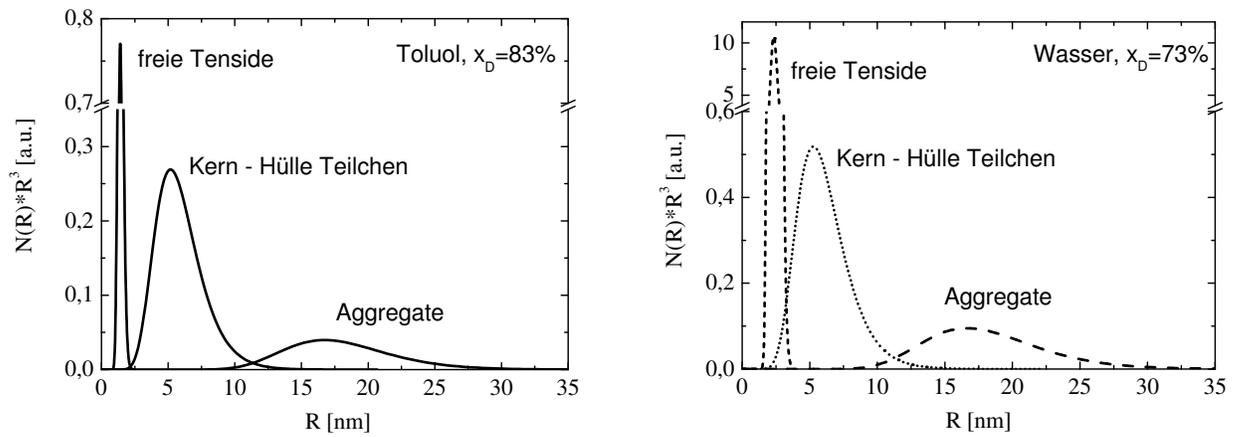


Abbildung 24: Volumengewichtete Größenverteilungen für das Magnetitferrofluid, stabilisiert mit Oleoylsarkosin in Wasser und Toluol.

Tabelle 3: Volumenanteil v , mittlerer volumengewichteter Radius $\langle R \rangle$, Hüllendicke D und Anteil von Magnetit in der größeren Fraktion magnetisierbarer Teilchen x für das Magnetitferrofluid, stabilisiert mit Oleoylsarkosin in Wasser und Toluol.

	Ferrofluidteilchen			Fraktion größerer Teilchen			freie Tenside	
	v [vol%]	$\langle R \rangle$ [nm]	D [nm]	v [vol%]	$\langle R \rangle$ [nm]	x [%]	v [vol%]	$\langle R \rangle$ [nm]
Toluol, $x_D=60\%$	0,7	5,0	1,9	0,2	13,6	38	0,8	1,4
Toluol, $x_D=83\%$	0,3	5,0	1,9	0,1	16,3	34	0,1	1,4
Wasser, $x_D=58\%$	1,0	5,0	2,3	0,7	14,2	35	5,9	2,3
Wasser, $x_D=73\%$	0,7	5,0	2,3	0,3	16,2	29	2,3	2,3

4.3 Variation des Kernmaterials

Neben Magnetit eignen sich auch andere magnetische Substanzen zur Herstellung von Ferrofluiden. Um den Vergleich mit den an Magnetit gewonnenen Ergebnissen zu zeigen, wurden Ferrofluidproben mit Kobalt als magnetischem Material hergestellt. Kobalt ist für technische Anwendungen auf Grund seiner wesentlich größeren Sättigungsmagnetisierung (1422 kA/m) gegenüber Magnetit (473 KA/m) besonders interessant. Ferrofluide auf Kobaltbasis lassen sich aber noch nicht in wässrigen Lösungen herstellen, da Kobalt in Wasser oxidiert und die eingeschränkte Auswahl an stabilisierenden Systemen noch keine ausreichende Trennung des Kobaltkerns vom Lösungsmittel gewährleistet.

Alle untersuchten Kobalt-Ferrofluidproben wurden in Toluol als Trägerflüssigkeit präpariert. Als am besten geeigneter Stabilisator für die Kobalt-Kerne hat sich eine Mischung aus drei verschiedenen Tensiden herausgestellt (s. Kap. 2), wobei das in Kap. 4.1 untersuchte Oleoylsarkosin den Hauptbestandteil stellte. Um zunächst die Struktur des Ferrofluids selbst zu untersuchen, d.h. ohne eventuelle Anordnungseffekte von Kobalt-Kernen, wird nur eine verdünnte Kobalt-Ferrofluidprobe untersucht (ca. 1 vol.% Kobalt). Das Lösungsmittel wurde deuteriert, um den hohen inkohärenten Untergrund des Wasserstoffs zu vermeiden. Die Streukurven für polarisierte Neutronen zeigt Abb. 25.

Es lässt sich gut beobachten, dass die Streuintensität für große Q-Werte kaum noch von der Polarität der Neutronen abhängt. Zusammen mit der Erkenntnis aus Kap. 4.1.3, dass in Tensid stabilisierten Ferrofluiden komplett unmagnetische Teilchen auftreten können, legt das Messergebnis auch hier die Existenz solcher Strukturen nahe. Der mit Gl. 31 beschriebene Interferenzterm erlaubt aber ausschließlich die Analyse von magnetischen Teilchen, sodass dieser Term eine erhebliche Vereinfachung des Systems darstellt.

Die Abbildung 26 zeigt die Differenz der Streuintensitäten von beiden Neutronenpolarisationsrichtungen. Die Analyse dieses Intensitätsverlaufs mittels des Interferenzterms von Kernstreuung und magnetischer Streuung (Gl. 31) liefert die Strukturparameter des Teilchens, bestehend aus magnetischem Kern und unmagnetischer Hülle. Im Gegensatz zu den Magnetitferrofluiden ist die Annahme von einer Fraktion größerer Teilchen nicht notwendig, um die Intensitätsverläufe zu erklären. Aus dem Fit resultiert eine Hüllendicke der Ferrofluide von 2,3 nm und ein mittlerer Kerndurchmesser von 3,2 nm. Die Bestimmung des Volumenanteils an Kobalt und die Streulängendichte der Matrix ist aus diesem Fit jedoch nicht bestimmbar, da hier noch beide Parameter miteinander korreliert sind.

Setzt man die Parameter dieses Modells in die Formel für die Streuintensitäten für polarisierte

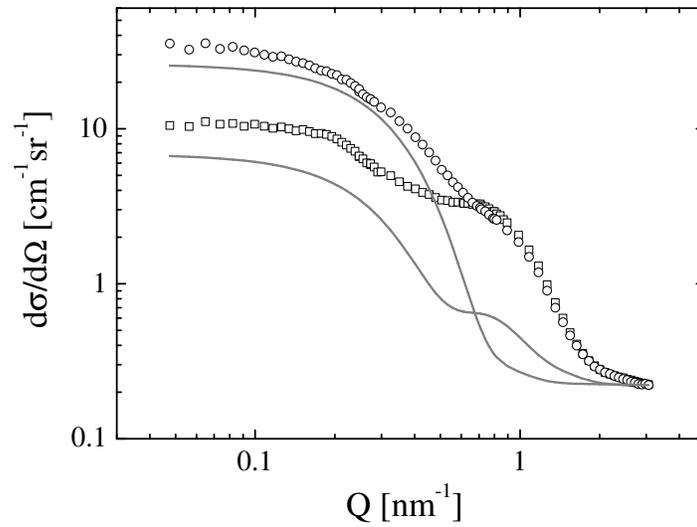


Abbildung 25: Streuintensitäten des Kobalt-Ferrofluids mit 1vol.% Kobalt mit polarisierten Neutronen gemessen und $Q \perp H$: I^- (Rechtecke) und I^+ (Kreise) mit den errechneten Intensitäten für das Modell, bestehend nur aus Kern-Hülle-Teilchen (Linie).

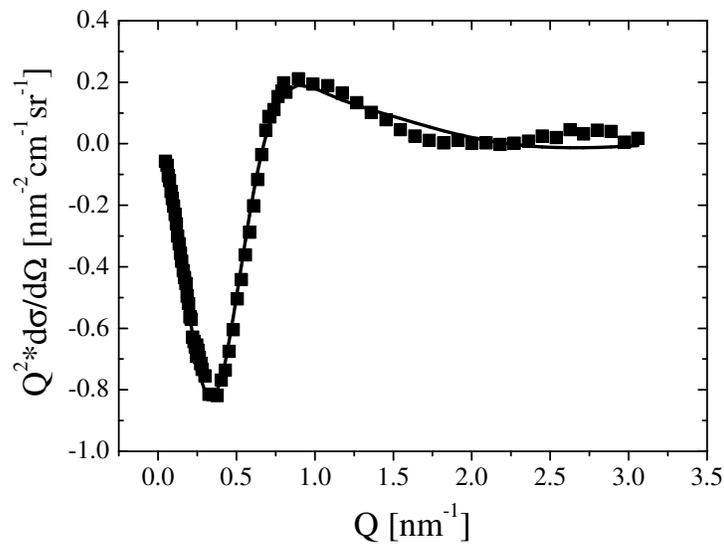


Abbildung 26: Differenz der Streuintensitäten für polarisierte Neutronen: $I^{ON} - I^{OFF}$ für das verdünnte Kobalt-Ferrofluid. Punkte entsprechen den Messdaten und die Linie dem Fit-Ergebnis.

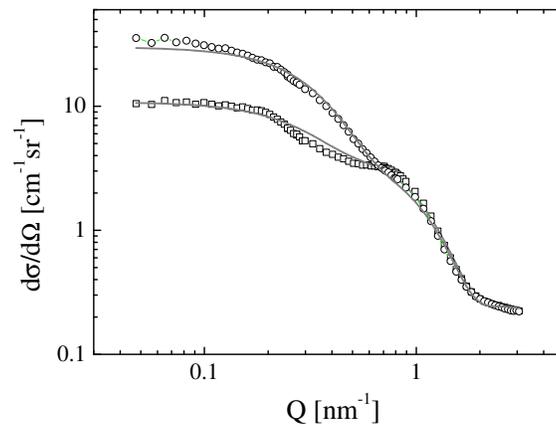


Abbildung 27: Streuintensitäten für polarisierte Neutronen und $Q \perp H$: I^- und I^+ für das Kobaltferrofluid, stabilisiert in Toluol mit dem Modellfit (Linien), bestehend aus Kern-Hülle-Teilchen und unmagnetischen kugelförmigen Teilchen.

Neutronen (Gl. 30) ein, so erkennt man sehr deutlich (Abbildung 25) den Anteil der Streuintensität, welcher von den magnetischen Teilchen stammt und somit auch den Teil von ausschließlich unmagnetischen Teilchen. Erweitert man das Modell um die unmagnetischen Teilchen (Abschnitt 4.1.3), so zeigt sich eine gute Übereinstimmung, veranschaulicht in Abb. 27. Die bestimmte Größenverteilung der Kobalt-Teilchen und der Mizellen zeigt Abb. 28. Es ergibt sich daraus ein mittlerer volumengewichteter Teilchenradius von 2,0 nm für die Tensidteilchen.

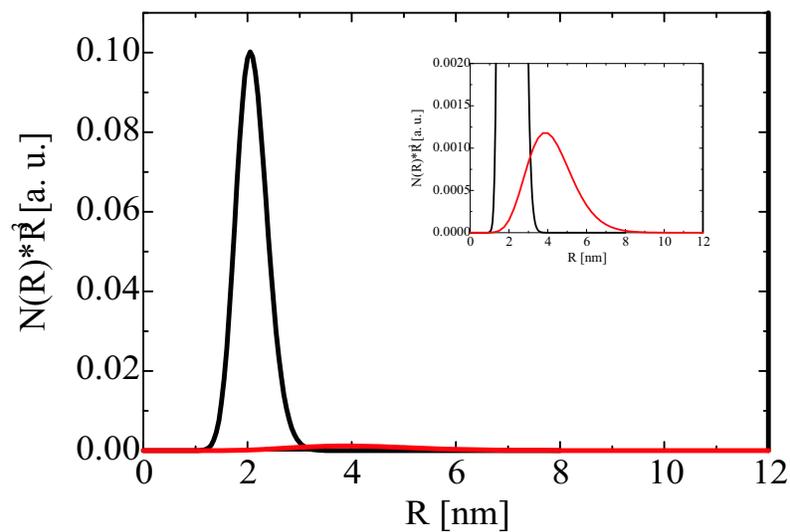


Abbildung 28: Volumengewichtete Größenverteilungen für das verdünnte Kobaltferrofluid.

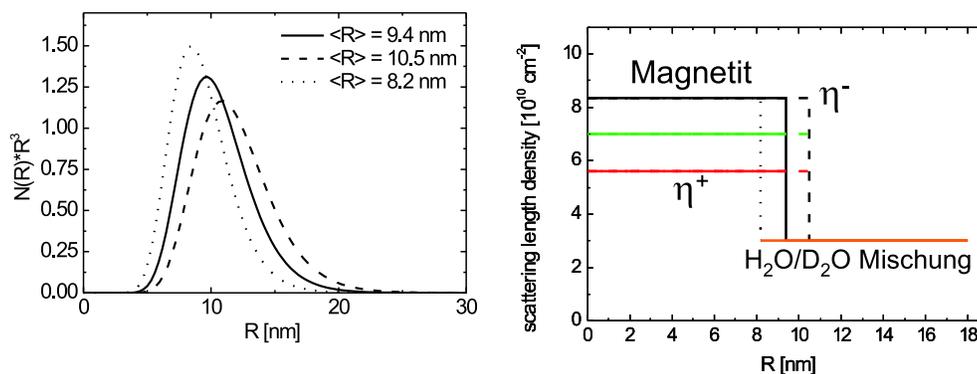


Abbildung 29: Links: modellierte Größenverteilungen von einfachen Magnetitteilchen. rechts: dazu gehörende Streulängendichteprofile

4.4 Genauigkeit der Analyse

Bei den in den Abschnitten 4.1, 4.2 und 4.3 ermittelten Parametern stellt sich nun die Frage, wie genau die Modelle zu den gemessenen Streukurven passen und welche Abweichungen in den Parametern man zulassen muss.

Um diese Frage zu klären, wurden aus den Modellparametern theoretische Streukurven errechnet, wobei verschiedene Parameter einer Variation unterworfen wurden.

Die Abbildung 29 zeigt drei verschiedene Größenverteilungen, welche sich in ihrem mittleren Radius um 10% unterscheiden. Die dazu gehörenden Streulängendichteprofile zeigt ebenfalls Abbildung 29. Für die Berechnung wurde ein magnetisches Teilchen ohne unmagnetische Hülle angenommen. Die theoretischen magnetischen und Kern-Streulängendichten für dieses Teilchen entsprechen denen von reinem Magnetit. Als Matrixstreulängendichte wurde die eines Gemisches aus Wasser und schwerem Wasser verwendet.

Abbildung 30 zeigt die berechneten Streukurven für diese Teilchen bei polarisierten Neutronen, sowie den Interferenzterm aus Kernstreuung und magnetischer Streuung. Die Variation von 10% im Radius der Teilchen ist deutlich bei den kleinen Q-Werten zu beobachten, während bei großen Q-Werten die Variation kaum einen Einfluss hat. Für solche Teilchen bietet $I^- - I^+$ keine zusätzlichen Vorteile, da die Variation in den Streukurven für diesen Fall nicht verstärkt wird.

Werden weitere Modellparameter hinzu genommen, indem angenommen wird, dass dieses Magnetitteilchen eine unmagnetische, undeuterte und organische Hülle besitzt, ergeben sich bei Variation der Hüllendicke um 0,5 nm die in Abbildung 32 gezeigten Streukurvenverläufe. Das dazu gehörende Modell mit Größenverteilung und Streulängendichteprofil ist in Abbildung 31 gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass die Form der Streukurven gegenüber den Streukurven des hüllenlosen Modells (Abbildung 30) verändert ist. Die Variation der Hüllendicke

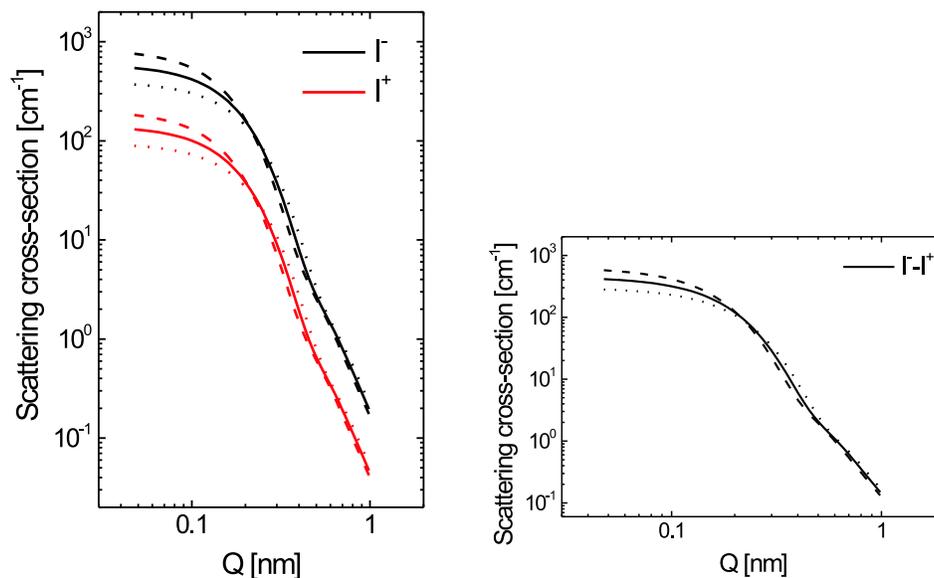


Abbildung 30: Nach den in Abb. 29 gezeigten Parametern errechneten Streukurven für polarisierte Neutronen. Gepunktete Linien entsprechen einem mittleren Radius von 8,2 nm (durchgezogen: 9,4 nm und gestrichelt: 10,5 nm)

schlägt sich insbesondere in dem Interferenzterm aus Kernstreuung und magnetischer Streuung nieder, welcher besonders sensitiv für solche Strukturänderungen ist.

Erweitert man dieses Modell eines Kern-Hülle-Teilchens um eine zweite Sorte von größeren, aber weniger stark magnetischen Teilchen, so ergeben sich die in Abbildung 34 gezeigten Streukurvenverläufe. Dabei ist das Modell der Abbildung 31 beibehalten worden und um das in Abbildung 33 gezeigte Modell eines größeren Teilchens erweitert worden.

Durch die Hinzunahme der Fraktion größerer Teilchen in das Modell erkennt man in Abbildung 34 gut, dass eine Variation der Hüllendicke um 0,5 nm eine wesentlich geringere Veränderung in den Streukurven bewirkt. Das trifft sowohl für die Intensitäten I^- , I^+ als auch für den Interferenzterm von Kernstreuung und magnetischer Streuung zu.

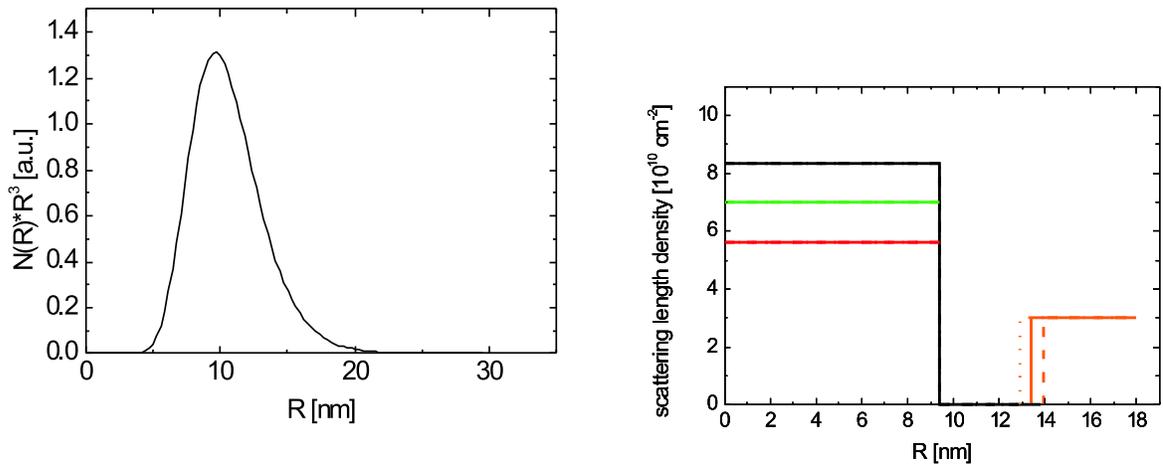


Abbildung 31: Links: modellierte Größenverteilungen von einfachen Magnetitteilchen mit einer unmagnetischen Hülle. rechts: dazu gehörende Streulängendichteprofile mit der Variation der Hüllendicke um 0,5 nm. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm.(durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)

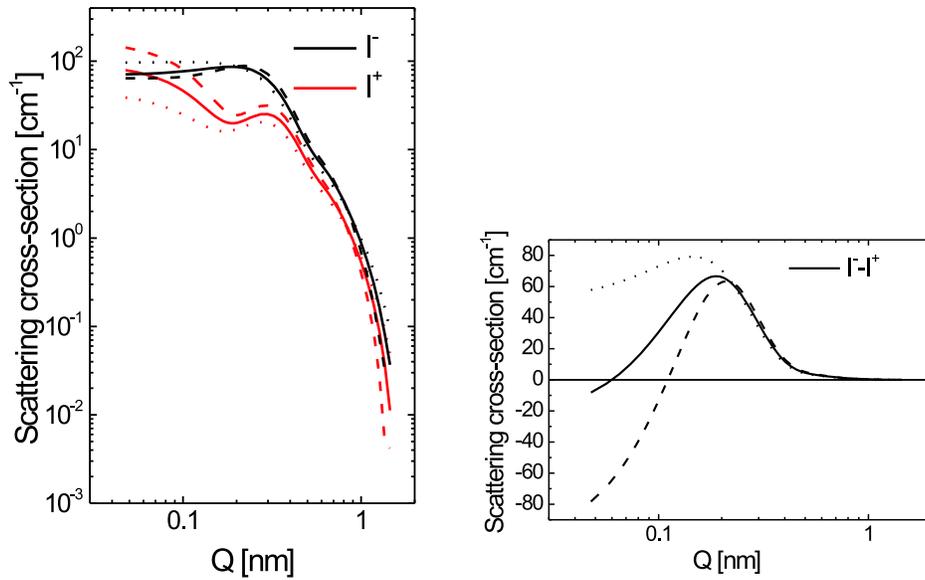


Abbildung 32: Nach den in Abb. 31 gezeigten Parametern errechneten Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm. (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)

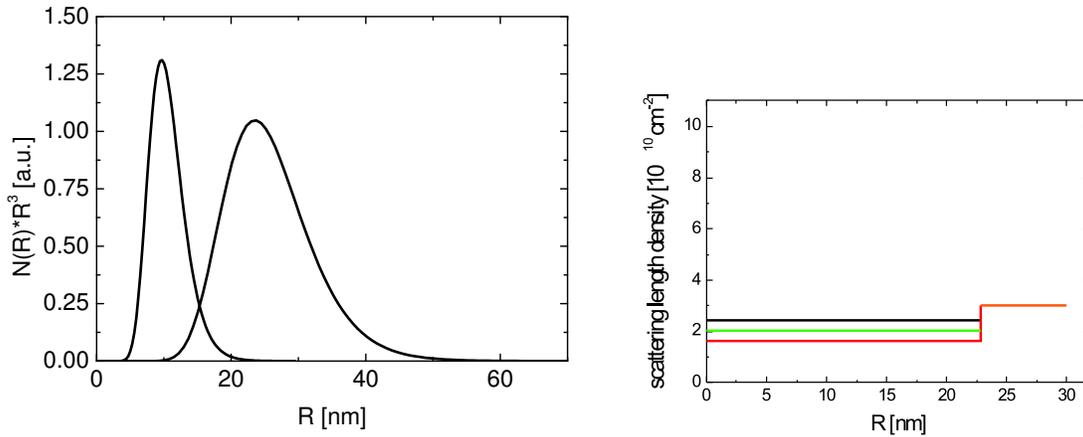


Abbildung 33: Links: modellierte Größenverteilungen von großen magnetischen Teilchen und kleineren magnetischen Teilchen. Rechts: zur größeren Fraktion gehörendes Streulängendichteprofil.

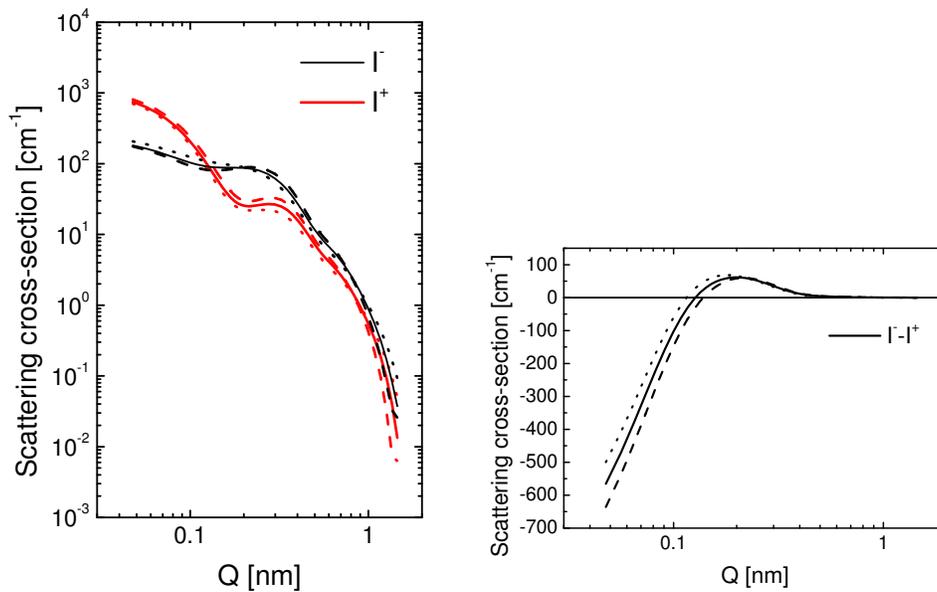


Abbildung 34: Nach den in Abb. 31 und 33 gezeigten Parametern errechnete Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)

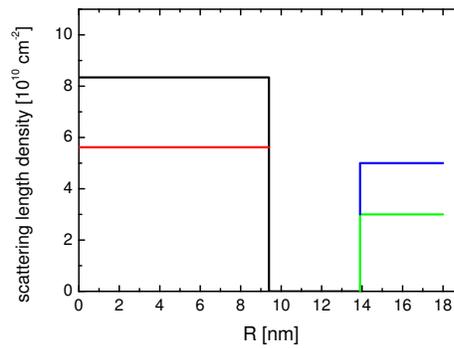


Abbildung 35: zu dem Kern-Hülle-Teilchen gehörendes Streulängendichteprofil mit der Variation der Deuterierung des Lösungsmittels. Blau bedeutet hohe Deuterierung, grün niedrige Deuterierung.

Um die Hüllendicke trotzdem mit einer ausreichenden Genauigkeit bestimmen zu können, bietet sich die in Abschnitt 3.2 beschriebene Kontrastvariation an. Das Modell mit der Variation der Streulängendichte des Lösungsmittels zeigt Abbildung 35. Abbildung 36 zeigt dann den theoretischen Verlauf der Streukurven für den Fall von Kern-Hülle-Teilchen und der Fraktion größerer Teilchen in zwei verschiedenen Deuterierungsgraden des Lösungsmittels. Die Hüllendicke der unmagnetischen Hülle wurde wieder um 0,5 nm variiert. Es ist gut erkennbar, dass eine Variation der Lösungsmittelzusammensetzung eine zweite Schar von Streukurven liefert, welche unabhängig sind und somit eine genau Bestimmung der Parameter ermöglichen.

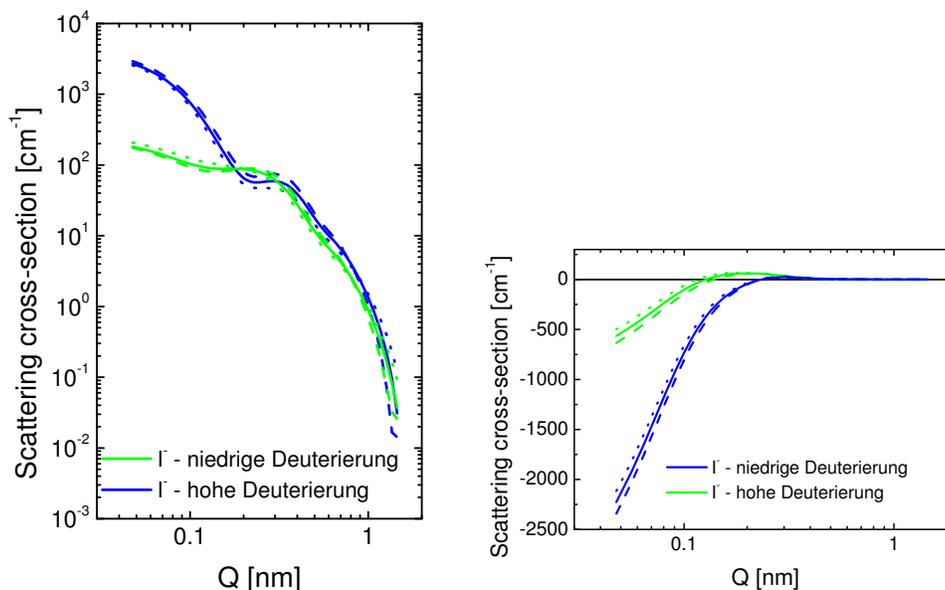


Abbildung 36: Nach den in Abb. 35 und 33 gezeigten Parametern errechnete Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm).

4.5 Strukturbildungen in Ferrofluiden

Seit der Veröffentlichung von de Gennes und Pincus [53], in dem zum ersten Mal das Phänomen von Kettenbildungen in Ferrofluiden unter Einwirkung von externen magnetischen Feldern postuliert wurde, gab es eine Reihe von Versuchen, diese Ketten nachzuweisen. Der direkte Nachweis durch Mikroskopie ist auf Grund der niedrigen Transmissionswerte für Licht und Elektronen in Ferrofluiden nicht möglich. Erschwerend kommt hinzu, dass die Strukturbildungsphänomene nicht in verdünnten Systemen auftreten. Gerade das war der Grund, warum die Analyse der Zusammensetzung von Ferrofluiden bei verdünnten Systemen vorgenommen wurde.

Für die Untersuchung von Strukturbildungen in Ferrofluiden mit und ohne Einwirkung von externen magnetischen Feldern eignet sich die Neutronen-Kleinwinkelstreuung aber ebenso gut wie für verdünnte Systeme. Die Transmission von konzentrierten Ferrofluiden ist für Messungen akzeptabel und die zu erwartenden Strukturen liegen im Bereich der möglichen Auflösung von 1 nm - 100 nm. So wurden seit der theoretischen Vorhersage von Ketten magnetischer Partikel in Ferrofluiden eine Reihe von Neutronenstreu-Experimenten durchgeführt und publiziert. Erwähnenswert ist hier die Arbeit von Cebula, Charles und Popplewell [12], welche in konzentrierten Ferrofluiden Packungsdichteeffekte gefunden hatten und diese mit einem Modell für harte Kugeln von Percus und Yevick [54] simulierten. Des Weiteren führten Pynn, Hayter

Tabelle 4: Übersicht der im Kap. 4.5 verwendeten Probenumgebungen. \mathbf{H} bezeichnet die Richtung des magnetischen Feldes und \mathbf{n} die Richtung des Impulsvektors der einkommenden Neutronen. Bei allen Aufbauten handelte es sich um horizontale magnetische Felder.

Probenserie	Methode	Probenumgebung	max. magnetische Feldstärke [kA/m]
DS1 - DS6	SANS	Elektromagnet $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$	800
DS1 - DS6	SAXS	Elektromagnet $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$	450
D3a, D5a	SANS	Kryomagnet HM-2 $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$	800

und Charles ebenfalls Neutronenkleinwinkelstreuungs-Messungen durch [13]. Sie fanden in der Paarkorrelationsfunktion Hinweise auf Anordnungen der Teilchen in Ketten.

Ein wesentlicher Parameter zur Beschreibung von Strukturbildungen in Ferrofluiden ist das Verhältnis γ zwischen der Dipolenergie $\frac{M_{sat}^2 V_c^2 \mu_0}{4\pi\sigma^3}$ und der thermischen Energie $k_B T$.

$$\gamma = \frac{M_{sat}^2 V_c^2 \mu_0}{4\pi k_B T \sigma^3}. \quad (35)$$

Hierbei sind M_{sat} die Sättigungsmagnetisierung der Teilchen, V_c das Teilchenvolumen, T die Temperatur und σ der dichtest mögliche Abstand der Teilchen. Der Dipolterm hängt maßgeblich von der Sättigungsmagnetisierung der Teilchen M_{sat} ab, sodass unter gleichen Bedingungen in Ferrofluiden aus Kobaltteilchen ($M_{sat}=1420$ kA/m) eher Strukturbildungsphänomene auftreten als in Ferrofluiden, die aus Magnetit ($M_{sat}=473$ kA/m) bestehen. Aus diesem Grund wurden von der Firma Berlin Heart AG Kobaltferrofluide mit einem Volumenanteil von Kobalt von 1 vol.% bis zu 6 vol.% hergestellt, bezeichnet je nach präpariertem Volumenanteil mit DS1, DS2, ... DS6. Die Kobaltteilchen waren dispergiert in Toluol als Lösungsmittel und stabilisiert mit einer Mischung verschiedener Tenside, wie sie in Abschnitt 4.3 für die Stabilisierung der verdünnten Kobaltferrofluide genutzt und im Abschnitt 2.2 beschrieben wurden. Somit lassen sich auch die Ergebnisse aus dem Abschnitt 4.3 für die qualitative Beschreibung heranziehen. Da es sich allerdings um einen neuen Ansatz der Proben handelt, ist mit Abweichungen in den einzelnen strukturellen Parametern zu rechnen.

Die Analyse der am meisten verdünnten Probe DS1, lieferte analog zu der im Abschnitt 4.3 durchgeführten Analyse eines Kobaltferrofluids, für diese Präparation einen mittleren Kern-

durchmesser von 3,8 nm, während die Schichtdicke des stabilisierenden Tensids 2,3 nm betrug. Somit resultiert für die Probenreihe DS ein Verhältnis $\gamma = 1,8$.

Abbildung 37 zeigt den Verlauf der zweidimensionalen Streuintensitäten von vier unterschiedlichen Proben dieser Serie. Ein externes magnetisches Feld wurde in horizontaler Richtung und senkrecht zur Bewegungsrichtung der Neutronen an die Proben angelegt. In dem Fall der Strukturuntersuchung von verdünnten Ferrofluidproben diene das magnetische Feld der Ausrichtung der einzelnen Momente der Ferrofluidpartikel, sodass in einer Analyse der magnetische- und der Partikelformfaktor zugänglich werden. Im Falle der konzentrierten Systeme sollten sich nach de Gennes und Pincus [53] die Ferrofluidteilchen zusätzlich in Richtung des magnetischen Feldes anordnen. Für solch einen Fall wird ein zusätzlicher Beitrag aus der Strukturbildung erwartet. Dieser zusätzliche (in diesem Falle sogar anisotroper) Streubeitrag wird bei allen Proben DS1 - DS6 beobachtet. Ab Volumenkonzentrationen von 2 vol.% Kobalt erscheinen sogar Reflexe bei angelegtem externem magnetischem Feld, welche eine Anordnung von Teilchen in einer kristallinen Form nahe legen. Wie später bei den Resultaten der SAXS-Untersuchung (vgl. S. 58) an diesen Proben gezeigt wird, verschwinden die Reflexe beim Abschalten des magnetischen Feldes vollständig.

Es lassen sich in den zweidimensionalen Streubildern drei Sorten von Reflexen identifizieren. Bei dem Streuvektorbetrag von $Q_1 = 0,33 \text{ nm}^{-1}$ und unter einem Winkel von $\pm 30^\circ$ mit der Horizontalen treten vier Reflexe auf. Zwei zusätzliche Reflexe erscheinen bei $Q_2 = 0,57 \text{ nm}^{-1}$ in der Horizontalen. In der vertikalen Richtung treten ab Konzentrationen von 2 vol.% Kobalt die Reflexe Q_3 auf, deren Position von der Konzentration abhängt und in einem Bereich von $0,23$ bis $0,27 \text{ nm}^{-1}$ liegen. Dieser Reflex ist zum Beispiel gut in Abbildung 38 - I(-) zu erkennen.

Außer den klar zu erkennenden Reflexen tritt schon bei der geringsten Konzentration von 1 vol.% Kobalt ein anisotroper Streubeitrag auf (Abb. 39), welcher ein Streifenmuster erzeugt. Diese Streifen sind in der Vertikalen orientiert und treten somit senkrecht zum angelegten externen magnetischen Feld auf. Wie man aus Abbildung 40 entnehmen kann, ist die Position dieser Streifenstruktur unabhängig von der Konzentration und tritt immer bei $Q_x = \pm 0,29 \text{ nm}^{-1}$ auf. Dieser anisotrope Streubeitrag wird auch bei höheren Konzentrationen parallel zu den Reflexstrukturen beobachtet.

Die Streifenstrukturen wurden ebenfalls schon an Magnetosomenproben mit Magnetitkernen beobachtet [55]. Hierbei handelt es sich um intrazelluläre Magnetitkristalle, welche durch einen biologischen Prozess in magnetotaktischen Bakterien produziert werden. Bei dieser SANS-Untersuchung wurden Magnetitkerne mit einem mittleren Radius von $R = 21,8 \text{ nm}$ und einer

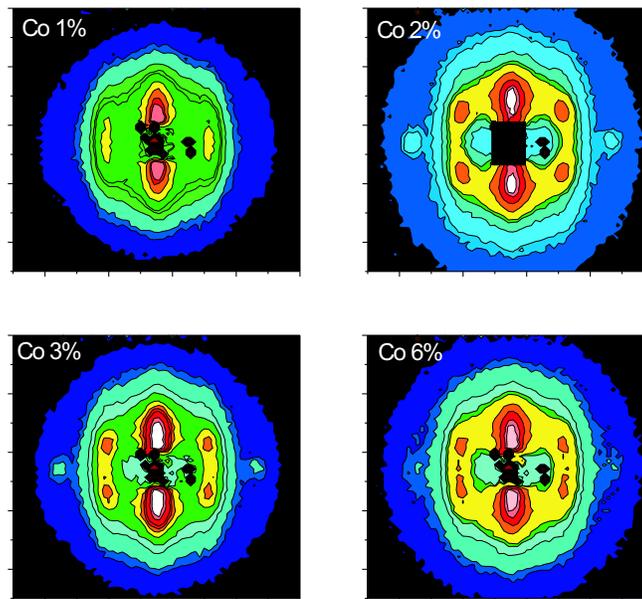


Abbildung 37: Zweidimensionale Intensitätsverläufe für die Proben DS1, DS2, DS3 und DS6 bei unpolarierten Neutronen und senkrecht zur Neutronenrichtung angelegtem externen magnetischen Feld der Stärke 1,1T.

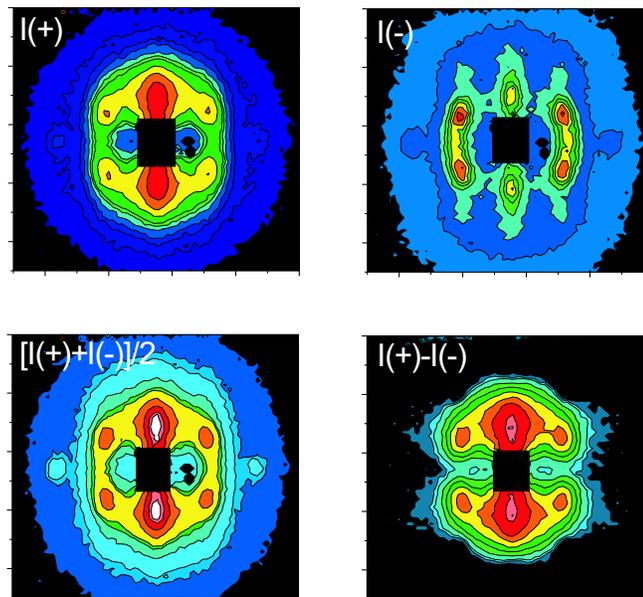


Abbildung 38: Zweidimensionale Intensitätsverläufe bei polarisierten Neutronen für die Probe DS2 (2 vol.% Kobalt). $I(+)$ und $I(-)$ bezeichnen die beiden Spinorientierungen. $[I(+)+I(-)]/2$ entspricht dem Intensitätsverlauf für unpolarierte Neutronen. $I(+)-I(-)$ stellt eine Interferenz aus magnetischer Streuung und Kernstreuung dar.

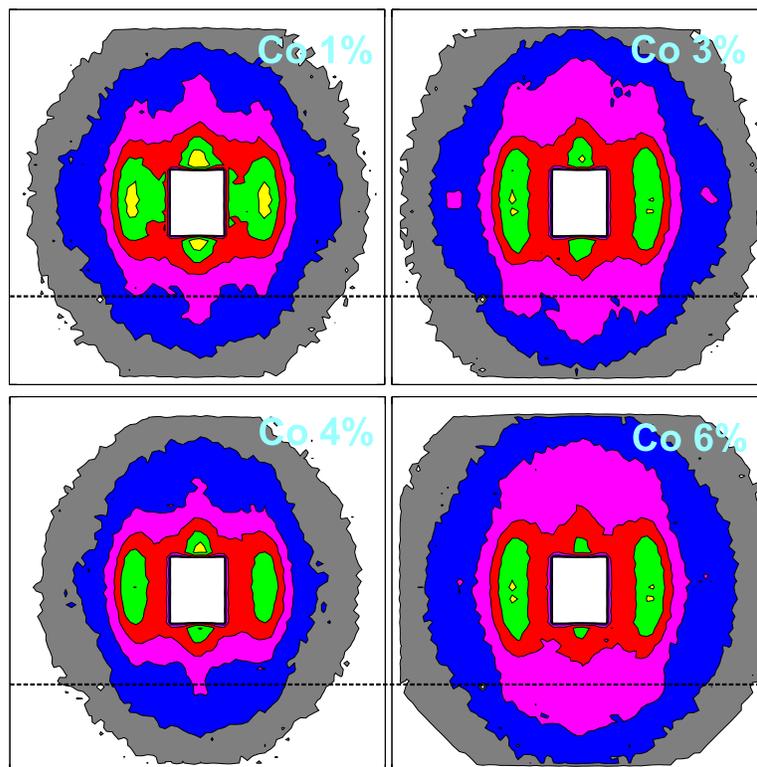


Abbildung 39: Streifenförmige Strukturen bei Kobaltkonzentrationen von 1, 3, 4 und 6 vol.%.

stabilisierenden Lipidschicht der Dicke von $dR = 3,4 \text{ nm}$ analysiert. Der am Anfang dieses Abschnitts eingeführte Parameter γ für das Verhältnis zwischen Dipolenergie und thermischer Energie beträgt für ein derartiges System 81. Trotz einer um den Faktor 3 niedrigeren Sättigungsmagnetisierung liegt dieser Wert um das 46-fache über dem Wert für Kobaltteilchen der DS-Serie (vgl. Seite 52). Bei diesen Magnetitproben wurden Streifen der 0., 1. und 2. Ordnung gefunden, wobei sich für die erste Ordnung $Q_x = \pm 0,11 \text{ nm}^{-1}$ ergab. Somit muss in diesem System eine Periodizität von $d = \frac{2\pi}{Q_x} = 57,1 \text{ nm}$ vorhanden sein. Dieser Abstand entsprach auch annähernd dem dichtestmöglichen Abstand der Magnetitkerne von $2(R+dR) = 50,4 \text{ nm}$. Ausgehend von diesen Ergebnissen entspricht ein konzentrationsunabhängiges $Q_x = \pm 0,29 \text{ nm}^{-1}$ bei den Kobaltferrofluiden einer Periodizität von $d = \frac{2\pi}{Q_x} = 21,7 \text{ nm}$.

In Abbildung 41 wurden die zweidimensionalen Intensitätsverläufe für die Probe mit 3 vol.% Kobalt in vier Richtungen über einem Öffnungswinkel von 10° gemittelt. Bei großen Q-Werten erkennt man in $90^\circ I^-(Q \perp H)$ und $I^+(Q \perp H)$ den charakteristischen Verlauf für ein Kern-Hülle-Teilchen, wie es für Kobalt im Abschnitt 4.3 beschrieben wurde. Im Sektor von 30° zeigt sich in beiden Polarisationsrichtungen der Reflex Q_1 , wohingegen sich im Sektor 60° I^- kein Reflex zeigt und in I^+ ein Maximum beobachtet wird. Für $Q \parallel H$ (0°) ist die gestreute Intensi-

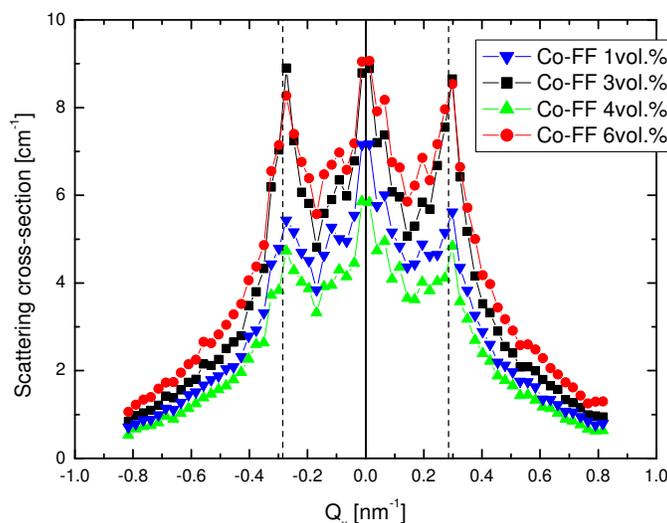


Abbildung 40: Berechnete eindimensionale Intensitätsverläufe entlang der gestrichelten Linien von Abb. 39.

tät unabhängig von der Polarität der Neutronen. Hier ist ein Maximum bei $Q = 0,29 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten, welches der Streifenstruktur zugeordnet wird. Ein Reflex erscheint bei $Q_2 = 0,57 \text{ nm}^{-1}$. Der Sektor senkrecht zum angelegten magnetischen Feld (90°) weist ebenfalls zwei Strukturen auf: einen starken Reflex bei $Q_3 = 0,24 \text{ nm}^{-1}$ und besonders gut bei I^- zu erkennen eine Schulter bei $0,3 \text{ nm}^{-1}$.

Hat man die Strukturparameter des verdünnten Systems analysiert, spricht die Formfaktoren der streuenden Teilchen sind bekannt, so ist auch der Strukturfaktor $S(Q)$ in einfacher Näherung zugänglich (vgl. Abschnitt 3.1). Man passt dazu die Parameter des Formfaktors an die Streukurven der konzentrierten Proben bei großen Q -Werten an, wo $S(Q)=1$ gilt. Der Strukturfaktor ergibt sich dann aus der Division der errechneten Intensität mit $S(Q)=1$ durch die experimentell ermittelte Intensität. Für einen Strukturfaktor in verschiedenen Richtungen ist es zweckmäßig, von dem Interferenzterm aus Kernstreuung und magnetischer Streuung auszugehen, da hier das zweidimensionale Verhalten des verdünnten Systems sich als reiner $\sin^2 \Psi$ - Term äußert, und nur eine Anpassung in einer Richtung notwendig ist, um die Intensität in jeder beliebigen Richtung zu berechnen. Das Ergebnis der Anpassung der Intensität bei großen Q -Werten und den daraus berechneten Strukturfaktor $S(Q)$ sieht man für das Beispiel der DS3 Probe mit 3 vol.% Kobalt in Abbildung 42.

Von den zwei Maxima in $S(Q, \Psi=0^\circ)$ stellt das Maximum bei größeren Q -Werten den Reflex Q_2

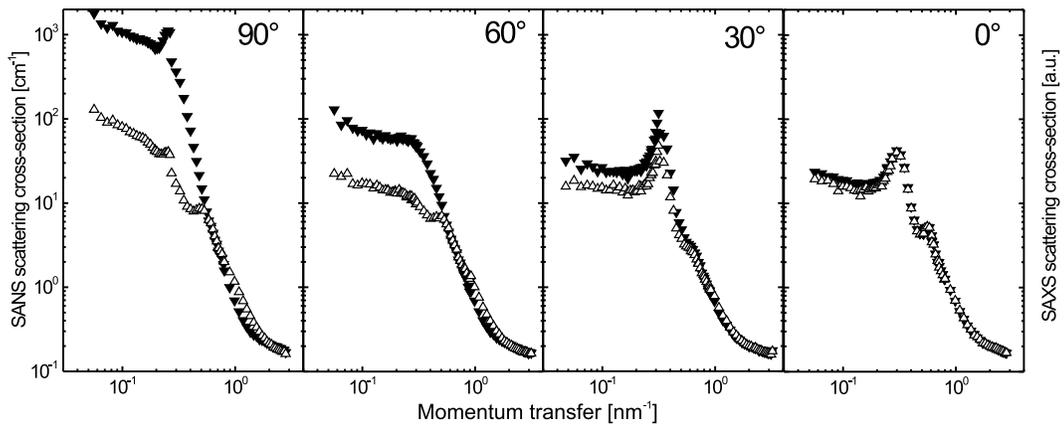


Abbildung 41: SANSPOL-Intensitäten I^+ (schwarze Symbole) und I^- (leere Symbole) der Probe DS3 mit 3 vol.% Kobalt, gemittelt über Sektoren von 10° in Winkeln von 90°, 60°, 30°, 0° bezüglich des angelegten Magnetfeldes.

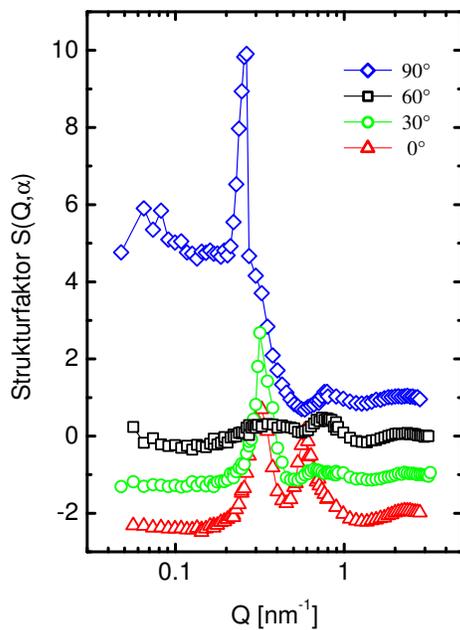


Abbildung 42: Anisotrope Strukturformfaktoren der Probe DS3 in Winkeln von 90°, 60°, 30°, 0° bezüglich des angelegten Magnetfeldes, berechnet aus dem Interferenzterm von Kernstreuung und magnetischer Streuung. Die Kurven für 60°, 30° und 0° wurden für eine bessere Unterscheidung um -1, -2 bzw. -3 verschoben.

dar. Das Maximum bei kleineren Q -Werten resultiert aus den streifenförmigen Intensitätsstrukturen. Die Position lässt vermuten, dass es sich bei diesem Maximum um Q_1 handelt, welcher in $S(Q, \Psi=30^\circ)$ auftaucht. An dieser Stelle zeigt sich aber in $S(Q, \Psi=90^\circ)$ eine Schulter, die hier jedoch tatsächlich den Reflex Q_1 darstellt, welcher von dem sehr starken Reflex Q_3 (Maxima bei kleinerem Q -Wert) überdeckt wird.

Bei Q -Werten kleiner als Q_3 fällt der Strukturfaktor $S(Q, \Psi=90^\circ)$ nicht wie bei den anderen Richtungen auf 1 zurück, sondern steigt weiter an.

Die Anordnung der Reflexe Q_1 in hexagonaler Symmetrie (60° beträgt der Winkel zwischen zwei benachbarten Reflexen Q_1) legt auch eine solche Symmetrie in den kristallinen Ferrofluidstrukturen nahe. Die Reflexe Q_1 lassen sich den Millerschen Indizes (100), (-100), (010), (0-10), (1-10) und (-110) zuordnen, welche in Abbildung 43 mit magentafarbenen Punkten dargestellt sind. Die Reflexionen am hexagonalen Gitter mit den Millerschen Indizes (110) und (-1-10) entsprechen den Reflexen Q_2 , wobei ein Verhältnis von $Q_2/Q_1 = 1,73$ bestimmt wurde. Theoretisch ist für eine hexagonale Symmetrie ein Wert von $\sqrt{3} \approx 1,732$ zu erwarten.

Für die Beobachtung der so zugeordneten Reflexe muss die Grundfläche mit der hexagonalen Symmetrie senkrecht auf den einfallenden Neutronen stehen und die [110]-Richtung parallel zum angelegten externen magnetischen Feld orientiert liegen. Bei dieser Art der Anordnung sollten aber die Reflexe Q_3 nicht beobachtet werden können, sodass eine zweite Textur im System vorhanden sein muss, welche diese Reflexe hervorruft. Hierfür muss die hexagonale Struktur wieder in [110]-Richtung parallel zum externen magnetischen Feld sein, aber die Ebenen hexagonaler Ordnung müssen auch parallel zu den einfallenden Neutronen orientiert sein (siehe Abbildung 44). Die Reflexe mit den Millerschen Indizes (001) und (00-1) können so Q_3 zugeordnet werden und sind beobachtbar. Gleichzeitig tritt in dieser Textur der Reflex Q_2 auf, während alle Reflexe zu Q_1 nicht in der Detektorebene liegen. Andere Orientierungen der Ebenen hexagonaler Ordnung, bei der die [110]-Richtung parallel dem externen magnetischen Feld ist, sind mit diesem SANS-Aufbau nicht beobachtbar, da die entsprechenden zugehörigen reziproken Gitterpunkte nicht in der Detektorebene zu finden sind.

Da die Position der Reflexe Q_1 und Q_2 unabhängig von der Konzentration ist, muss auch der Parameter der hexagonalen Struktur, die hexagonale Gitterkonstante a_{hex} , unabhängig von der Konzentration sein. Sie ergibt sich aus $Q(hk) = 2\pi\sqrt{4(h^2 + k^2 + hk)}/3a^2$ zu $a_{hex} = 21,34$ nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der aus den Streifenstrukturen ermittelten Periodizitätslänge der Teilchen in den Kettenstrukturen von 21,7 nm überein. Da die Position von Q_3 aber von der Konzentration abhängt, müssen die Abstände der Ebenen $c = \frac{2\pi}{Q_3}$ auch von der Konzentration abhängen.

Tabelle 5 zeigt den Abstand c in Abhängigkeit von der Konzentration der Proben. Auf Grund dieses Datensatzes lässt sich aber keine Aussage zu einer Systematik machen. Theoretisch wäre

Tabelle 5: Übersicht der Positionen des Reflexes Q_3 und der daraus ermittelten Abstände c der Ebenen hexagonaler Ordnung.

Probe	$Q_3 [nm^{-1}]$	$c [nm]$
DS1	-	-
DS2	0,26	24,2
DS3	0,24	26,8
DS4	0,23	27,3
DS6	0,25	25,1

es denkbar, dass eine höhere Konzentration an Kobalt in der Probe einen geringeren Abstand der Ebenen hervorruft. Diese Aussage kann jedoch mit den hier vorliegenden Daten nicht bestätigt werden.

Um zusätzliche Informationen zur Strukturbildung in externen magnetischen Feldern in Ferrofluiden zu erhalten, wurden an den Proben DS1-DS6 Röntgenkleinwinkelstreuungs-Untersuchungen durchgeführt. Die theoretischen Betrachtungen von Abschnitt 3.1 lassen sich zum Teil auch für die Streuung von Photonen heranziehen. Die wesentlichen Unterschiede in der Betrachtung sind, dass die Streulängendichte nicht von der Nukleonenzahl, sondern von der Elektronenzahl der Atome abhängt. Die magnetische Streuung kann praktisch vernachlässigt werden. Auf Grund der hohen Elektronenzahl des Kobalts gegenüber den Elementen des Lösungsmittels und der stabilisierenden Tenside (C, H, O, N) bestimmt der Kontrast Kobalt-Lösungsmittel im Wesentlichen die Streuintensität. Da bei SAXS auch die Anteile der magnetischen Streuung wegfallen, müssen bei auftretendem anisotropen Streuverhalten Strukturbildungsphänomene vorhanden sein. Im Gegensatz zur SANS, wo man, um magnetisch induzierte Strukturbildungsphänomene zu beobachten, immer den magnetischen Streuanteil mit berücksichtigen muss, stellt SAXS eine Vereinfachung des Systems dar.

Die SAXS-Experimente wurden an der ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble) an der Strahlanlage für anormale Streuung ID01 durchgeführt. Eine Beschreibung zu diesem Instrument findet man von Lequien [56]. Dabei wurde ein magnetisches Feld von maximal 0,57 T in horizontaler Richtung senkrecht zu der Strahlachse des Instruments an die Probe angelegt. Als Probengefäße dienten Kapillarröhrchen aus Quarzglas, welche mit einer Neigung von 35° zum horizontal orientierten Magnetfeld befestigt wurden.

Die Bilder 45 und 46 zeigen die gemessenen zweidimensionalen Intensitätsverläufe für die Proben DS3 und DS6 bei verschiedenen Stärken des angelegten magnetischen Feldes. In Ab-

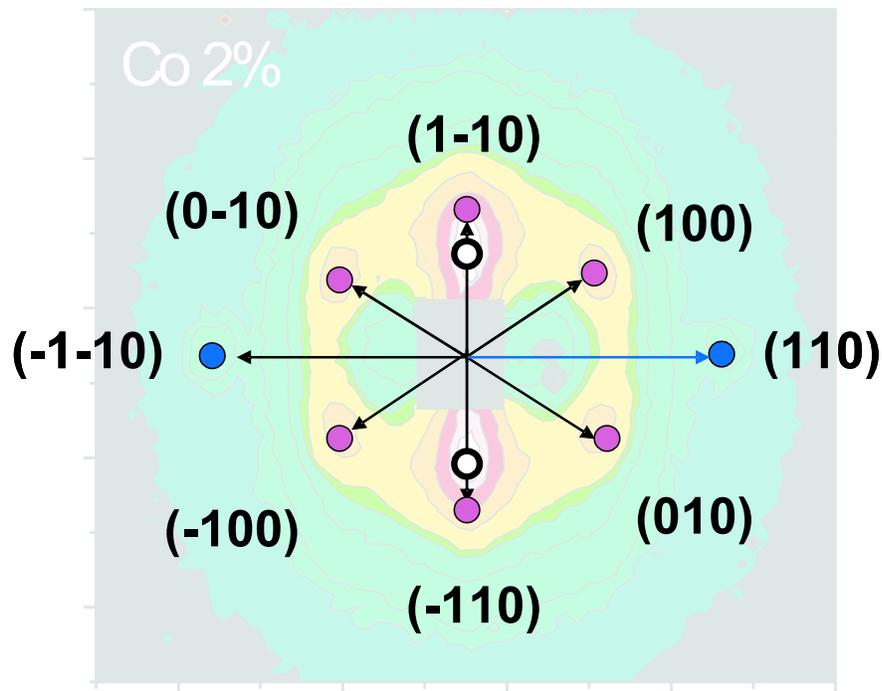


Abbildung 43: Zuordnung der Reflexe zu Millerschen Indizes, für die Probe mit 2 vol.% Kobalt, basierend auf einem hexagonalen Gitter.

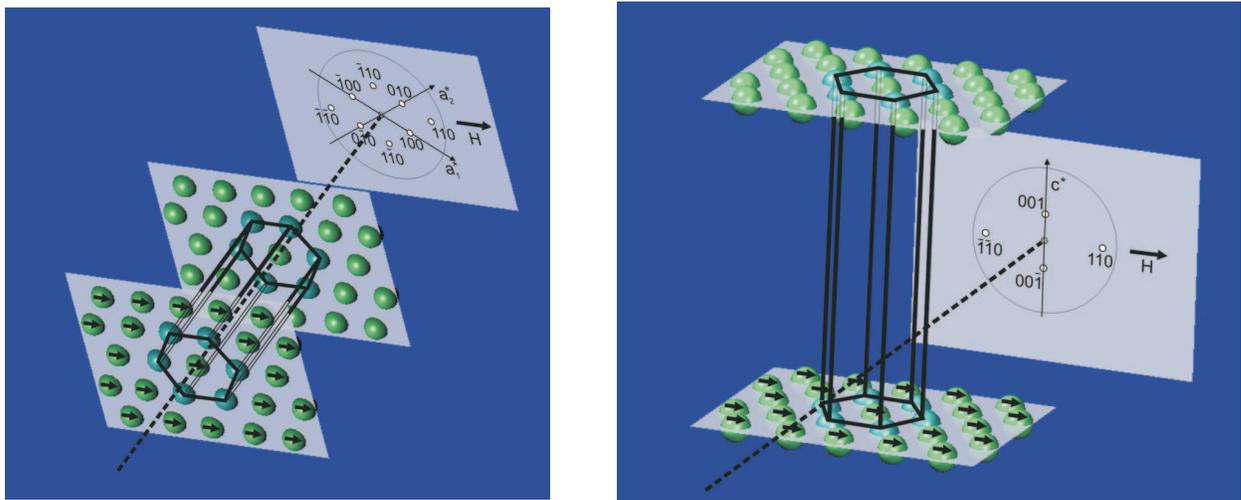


Abbildung 44: Schematische Darstellung der beiden beobachteten Texturen von Anordnungen der Ferrofluidteilchen. Ebenfalls dargestellt sind die mit diesen Texturen beobachtbaren reziproken Gitterpunkte in der Detektorebene.

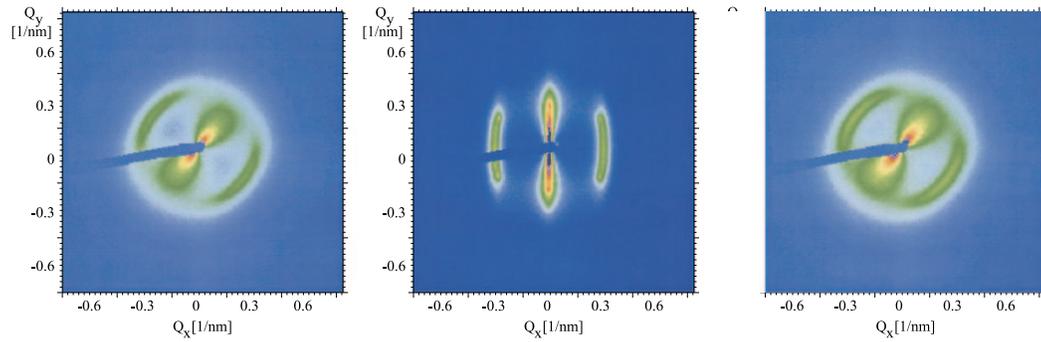


Abbildung 45: SAXS-Bilder der Kobalt-3vol.% Probe (DS3) vor Anschalten des Magnetfeldes (links), in einem horizontalen magnetischen Feld der Stärke 0.57 T (mitte) und nach Abschalten des magnetischen Feldes (rechts).

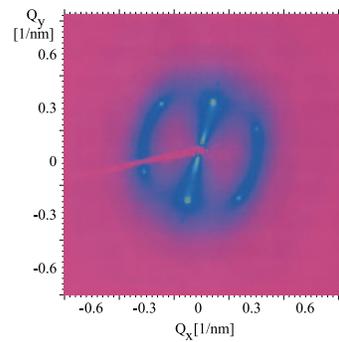


Abbildung 46: Zweidimensionales Streuverhalten der Kobalt 6vol.%-Probe(DS6) bei einem angelegten magnetischen Feld der Stärke 60 mT.

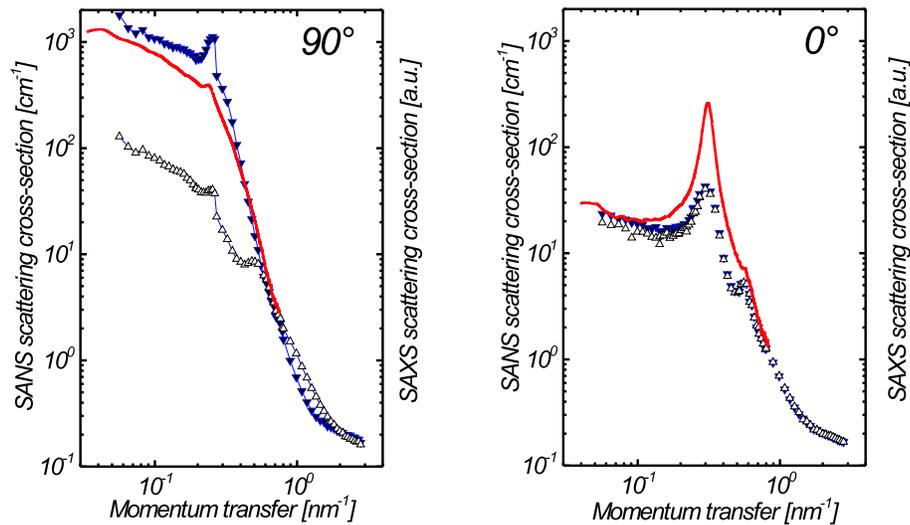


Abbildung 47: Vergleich der SANS - Daten mit polarisierten Neutronen: I^+ (schwarze Symbole) und I^- (leere Symbole) mit den SAXS - Daten: rote Linie. Die Streudaten wurden senkrecht und parallel zum angelegten Magnetfeld in einem Sektor der Größe 10° Q-abhängig gemittelt.

Abbildung 46 ist gut zu erkennen, dass die gleichen Reflexe bei Q_1 , Q_2 und Q_3 analog zu den SANS-Messungen auftreten. Besonders deutlich wird dieses im eindimensionalen Intensitätsvergleich in Abbildung 47.

Die Halbwertsbreite der Reflexe ermöglicht anhand dieser Daten eine Abschätzung der Größe der Domänen hexagonaler Ordnung. Da die Reflexe in den SANS-Daten und SAXS-Daten die gleiche Halbwertsbreite ΔQ aufweisen und das SAXS-Instrument eine um 2 Größenordnungen bessere Instrumentenauflösung hat, muss die Reflexverschmierung aus der endlichen Größe der kristallähnlichen Struktur hervorgerufen werden. Somit ergibt sich bei einer Halbwertsbreite von $\Delta Q \approx 0.07 \text{ nm}^{-1}$ als untere Grenze der Korrelationslänge $\xi = 2\pi/\Delta Q \approx 90 \text{ nm}$.

In Abbildung 45 erkennt man außerdem, dass nach dem Abschalten des magnetischen Feldes das System wieder in den Ausgangszustand relaxiert und der Prozess der magnetisch induzierten Strukturbildung reversibel ist. Allerdings ist das Streubild im feldfreien Zustand nicht völlig isotrop, wie man in den Abbildungen 45 sehen kann. Es zeigt sich ein starker Intensitätsanstieg senkrecht zur Orientierung der Kapillarröhrchen mit den Ferrofluiden. Offensichtlich muss eine Wechselwirkung der Kapillaroberfläche mit den Komponenten des Ferrofluids für eine Orientierung entlang des Kapillarröhrchens sorgen. Diese Vororientierung geht dann mit steigendem magnetischen Feld in die hexagonale Struktur über. Zusätzlich tritt im feldfreien Zustand ein diffuser Ring auf.

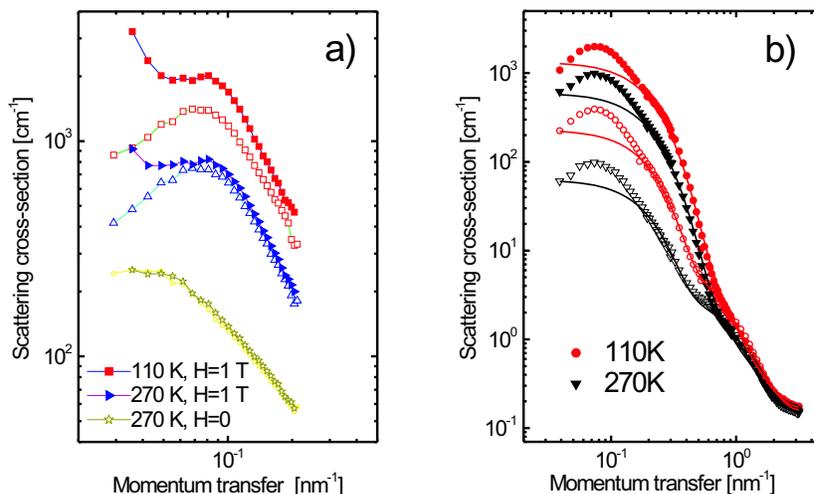


Abbildung 48: SANS-Intensitäten der Probe D3a mit 3 vol.% Kobalt, gemessen in einem magnetischen Feld parallel zu der Strahlachse des SANS-Instruments. a) Vergleich der Intensitäten bei unpolarisierten Neutronen in die Richtungen 0° , horizontale Richtung auf dem Detektor (leere Symbole) und 90° , vertikale Richtung auf dem Detektor (gefüllte Symbole) für $H=0 \text{ T}$ und $H=1 \text{ T}$, als auch für den eingefrorenen Zustand $T=110\text{K}$ und den flüssigen Zustand $T=270 \text{ K}$. b) radial gemittelte Intensitäten I^+ und I^- (Symbole) bei $H=0,3 \text{ T}$ und der errechneten Intensität für ein wechselwirkungsfreies System, angepasst bei den großen Q -Werten.

Um zusätzliche Erkenntnisse zur Struktur der magnetisch induzierten Kristallitbildung besser zu verstehen, wurden SANS-Messungen durchgeführt, bei denen das Magnetfeld parallel zu der Strahlachse verläuft. Diese Messungen wurden an dem horizontalen Kryomagneten HM-2 durchgeführt, welcher eine maximale Feldstärke von 4 T erreicht. In einer solchen Konfiguration steht Q immer senkrecht auf der Magnetisierungsrichtung der Kobaltkerne. Das führt dazu, dass der $\sin^2\Psi$ -Term immer eins ist und in jeder Richtung der gleiche Anteil der magnetischen Streuung auftritt. In diesem Fall liefern der magnetische und der Kernformfaktor nur isotrope Anteile.

Da das verfügbare Probenmaterial der Serie DS1-DS6 bei den Messungen für die vorher beschriebenen Experimente aufgebraucht wurde, musste eine neue Probenserie für die Experimente mit dem Kryomagneten hergestellt werden. Die Analyse der verdünnten Probe analog zu Abschnitt 4.3 ergab allerdings, dass der mittlere Radius der Kobaltteilchen mit 5,4 nm in dieser neuen Serie (D3a und D5a) signifikant größer ist als in der Serie DS1-DS6 mit 3,8 nm Teilchenradius.

Die Abbildung 48a zeigt die Ergebnisse einer Mittelung der zweidimensionalen Daten bei unpolarisierten Neutronen der Probe D3a, 3 vol.% Kobalt, in horizontaler Richtung und vertikaler Richtung mit einem Öffnungswinkel von 10° . Ohne angelegtes magnetisches Feld erkennt man

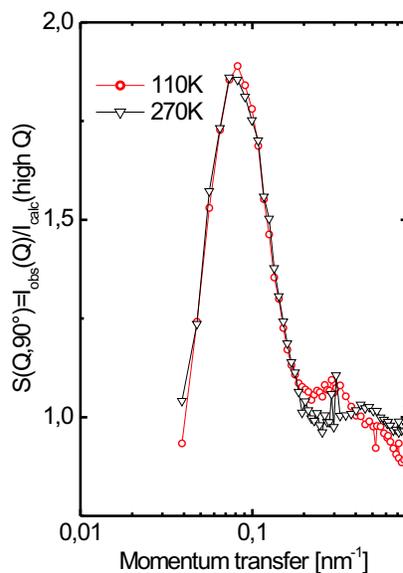


Abbildung 49: Strukturfaktor $S(Q, \Psi = 90^\circ)$ der Probe D3a für den eingefrorenen Zustand, $T=110\text{K}$ und den flüssigen Zustand $T=270\text{K}$.

keinen Unterschied in horizontaler und vertikaler Richtung, das Streubild ist isotrop. Setzt man das Ferrofluid jedoch einem magnetischen Feld aus ($H = 1 \text{ T}$), so wird das Streubild anisotrop und ein diffuser Ring bei $Q_3=0,08\text{-}0,1 \text{ nm}^{-1}$ entsteht. Somit existieren nicht nur zwei Texturen im Ferrofluid, sondern alle Orientierungen der hexagonalen Ebenen treten auf, wobei die $[110]$ -Richtung parallel zum angelegten externen magnetischen Feld orientiert ist. Dieser Umstand erzeugt den diffusen Ring bei Q_3 . Für einen Wert von $Q_3=0,08 \text{ nm}^{-1}$ ergibt sich ein Abstand der Ebenen hexagonaler Ordnung von $c = \frac{2\pi}{Q_3} = 79 \text{ nm}$. Die große Abweichung dieses Wertes vom Wert der Probe DS3 ($26,8 \text{ nm}$) resultiert aus dem größeren mittleren Teilchendurchmesser und einer tatsächlichen Volumenkonzentration des Kobalts von $2,1 \text{ vol.}\%$, wie magnetische Messungen ergaben.

Beim Einfrieren der Probe D3a zeigt sich, dass der Einfrierprozess reversibel verläuft. Die Streuintensitäten des flüssigen Zustands vor und nach dem Einfrieren sind identisch. Die Lage des diffusen Maximumrings ändert sich durch das Einfrieren nicht. In der Abbildung 48b ist die Streuintensität mit polarisierten Neutronen für den flüssigen und den eingefrorenen Zustand radial gemittelt dargestellt. Eine Strukturmodelladaptation mit einem wechselwirkungsfreien Modell bei großen Q -Werten ist durch die eingezeichnete Linie gekennzeichnet. Ein experimenteller Strukturfaktor ergibt sich dann (vgl. Abschnitt 3.1) bei Division der gemessenen durch die errechnete Intensität und ist in Abbildung 49 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass $S(Q)$ für I^- und I^+ identisch und unabhängig vom Zustand der Probe ist. Der Unterschied in der Intensität für den flüssigen und eingefrorenen Zustand resultiert allein aus der Abhängigkeit der Streulängendichte

von der Temperatur, insbesondere beim Lösungsmittel. Der Vergleich der Strukturfaktoren der Proben DS3 (Abbildung 42, 90°) und D3a (Abbildung 49) zeigt kein Q^{-1} -Verhalten bei der Probe D3a.

5 Diskussion

Ferrofluide sind Dispersionen magnetischer Nanoteilchen in verschiedenen Lösungsmitteln. Die magnetischen Teilchen müssen dabei durch geeignete Methoden gegen Aggregation geschützt werden. Es handelt sich bei Ferrofluiden um komplexe zusammengesetzte Systeme, welche auf Grund der magnetischen Eigenschaften in unterschiedlichen medizinischen und technischen Bereichen Anwendung finden [5, 6, 7, 8, 9]. Dabei gestaltet sich die Entwicklung neuer Ferrofluide noch immer als ein Prozess, bei dem die mangelnde Kenntnis der Strukturen im Nanometer-Bereich in den Ferrofluiden ein beträchtliches Hindernis darstellt.

Diese Arbeit soll anhand systematischer Untersuchungen von Ferrofluiden unterschiedlicher Zusammensetzung und Konzentrationen und aus den Ergebnissen abgeleiteten Interpretationen einen Beitrag zum Verständnis der Strukturvorstellungen von Ferrofluiden leisten.

5.1 Zusammensetzung und Aufbau von Ferrofluiden

Variation des Hüllenmaterials

Das einfachste Modell für Ferrofluide wurde für die verdünnten Proben der elektrostatisch stabilisierten Ferrofluide gefunden. In diesem System liefert die gleichnamige elektrostatische Aufladung der Magnetitteilchen einen abstoßenden Wechselwirkungsbeitrag und soll eine Aggregation der Teilchen verhindern. In den untersuchten Proben wurden dann auch in einem Volumenanteil von 0,79 vol.% magnetische Teilchen mit einem mittleren Radius von 4,0 nm gefunden, welche im Kontrast eine Abhängigkeit von der Neutronenpolarität zeigten und als Magnetit angenommen wurden. Aus dieser Annahme resultierte ein Wert von $6,19 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ für die Streulängendichte des Lösungsmittels. Der inkohärente Untergrund ergab einen Wert von $6,21 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Da beide Werte gut übereinstimmen, kann man von der Richtigkeit der Annahme, dass diese Teilchen aus reinem Magnetit bestehen, ausgehen.

Neben diesen Magnetitteilchen wurde noch eine zweite Fraktion ebenfalls magnetischer Teilchen mit einem mittleren Radius von 9,8 nm gefunden. Diese Fraktion wies einen Volumenanteil von 0,27 vol.% in der Probe auf. Die errechneten Streulängendichten dieser größeren Teilchen lieferten einen Anteil von 95% Magnetit in diesen Teilchen. Es ist anzunehmen, dass es sich bei diesen Partikeln um Zusammenlagerungen der kleineren Teilchen zu Aggregaten handelt. Die Ursache für die Zusammenlagerung muss eine reduzierte sterische Abschirmung durch eine geringere Aufladung eines Anteils der kleineren Teilchen sein. Ob diese geringere elektrostatische Aufladung durch die Präparation bedingt ist, oder ob die Magnetitteilchen ihre Ladung mit der Zeit verlieren, konnte durch die bisherigen Untersuchungen nicht geklärt

werden. Die Tatsache des größeren Volumenanteils der kleineren Teilchen zeigt, dass bei dem größten Anteil der Teilchen die sterische Abschirmung ausreichend ist.

Für den Fall einer Stabilisierung durch Umhüllung des Magnetitteilchens mit einer Dextranhülle, welche zur Verfestigung karamelisiert wurde, ergibt sich, wie auch bei den elektrostatisch stabilisierten Proben, eine Aufteilung in zwei Fraktionen von Teilchen. Die kleinere Sorte von Teilchen besitzt einen magnetischen Kern mit einem mittleren Radius von 4,8 nm und einer unmagnetischen Hülle von 1,8 nm Dicke. Die Streulängendichte der unmagnetischen Hülle ergab nach Normierung der Streukontraste einen Wert von $4,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Für einfaches Dextran ist jedoch ein Wert von $1,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ zu erwarten. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten resultiert aus dem Prozess der Karamelisierung. Dabei können je nach Umgebungsparametern verschiedene organische Substanzen entstehen. Daher ist es nicht möglich, aus dem errechneten Wert für die Streulängendichte der Hülle auf ihre Zusammensetzung zu schließen.

Bei der größeren Fraktion wurden die Teilchen ebenfalls als magnetisch identifiziert, allerdings ohne eine Hüllstruktur. Der mittlere Radius betrug 14,0 nm. Der magnetische Kontrast des größeren Teilchens liefert einen Wert von 38% Magnetit in den Aggregaten. Vergleicht man diesen Wert mit dem Wert 39%, den man aus den geometrischen Parametern des einzelnen Ferrofluidteilchens, bestehend aus Magnetit als Kern und karamelisiertem Dextran als Hülle, errechnen kann, liegt der Schluss nahe, dass die großen Teilchen eine Zusammenlagerung von mehreren Einheiten der Ferrofluidteilchen darstellen. Die Volumenanteile von 0,3 vol.% für die kleinen Teilchen und 0,5 vol.% für die Aggregate sprechen dafür, dass im Gegensatz zu den elektrostatisch stabilisierten Ferrofluiden hier die Bildung von Zusammenlagerungen bei dextranstabilisierten Ferrofluiden begünstigt ist.

Die Abbildung 50 veranschaulicht zwei mögliche Modelle der Aggregate. Da die Aggregate als homogen magnetisch gefunden wurden, kann der Fall eines einzelnen großen Kerns aus Magnetit ausgeschlossen werden. Dieser Fall hätte analog zu den kleinen Teilchen mit einer Kern-Hülle-Struktur simuliert werden müssen. Daher ist anzunehmen, dass in den Aggregaten mehrere Magnetitteilchen statistisch verteilt vorhanden sein müssen. Da bei Zusammenlagerungen mehrerer vollständiger Kern-Hülle-Teilchen der Abstand $2R+2D$ sehr häufig auftritt, müsste ein Strukturfaktor zusätzlich im Streubild beobachtet werden. Dies ist jedoch nicht der Fall. Aus diesem Grund ist das Aggregatmodell wahrscheinlicher, welches von mehreren Magnetitkernen in einem Dextranteilchen ausgeht.

Der größte Anteil dieser Arbeit umfasst Ferrofluide, die auf einer Stabilisierung mit Tensiden basieren. Grund hierfür sind die vielfältigen Möglichkeiten, welche die Tenside in der Art

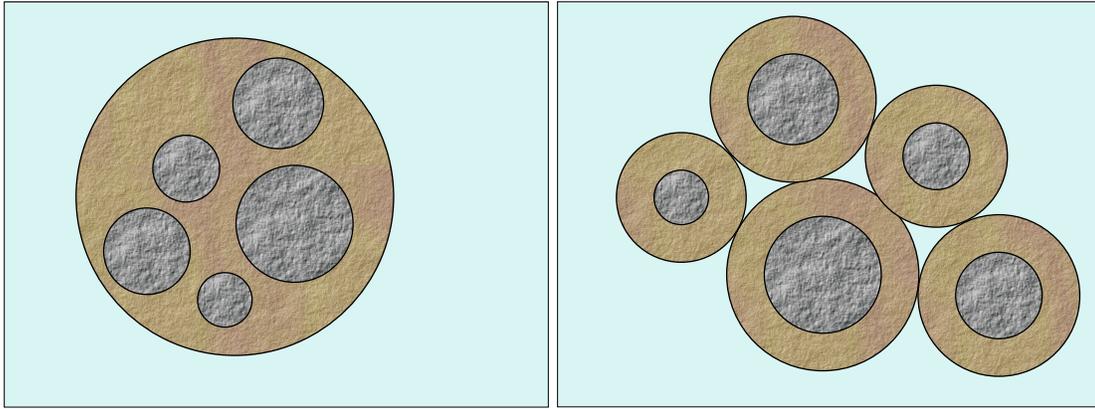


Abbildung 50: Schematische Darstellungen der möglichen Aggregatstrukturen. Links: mehrere Magnetitkerne eingebettet in einem Dextranteilchen. Rechts: Zusammenlagerung mehrerer Ferrofluidteilchen zu einem Aggregat

der Stabilisierung ermöglichen. Tenside lassen sich an Oberflächen von verschiedenen magnetischen Materialien wie Magnetit, Kobalt, Eisen oder Bariumhexaferrit ankoppeln. Sie zeigen gute Löslichkeit in organischen und anorganischen Lösungsmitteln. Nicht zuletzt wurden mit ihnen hohe Konzentrationen von magnetischen Teilchen stabil in der Lösung dispergiert.

Im Gegensatz zu elektrostatisch oder mit Dextran stabilisierten Ferrofluiden wurden in allen mit Tensid stabilisierten Ferrofluiden auch komplett unmagnetische Strukturen gefunden. Für den Fall einer Stabilisierung von Magnetitteilchen in einem wässrigen Medium (wie bei den elektrostatisch und mit Dextran stabilisierten Proben) mit den Tensiden Laurinsäure und Marlipal wurden drei Fraktionen von Teilchen gefunden. Neben den schon erwähnten unmagnetischen Strukturen fanden sich auch magnetische Aggregate und magnetische Kernteilchen, umgeben von einer unmagnetischen Hülle. Die komplett unmagnetischen Teilchen wurden durch Kugeln mit einem mittleren Radius von 3,0 nm modelliert. Es ist bei Strukturen von Tensiden mit einer Kugelform davon auszugehen, dass die freien Tenside hier als Mizellen vorliegen. Die unmagnetische Hülle mit einer bestimmten Dicke von 2,7 nm muss aus einer Doppelschicht der Tenside bestehen, da der hydrophile Teil der Laurinsäure (Säuregruppe) die Kopplung an die Oberfläche des Magnetits herstellt. Nach Ankopplung zeigt nach einer ersten Tensidschicht das hydrophobe Ende der Laurinsäure in Richtung des Lösungsmittels. An diese Schicht koppelt dann das hydrophobe Ende einer zweiten Tensidschicht (Marlipal), und deren hydrophiler Teil kann schließlich die Lösbarkeit in Wasser herstellen. In gleicher Weise müssen auch die kugelförmigen Mizellen aufgebaut sein, was zu ähnlichen Größen dieser Strukturen wie bei den Hüllen führt. Die Vermutung lag nahe, dass die Mizellen in ihrer Anordnung eines komplexeren Modells als das einer homogenen Kugel bedürften. Allerdings wäre eine derart feinere Strukturierung von einer größeren Anzahl freier Parameter in diesem System begleitet. Da das einfache

Modell schon das System der Streukurven hinreichend erklären kann, wären jedoch zusätzliche freie Parameter nicht mehr unabhängig bestimmbar.

Die größere Fraktion von Teilchen stellen auch bei den Tensid stabilisierten Ferrofluiden aggregierte Teilchen dar. Die Tatsache, dass diese Teilchen als homogen, magnetisch und ohne stabilisierende Hülle bestimmt wurden, deutet darauf hin, dass es sich nicht um einzelne große Magnetitpartikel mit Tensid handelt, sondern um eine zufällige Verteilung mehrerer Magnetitpartikel im Aggregat zusammen mit den Tensiden. Der geometrische Vergleich mit den eigentlichen Ferrofluidteilchen (35% Magnetit im eigentlichen Ferrofluidteilchen und 13% Magnetit im Aggregat) lässt den Schluss zu, dass im Gegensatz zu den elektrostatisch und mit Dextran stabilisierten Proben, bei denen die Aggregate nur eine Zusammenlagerung einzelner Kern-Hülle-Teilchen darstellten, in den Aggregaten neben dem Kern-Hülle-Teilchen noch zusätzliche freie Tenside eingebaut werden.

Der Unterschiede in den mittleren Radien der Magnetitteilchen von elektrostatisch (4,0 nm), Dextran (4,8 nm), Laurinsäure/Marlipal stabilisierten Proben (6,6 nm) kann leider nicht diskutiert werden, da die Herstellung der Magnetitteilchen durch Fällung unter verschiedenen Umgebungsparametern (wie z.B. Temperatur, s.a. Kap. 2.1.1) erfolgte. Dieses diente der Verbesserung der Eigenschaften der Magnetitteilchen, wie eine schmälere Größenverteilung und stabilere Teilchen.

Variation des Lösungsmittels

Ob das Lösungsmittel in der Lage ist, in die Strukturen der stabilisierenden Hüllen einzudringen, konnte an einer Probenreihe untersucht werden, in der das Lösungsmittel in unterschiedlichen Deuterierungen vorlag. Diese Experimente wurden mit Toluol und Wasser durchgeführt. In beiden Lösungsmitteln war die Dicke der stabilisierenden Tensidschicht und die Streulängendichte (in diesem Experiment handelte es sich um Oleoylsarkosin) unabhängig von der Deuterierung des Lösungsmittels. Daher wurde von uns kein Eindringen des Lösungsmittels in die Tensidhülle beobachtet. Für den Fall einer mit Lösungsmittel durchsetzten stabilisierenden Hülle hätte sich die Streulängendichte der Hülle zusammen mit der Streulängendichte des Lösungsmittels ändern müssen.

Ein anderes Bild ergab sich bei den Proben von K. Butter, die in Zusammenarbeit mit unserer Forschungsgruppe untersucht wurden [57]. Bei den dort mit Ölsäure stabilisierten Eisenkernen, welche in Decalin ($C_{10}H_{18}$) dispergiert waren, zeigte sich, dass nur 62,5% der Hülle aus Ölsäure bestand. Offensichtlich war es dem Decalin in diesem Fall möglich, in die Hülle einzudringen. Die Streulängendichte der Hülle war somit abhängig von der Deuterierung des Decalins. Eine

weitere Besonderheit bei diesen Proben war die Tatsache, dass sich hier keine Bildung von Aggregaten nachweisen ließ. Erst nach einer oberflächlichen Oxidation der Eisenkerne zeigte ein Ansteigen der Streuintensität bei kleinen Q-Werten die Bildung von größeren Teilchen an, bei denen es sich vermutlich um Aggregate handelte.

Die Untersuchungen der in Toluol bzw. in Wasser mit Oleoylsarkosin stabilisierten Magnetitproben zeigten auch den unterschiedlichen Einfluss des Lösungsmittels auf die Tenside. Da in Wasser für eine Löslichkeit eines Teilchens der hydrophile Teil des Tensids immer zum Wasser hin orientiert sein muss, während dies im unpolaren Lösungsmittel nicht der Fall sein muss, ergeben sich Konsequenzen für die Anordnung der Tensidmoleküle. Gleichzeitig stellte sich die Frage, wie das Oleoylsarkosin an die Oberfläche des Magnetits ankoppelt. Oleoylsarkosin besitzt ein Stickstoffatom mit einem freien Elektronenpaar, welches neben der hydrophilen Säuregruppe eine zweite Möglichkeit der Ankopplung an das Magnetit darstellt. Der Vergleich der Dicke der Hüllschicht in polarem und unpolarem Lösungsmittel kann aber einen indirekten Nachweis der Ankopplung liefern. Bei den untersuchten Proben stellte sich heraus, dass die Dicke der Tensidschicht im polaren Lösungsmittel (Wasser) 2,3 nm, im unpolaren Lösungsmittel (Toluol) jedoch nur 1,9 nm betrug. Berücksichtigt man eine *Verzahnung* des langkettigen hydrophoben Anteils der Tenside, kann man davon ausgehen, dass im unpolaren Lösungsmittel eine einfache Tensidschicht vorliegt. Im polaren Lösungsmittel wird eine Doppelschicht des Tensids aufgebaut, um die Löslichkeit des Teilchens herzustellen. Für diese Konfiguration ist die Anbindung des Oleoylsarkosins über die Säuregruppe am wahrscheinlichsten, da bei einer Anbindung an das Magnetit über den Stickstoff in jedem Fall der hydrophile Anteil des Tensids zur Verfügung stünde. Eine einfache Hüllschicht hätte auch im polaren Lösungsmittel ausgereicht.

Die unterschiedliche Deuterierung dieser Proben wurde durch Verdünnung mit dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel realisiert. Dabei zeigte sich als Nebeneffekt, dass dieser Vorgang nicht ohne Einfluss auf die Aggregate blieb. In dem stärker verdünnten und höher deuterierten Lösungsmittel reduzierte sich immer der im Überschuss zugegebene Anteil des freien Tensids. Die Aggregate waren in den höher deuterierten und stärker verdünnten Proben größer und zeigten einen geringeren Anteil an Magnetit. Dieses Ergebnis kann so interpretiert werden, dass Tensidmaterial verstärkt in die Aggregate eingebaut wurde und sie somit vergrößerte, während das Magnetit in den Aggregaten verblieb.

Variation des Kernmaterials

Der Vergleich verschiedener Kernmaterialien liefert in verdünnten, nicht wechselwirkenden Systemen ein ähnliches Bild. In Kobaltferrofluiden lassen sich analog zu Magnetitferrofluiden die Strukturen aus magnetischem Kern und unmagnetischer Hülle nachweisen. Ebenfalls tra-

ten in solch einem Kobaltferrofluid freie Tensidbestandteile auf. Allerdings konnten in den im Abschnitt 4.3 vorgestellten Untersuchungen keine Aggregate nachgewiesen werden. Es ist auf Grund des eingeschränkten zugänglichen Größenbereichs bei Neutronen-Kleinwinkel-Untersuchungen möglich, dass Aggregatstrukturen größer als 100 nm existieren, welche hiermit nicht nachweisbar sind. Da in den untersuchten Proben nicht die gleichen Tenside genutzt wurden wie in den Magnetituntersuchungen, sondern ein Gemisch aus verschiedenen Tensiden, ergeben sich leicht veränderte Parameter in der Struktur. Die stabilisierende Hülle wies eine Dicke von 2,3 nm auf, für die freien Tensidteilchen wurde ein mittlerer Radius von 2 nm ermittelt.

Direkt vergleichbar mit den im Abschnitt 4.2 vorgestellten Ergebnissen für ein mit Oleoylsarkosin in Toluol stabilisiertes Magnetitferrofluid sind von uns durchgeführte Untersuchungen an Kobaltferrofluiden der Gruppe um Prof. Bönnemann. Diese nach einer neuartigen Methode hergestellten Kobaltpartikel wurden nur mit Oleoylsarkosin in Toluol stabilisiert [58]. Es zeigte sich in diesem Ferrofluid, dass die stabilisierende Schicht wie bei Magnetit eine Dicke von 1,9 nm aufwies unabhängig vom Kernmaterial [59].

Die Wahl der Art der Stabilisierung übt also den größten Einfluss auf die Strukturen in einem Ferrofluid aus. Die Neutronen-Kleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen ermöglichte in allen Ferrofluiden den Zugang zu den strukturellen Parametern der Ferrofluidpartikel, unabhängig von der Art der Stabilisierung. In den meisten Fällen wurden in den Ferrofluiden Aggregate nachgewiesen, welche Zusammenlagerungen einzelner Ferrofluidteilchen darstellten.

5.2 Anordnungen in Ferrofluiden

Strukturbildungsphänomene, welche in einer der mit SANS zugänglichen Größenordnung liegen, können über den Strukturfaktor identifiziert werden. So zeigten verschiedene Proben beim Anlegen eines externen magnetischen Feldes anisotrope Abweichungen von dem $\sin^2\alpha$ -Verhalten. Anhand einer systematischen Untersuchung einer Reihe von Kobaltproben mit Volumenkonzentrationen zwischen 1 vol.% und 5 vol.% mit den Methoden SAXS und SANS wurden zwei verschiedene Strukturfaktoren gefunden. Die Anordnungen, die diese Strukturfaktoren bedingen, konnten identifiziert werden.

Vor allem bei kleineren Konzentrationen (1 vol.% und 2 vol.% Kobalt) dominieren Streifenstrukturen das zweidimensionale Streubild. Bei den höheren Konzentrationen sind die Streifenstrukturen neben anderen Strukturen ebenfalls zu finden. Die Ursache dieser Streifen liegt in einer eindimensionalen Korrelation von Teilchen, wobei die Periodizität der Korrelation die Position der Streifenstruktur bestimmt. Für die Kobaltfluide wurde ein konzentrationsunabhängiger Wert von 21,7 nm für die Periodizität gefunden. Der Vergleich mit den geometrischen Parametern ($2R + 2D = 12,2$ nm) der magnetischen Teilchen zeigt, dass die Teilchen in der eindimensionalen Struktur nicht, wie bei den Magnetosomenproben mit Magnetitkernen, ihren dichtestmöglichen Abstand einnehmen. Somit werden die Streifenstrukturen von Ketten erzeugt, welche sich entlang des magnetischen Feldes ausgerichtet haben. Innerhalb der Kette wird jedoch der dichtestmögliche Abstand zwischen den Teilchen angenommen.

Die Ursache der Anordnung in Ketten wurde schon von de Gennes beschrieben und ist demzufolge in der Dipolenergie der magnetischen Teilchen zu finden [53]. Es existieren bei Teilchen mit derselben Ausrichtung des magnetischen Moments attraktive Beiträge in Richtung des magnetischen Moments und senkrecht zum magnetischen Moment abstoßende Kräfte. Dies wird in Abbildung 51 verdeutlicht. Das Dipol-Potential zwischen zwei Teilchen 1 und 2 ergibt sich dabei nach:

$$W_{12} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \left[\frac{\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2}{r_{12}^3} - \frac{3(\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{m}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^5} \right], \quad (36)$$

wobei $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ den Abstandsvektor beider Teilchen beschreibt, $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2$ die Dipolmomente und μ_0 die magnetische Feldkonstante.

Neben den Kobaltferrofluiden konnte auch in stark verdünnten Proben mit Magnetit als magnetischem Material eine Anordnung in Ketten beim Anlegen eines magnetischen Feldes nachgewiesen werden. Auch bei diesen Proben war der Abstand der Teilchen in der Kette der dichtestmögliche.

Gleichzeitig zu den Kettenanordnungen wurden bei konzentrierten Kobaltferrofluiden Refle-

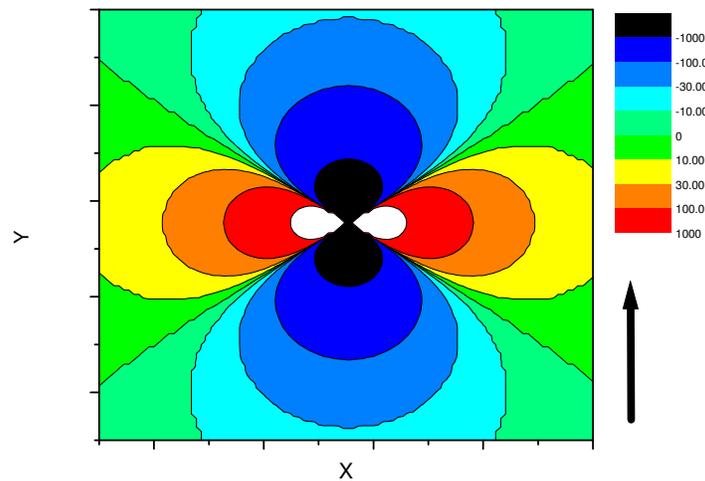


Abbildung 51: Relativer Verlauf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für den Fall identischer Dipolmomente $m_1 = m_2$. Der positive Bereich markiert abstoßende Kräfte, der negative Bereich anziehende Kräfte. Der Pfeil markiert die Richtung des magnetischen Moments.

xe beobachtet, welche nicht durch die Kettenanordnung bedingt sein können. Die Reflexe mit ihrer hexagonalen Symmetrie müssen gleichfalls eine hexagonale Struktur als Ursache haben. Die Analyse der Reflexe zeigt, dass es im Ferrofluid bei angelegtem magnetischen Feld Ebenen hexagonaler Ordnung geben muss, wobei die [110]-Richtung parallel zur Orientierung des magnetischen Feldes ausgerichtet ist. In einer Konfiguration mit einem horizontalen magnetischen Feld, welches senkrecht auf dem Impulsvektor der einfallenden Neutronen steht, sind zwei Texturen der Orientierung dieser hexagonalen Ebenen beobachtbar: Die Ebenen sind parallel oder senkrecht zu dem Impulsvektor der Neutronen orientiert. Untersuchungen in einem horizontalen magnetischen Feld, welches parallel zu dem Impulsvektor der einfallenden Neutronen orientiert ist, zeigen aber, dass alle anderen Anordnungen der Ebenen hexagonaler Ordnung mit [110] in Richtung des magnetischen Feldes auftreten. Die Gitterkonstante der hexagonalen Ordnung wurde als konzentrationsunabhängig mit einem Wert von 21,3 nm gefunden. Der Abstand der Ebenen variiert bei einer Änderung der Konzentration, allerdings nimmt er nicht mit steigender Konzentration systematisch ab, wie man bei einer engeren Schichtung vermuten würde. Möglicherweise befindet sich die kristallähnliche hexagonale Ebenenanordnung in Konkurrenz zu den Kettenstrukturen, sodass eine erhöhte Konzentration an Kobaltteilchen nicht zwangsläufig einen höheren Kobaltanteil in der kristallähnlichen Struktur nach sich zieht.

Untersuchungen der Kobaltproben mit SANS und SAXS lieferten für die kristallähnliche Struktur die gleichen Ergebnisse. So konnte auf Grund der geringeren Instrumentverschmierung der Messdaten bei den SAXS-Messungen aus der Halbwertsbreite eine Korrelationslänge von

90 nm für die kristallinen Bereiche bestimmt werden. Da hierbei davon ausgegangen wurde, dass die Halbwertsbreite von der endlichen Größe der kristallinen Bereiche bestimmt wird und die Instrumentverschmierung vernachlässigt wurde, ist der Wert von 90 nm nur als untere Grenze anzusehen.

Im Unterschied zu den SANS-Messungen war bei den SAXS-Messungen der feldfreie Zustand nicht ohne Ordnung. Durch das Probengefäß bedingt war eine Vororientierung der Partikel im Kapillarröhrchen zu beobachten, welche mit ansteigendem magnetischem Feld in die gefundene Struktur von Ebenen hexagonaler Ordnung übergeht.

Ebenso wie der Prozess der Strukturbildung beim Aufbau des magnetischen Feldes erwies sich auch der Prozess des Einfrierens als reversibel.

Wie in Abbildung 42 gezeigt wird, fällt der Strukturfaktor im Sektor $\Psi=90^\circ$ bei kleinen Q-Werten nicht auf eins zurück. Dieser Anstieg konnte bisher nicht befriedigend geklärt werden. Wenn man eine Kette von magnetischen Teilchen näherungsweise als zylindrisches Objekt auffasst, ergibt sich nach der auf Seite 13 durchgeführten Herleitung, dass ein Anstieg bei kleinen Q-Werten für die Richtung parallel zum Zylinder, also in Richtung Ketten auftreten sollte. Da ein horizontales Magnetfeld an der Probe anliegt, erwartet man den Anstieg in dem Sektor $\Psi=0^\circ$.

Die Ursache der Anordnung der magnetischen Teilchen in Ebenen hexagonaler Ordnung muss in den Wechselwirkungsbeiträgen zu finden sein, welche im folgenden genauer beschrieben werden. So tritt in einer Dispersion von magnetischen Teilchen ein Dipolbeitrag auf, welcher schon als Ursache für die Kettenstrukturen identifiziert wurde. Als Parameter für die Beschreibung von Strukturbildungen in Ferrofluiden werden die Konzentration der Ferrofluidteilchen und das Verhältnis γ zwischen der Dipolenergie $\frac{M_{sat}^2 V_c^2 \mu_0}{4\pi\sigma^3}$ und der thermischen Energie $k_B T$ benutzt. Die Probenreihe DS wies ein γ von 1,8 auf.

Abhängig von der Art der Stabilisierung ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen. Bei sterisch stabilisierten Teilchen mit einer Stabilisierungsschicht aus stark vernetzten Polymeren, deren Dicke im Vergleich zur Teilchengröße gering ist, entspricht das effektive Paarpotential dem harter Kugeln [60]. Besser geeignet für die Beschreibung von Ferrofluidteilchen, welche elektrostatisch stabilisiert sind oder deren sterische Abschirmung eine Überlappung der Hüllschichten nicht völlig ausschließt, ist das Modell *weicher Kugeln* [61]. Für diesen Fall liefert nur der Dipolterm attraktive Beiträge, während der *weiche Kugeln*-Beitrag rein abstoßende Beiträge liefert. Statt des *weiche Kugeln*-Beitrags wäre auch das Lennard-Jones-Potential möglich, wenn die Teilchenwechselwirkung durch eine van-

der-Waals-Wechselwirkung bestimmt wird.

Alle drei möglichen Wechselwirkungsbeiträge im Zusammenspiel mit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung wurden in theoretischen Simulationen untersucht. So finden Stevens und Grest für das Modell *weicher Kugeln* heraus, dass Ketten schon bei kleinen Konzentrationen die bestimmenden Struktureinheiten darstellen [62]. Für kleine Werte von γ brechen die Ketten schnell ab, während große Werte von γ ($\gamma=16$) und 10 vol.% magnetischer Teilchen stabile Ketten erzeugen. Gleichzeitig wird herausgestellt, dass für eine erfolgreiche Beschreibung von Ferrofluiden ein zusätzliches attraktives Potential neben dem abstoßenden *weichen Kugeln*-Beitrag existieren muss.

Ebenfalls mit dem Modell der *weichen Kugeln* simulierten Kröger, Ilg und Hess Ferrofluidsysteme [63]. So zeigten sich im statischen Strukturfaktor bei $\gamma=2$ und 31 vol.% magnetischer Teilchen klare Reflexe, welche allerdings keine hexagonale Struktur aufwiesen.

Das Modell der *harten Kugeln* wurde von Weis und Levesque untersucht [64]. Hier zeigte sich, dass ab einer gewissen Konzentration magnetischen Materials Kettenstrukturen auftreten.

Ein ähnliches Bild liefert die Simulation von Wang und Holm mit einem Lennard-Jones-Potential [65]. Auch hier stellen Kettensegmente die bestimmende Struktureinheit dar. Die Simulationen wurden unter anderem an einem bidispersen System durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass ausgehend vom monodispersen System die Kettenstabilität am größten war. Eine Zunahme der Konzentration von kleineren Teilchen reduzierte die Länge der Kettenstrukturen, wobei die großen Teilchen auch im bidispersen System die Ketten bilden. Dabei wiesen die großen Teilchen ein γ von 5,32 auf und die kleinen Teilchen ein γ von 1,3. Der Volumenanteil an magnetischen Teilchen lag zwischen 0 vol.% und 10 vol.%.

Unter Berücksichtigung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit verschiedenen Modellen der Abschirmwechselwirkung konnte bisher keine Anordnung in Ebenen hexagonaler Ordnung simuliert werden. Eine mögliche Erklärung für die Ursache der beobachteten Strukturen liefern Stevens und Grest, die einen zusätzlichen attraktiven Beitrag vermuten [62]. In der Tat erweist sich die Reduzierung eines Ferrofluidsystems auf die magnetischen Teilchen mit einer dünnen sterischen Abschirmung als sehr ungenaue Beschreibung. So zeigten die tensidstabilisierten Ferrofluide neben den eigentlichen Kern-Hülle-Teilchen noch eine zweite Fraktion von Teilchen, die komplett unmagnetisch waren.

Bei SANS-Untersuchungen von Ottewill, Ashdown und Markovic an Styrolteilchen, stabilisiert durch elektrostatische Aufladung, wurde in einem elektrischen Feld die Bildung von angeordneten kristallinen Systemen beobachtet, welche sich als resistent gegen kleine Scherkräfte erwies [66, 67]. Diese Anordnungen wurden ebenfalls als Ebenen hexagonaler Ordnung identifiziert und bei einem Volumenanteil an Styrolteilchen von 8,7 vol.% beobachtet. Dieses Ergebnis zeigt,

dass Strukturen von Ebenen hexagonaler Ordnung auch bei anderen Kolloiden als Ferrofluiden auftreten.

Die in Ferrofluiden gesuchte zusätzliche attraktive Wechselwirkung kann ihre Ursache auch in den Tensiden haben. So zeigten Crichton und Bhatia, dass die Mizelle-Mizelle-Wechselwirkung durch zusätzliche attraktive Kräfte beschrieben wird [68].

Neben dieser Wechselwirkung tritt auch in kolloidalen Systemen mit zwei verschieden großen Teilchensorten ein so genanntes *depletion*-Potential auf, wie es von Asakura und Oosawa vorgeschlagen wurde [69]. Das *depletion*-Potential wirkt dabei als eine attraktive Kraft zwischen den größeren Teilchen [70].

Letztendlich konnte noch nicht die genaue Ursache der Anordnung in hexagonalen Ebenen ermittelt werden. Es wurde aber gezeigt, dass die bisherigen Modellsysteme von Ferrofluiden nicht alle Wechselwirkungskräfte enthalten, weil die Tenside vernachlässigt werden.

6 Zusammenfassung

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand in der Analyse der nanoskaligen Struktur magnetischer Kolloide. Dazu wurden an einer Reihe verschiedener verdünnter Proben Analysen durchgeführt.

Mit der Methode der Neutronen-Kleinwinkelstreuung mit polarisierten Neutronen konnten die Größenverteilungen der verschiedenen Komponenten von Ferrofluiden bestimmt werden. Zusätzlich wurde durch die Nutzung der polarisierten Neutronen die magnetische Struktur aufgedeckt.

Bei einem durch elektrostatische Aufladung stabilisierten Magnetit-Ferrofluid konnten zwei Sorten von kugelförmigen Teilchen nachgewiesen werden. Beide Sorten bestanden aus Magnetit. Die großen Teilchen konnten als Aggregate der kleineren Teilchen identifiziert werden. Da der größere Anteil des Magnetits bei den kleinen Teilchen zu finden war, muss bei den meisten Teilchen die elektrostatische Abschirmung ausreichend sein.

Mit karamelisiertem Dextran stabilisierte Proben zeigten ebenso zwei Sorten von kugelförmigen Teilchen, welche beide als magnetisch identifiziert werden konnten. Die kleineren Teilchen besaßen einen magnetischen Kern aus Magnetit und eine unmagnetische Hülle, deren genaue Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Bei der größeren Fraktion von Teilchen handelte es sich auch hier um Aggregate, welche neben dem Magnetit noch Hüllenmaterial enthielten.

Die Untersuchungen von mit Tensiden stabilisierten Ferrofluiden ergaben, dass neben den Kern-Hülle-Teilchen und den Aggregaten eine dritte Sorte von kugelförmigen Teilchen berücksichtigt werden musste. Hierbei handelte es sich um unmagnetische Tensidstrukturen. Ein Eindringen des Lösungsmittels in die Hüllenstrukturen konnte bei den mit Oleoylsarkosin in Wasser oder in Toluol stabilisierten Proben nicht beobachtet werden. Dagegen zeigten Proben von Eisenteilchen, die mit Ölsäure in Decalin stabilisiert wurden, dass ein Eindringen des Lösungsmittels in die stabilisierende Hülle möglich war. So ist festzustellen, dass es sowohl Proben gibt, in denen die Hüllschicht undurchdringlich für das Lösungsmittel ist, als auch Fälle existieren, in denen ein Eindringen des Lösungsmittel in die Hülle stattfindet.

Es wurde gezeigt, dass das Lösungsmittel einen deutlichen Einfluss auf die Strukturen in einem Ferrofluid hat. So wurde in mit Oleoylsarkosin stabilisierten Magnetitproben in Toluol eine einfache Tensidschicht als Stabilisierung gefunden. Dagegen war im identischen System in Wasser eine Doppelschicht von Oleoylsarkosin vorhanden. Daraus konnte abgeleitet werden, dass eine

Anbindung des Oleoylsarkosin an das Magnetit über die Säuregruppe am wahrscheinlichsten ist. In stärker verdünnten und höher deuterierten Proben zeigten sich zudem die Aggregate als größer und enthielten weniger Magnetit.

Bei höher konzentrierten Kobaltferrofluidproben konnten unter Einwirkung eines externen magnetischen Feldes Strukturbildungsphänomene beobachtet werden.

Eine eindimensionale Korrelation von Teilchen wurde als Kettenstruktur identifiziert. Der Abstand der Kobaltteilchen innerhalb der Kette betrug unabhängig von der Konzentration 21,7 nm. Die Ketten waren dabei entlang des magnetischen Feldes orientiert.

Eine zweite Struktur wurde beim eingeschalteten magnetischen Feld beobachtet. Hierbei handelte es sich um Ebenen hexagonaler Ordnung. Die [110]-Richtung dieser hexagonalen Anordnung zeigt dabei in Richtung des magnetischen Feldes. Alle Ebenenkonfigurationen, welche die Bedingung erfüllen, konnten nachgewiesen werden. Die Gitterkonstante der hexagonalen Ordnung, 21,3 nm, zeigte sich als unabhängig von der Konzentration an magnetischen Teilchen. Dagegen wies der Abstand in den Ebenen eine starke Abhängigkeit von der Konzentration der Teilchen auf. Da die hexagonale Struktur mit der Kettenstruktur konkurriert, wurde keine systematische Änderung des Ebenenabstands bei Variation der Konzentration der magnetischen Teilchen beobachtet. Für die Korrelationslänge des kristallinen Bereichs wurde 90 nm als untere Grenze bestimmt.

Keine der aktuellen theoretischen Simulationen von Ferrofluiden zeigte eine Anordnung in Ebenen hexagonaler Ordnung. Das hat seine Ursache in der Unvollständigkeit der Modellsysteme. Freie Tensidstrukturen, wie mizellare Systeme, eingebracht in eine magnetische Dispersion, erzeugen einen zusätzlichen attraktiven Beitrag, welcher die Strukturbildung entscheidend mit beeinflusst. Der Vergleich mit elektrostatisch stabilisierten unmagnetischen kolloidalen Systemen bestätigt dies.

Abbildungsverzeichnis

1	Die Struktur von Oleoylsarkosin.	7
2	Schematische Darstellung des Streuprozesses mit dem Wellenschema.	10
3	Geometrie eines Kreiszyinders in kartesischen Koordinaten und Zylinderkoordinaten.	13
4	Der theoretischer Verlauf der Streuintensität von zylindrischen Objekten, senkrecht zu Q (schwarz) und parallel zu Q (rot) orientiert.	14
5	Modell eines Kern-Hülle-Teilchens mit einem modellhaften Verlauf der Streulängendichte.	15
6	Schematische Darstellung der Neutronenkleinwinkelanlage nach Keller [42].	22
7	Verlauf der zweidimensionalen Streuintensität, wenn die Magnetisierungsrichtung der Probe senkrecht zur Flugrichtung der Neutronen ist.	25
8	Zweidimensionale Intensitätsverläufe für das elektrostatisch stabilisierte Ferrofluid mit polarisierten Neutronen.	27
9	Zweidimensionale Intensitätsverläufe für das elektrostatisch stabilisierte Ferrofluid mit unpolarisierten Neutronen ($I^- + I^+$) und dem nach einer $\sin^2\Psi$ Analyse errechneten Streuanteil der Kernstreuung (NUC) und magnetischer Streuung (MAG).	27
10	Streuintensitäten der elektrostatisch stabilisierten Ferrofluidprobe. I^- und I^+ bestimmt mit polarisierten Neutronen in Richtung $Q \perp H$. Für unpolarisierte Neutronen errechneter der Kernstreuanteil I^{NUC} und der magnetische Streuanteil I^{MAG} . Die durchgezogenen Linien entsprechen den theoretischen Intensitätsverläufen mit den errechneten Modellparametern.	28
11	Volumengewichtete Größenverteilung für die elektrostatisch stabilisierte Ferrofluidprobe.	29
12	Streulängendichteprofile der elektrostatisch stabilisierten Ferrofluidprobe. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-	30
13	Streuintensitäten der mit karamelisiertem Dextran stabilisierten Ferrofluidprobe. I^- und I^+ bestimmt mit polarisierten Neutronen in Richtung $Q \perp H$. Für unpolarisierte Neutronen errechnet der Kernstreuanteil I^{NUC} und der magnetische Streuanteil I^{MAG}	31
14	Streulängendichteprofile der Ferrofluidprobe mit karamelisiertem Dextran als Hüllenmaterial. a) Kern-Hülle-Teilchen, b) große hüllenlose Teilchen. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-	32
15	Volumengewichtete Größenverteilung für die mit karamelisiertem Dextran stabilisierte Ferrofluidprobe.	33

16	Streuintensitäten der mit Tensiden stabilisierten Ferrofluidprobe für polarisierte Neutronen und $Q \perp H$: I^- (Rechtecke) und I^+ (Kreise). Punkte entsprechen Messdaten und Linien Modellfits.	34
17	Streulängendichteprofile der Ferrofluidteilchen a), größere Fraktion magnetisierbarer Teilchen b) und freien Tensidteilchen c) der tensidstabilisierten Ferrofluidprobe. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-	35
18	Volumengewichtete Größenverteilung für die mit den Tensiden Laurinsäure und Marlipal stabilisierte Ferrofluidprobe.	36
19	Mögliche Hüllenstrukturen in Abhängigkeit der Ankopplung von Oleoylsarkosin an die Oberfläche von Magnetit.	38
20	SANSPOL-Streukurven für das System Magnetit-Oleoylsarkosin in Wasser und in Toluol, sowie mit je zwei verschiedenen Deuterierungsgraden des Lösungsmittels.	38
21	Streulängendichteprofile für Tensid stabilisierte Magnetitpartikel in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil an Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-	39
22	Streulängendichteprofile für die große Fraktion von magnetisierbaren Teilchen in Tensid stabilisierten Ferrofluiden in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil von Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel. Gefüllte Symbole bezeichnen den Verlauf der Streulängendichte für I^+ und offene Symbole für I^-	40
23	Streulängendichteprofile für die unmagnetischen Tensidstrukturen in Tensid stabilisierten Ferrofluiden in Toluol und Wasser. x_D kennzeichnet den Anteil von Deuterium gegenüber Wasserstoff im Lösungsmittel.	40
24	Volumengewichtete Größenverteilungen für das Magnetitferrofluid, stabilisiert mit Oleoylsarkosin in Wasser und Toluol.	41
25	Streuintensitäten des Kobalt-Ferrofluids mit 1 vol.% Kobalt mit polarisierten Neutronen gemessen und $Q \perp H$: I^- (Rechtecke) und I^+ (Kreise) mit den errechneten Intensitäten für das Modell, bestehend nur aus Kern-Hülle-Teilchen (Linie).	43
26	Differenz der Streuintensitäten für polarisierte Neutronen: $I^{ON} - I^{OFF}$ für das verdünnte Kobalt-Ferrofluid. Punkte entsprechen den Messdaten und die Linie dem Fit-Ergebnis.	43
27	Streuintensitäten für polarisierte Neutronen und $Q \perp H$: I^- und I^+ für das Kobaltferrofluid, stabilisiert in Toluol mit dem Modellfit (Linien), bestehend aus Kern-Hülle-Teilchen und unmagnetischen kugelförmigen Teilchen.	44
28	Volumengewichtete Größenverteilungen für das verdünnte Kobaltferrofluid.	44

29	Links: modellierte Größenverteilungen von einfachen Magnetitteilchen. rechts: dazu gehörende Streulängendichteprofile	45
30	Nach den in Abb. 29 gezeigten Parametern errechneten Streukurven für polarisierte Neutronen. Gepunktete Linien entsprechen einen mittleren Radius von 8,2 nm (durchgezogen: 9,4 nm und gestrichelt: 10,5 nm)	46
31	Links: modellierte Größenverteilungen von einfachen Magnetitteilchen mit einer unmagnetischen Hülle. rechts: dazu gehörende Streulängendichteprofile mit der Variation der Hüllendicke um 0,5 nm. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm.(durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)	47
32	Nach den in Abb. 31 gezeigten Parametern errechneten Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm. (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)	47
33	Links: modellierte Größenverteilungen von großen magnetischen Teilchen und kleineren magnetischen Teilchen. Rechts: zur größeren Fraktion gehörendes Streulängendichteprofil.	48
34	Nach den in Abb. 31 und 33 gezeigten Parametern errechnete Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm)	48
35	zu dem Kern-Hülle-Teilchen gehörendes Streulängendichteprofil mit der Variation der Deuterierung des Lösungsmittels. Blau bedeutet hohe Deuterierung, grün niedrige Deuterierung.	49
36	Nach den in Abb. 35 und 33 gezeigten Parametern errechnete Streukurven für polarisierte Neutronen. Die gepunktete Linie entspricht einer Hüllendicke von 3,5 nm (durchgezogen: 4 nm, gestrichelt: 4,5 nm).	50
37	Zweidimensionale Intensitätsverläufe für die Proben DS1, DS2, DS3 und DS6 bei unpolarisierten Neutronen und senkrecht zur Neutronenrichtung angelegtem externen magnetischen Feld der Stärke 1,1T.	53
38	Zweidimensionale Intensitätsverläufe bei polarisierten Neutronen für die Probe DS2 (2 vol.% Kobalt). I(+) und I(-) bezeichnen die beiden Spinorientierungen. $[I(+)+I(-)]/2$ entspricht dem Intensitätsverlauf für unpolarisierte Neutronen. $I(+)-I(-)$ stellt eine Interferenz aus magnetischer Streuung und Kernstreuung dar.	53
39	Streifenförmige Strukturen bei Kobaltkonzentrationen von 1, 3, 4 und 6 vol.%.	54
40	Berechnete eindimensionale Intensitätsverläufe entlang der gestrichelten Linien von Abb. 39.	55
41	SANSPOL-Intensitäten I^+ (schwarze Symbole) und I^- (leere Symbole) der Probe DS3 mit 3 vol.% Kobalt, gemittelt über Sektoren von 10° in Winkeln von 90° , 60° , 30° , 0° bezüglich des angelegten Magnetfeldes.	56

42	Anisotrope Strukturfaktoren der Probe DS3 in Winkeln von 90° , 60° , 30° , 0° bezüglich des angelegten Magnetfeldes, berechnet aus dem Interferenzterm von Kernstreuung und magnetischer Streuung. Die Kurven für 60° , 30° und 0° wurden für eine bessere Unterscheidung um -1, -2 bzw. -3 verschoben.	56
43	Zuordnung der Reflexe zu Millerschen Indizes, für die Probe mit 2 vol.% Kobalt, basierend auf einem hexagonalen Gitter.	59
44	Schematische Darstellung der beiden beobachteten Texturen von Anordnungen der Ferrofluidteilchen. Ebenfalls dargestellt sind die mit diesen Texturen beobachtbaren reziproken Gitterpunkte in der Detektorebene.	59
45	SAXS-Bilder der Kobalt-3vol.% Probe (DS3) vor Anschalten des Magnetfeldes (links), in einem horizontalen magnetischen Feld der Stärke 0.57 T (mitte) und nach Abschalten des magnetischen Feldes (rechts).	60
46	Zweidimensionales Streuverhalten der Kobalt 6vol.%-Probe(DS6) bei einem angelegten magnetischen Feld der Stärke 60 mT.	60
47	Vergleich der SANS - Daten mit polarisierten Neutronen: I^+ (schwarze Symbole) und I^- (leere Symbole) mit den SAXS - Daten: rote Linie. Die Streudaten wurden senkrecht und parallel zum angelegten Magnetfeld in einem Sektor der Größe 10° Q-abhängig gemittelt.	61
48	SANS-Intensitäten der Probe D3a mit 3 vol.% Kobalt, gemessen in einem magnetischen Feld parallel zu der Strahlachse des SANS-Instruments. a) Vergleich der Intensitäten bei unpolarisierten Neutronen in die Richtungen 0° , horizontale Richtung auf dem Detektor (leere Symbole) und 90° , vertikale Richtung auf dem Detektor (gefüllte Symbole) für $H=0$ T und $H=1$ T, als auch für den eingefrorenen Zustand $T=110$ K und den flüssigen Zustand $T=270$ K. b) radial gemittelte Intensitäten I^+ und I^- (Symbole) bei $H=0,3$ T und der errechneten Intensität für ein wechselwirkungsfreies System, angepasst bei den großen Q-Werten.	62
49	Strukturfaktor $S(Q, \Psi = 90^\circ)$ der Probe D3a für den eingefrorenen Zustand, $T=110$ K und den flüssigen Zustand $T=270$ K.	63
50	Schematische Darstellungen der möglichen Aggregatstrukturen. Links: mehrere Magnetitkerne eingebettet in einem Dextranteilchen. Rechts: Zusammenlagerung mehrerer Ferrofluidteilchen zu einem Aggregat	67
51	Relativer Verlauf der Dipol-Dipol-Wechselwirkung für den Fall identischer Dipolmomente $m_1 = m_2$. Der positive Bereich markiert abstoßende Kräfte, der negative Bereich anziehende Kräfte. Der Pfeil markiert die Richtung des magnetischen Moments.	72

Tabellenverzeichnis

1	Übersicht der untersuchten Probenmaterialien	5
2	Streulängendichten und Kontraste im System Wasser - (alpha-)Glukose.	22
3	Volumenanteil v , mittlerer volumengewichteter Radius $\langle R \rangle$, Hüllendicke D und Anteil von Magnetit in der größeren Fraktion magnetisierbarer Teilchen x für das Magnetitferrofluid, stabilisiert mit Oleoylsarkosin in Wasser und Toluol.	41
4	Übersicht der im Kap. 4.5 verwendeten Probenumgebungen. \mathbf{H} bezeichnet die Richtung des magnetischen Feldes und \mathbf{n} die Richtung des Impulsvektors der einkommenden Neutronen. Bei allen Aufbauten handelte es sich um horizontale magnetische Felder.	51
5	Übersicht der Positionen des Reflexes Q_3 und der daraus ermittelten Abstände c der Ebenen hexagonaler Ordnung.	58

Literatur

- [1] Z. Bredig: *Darstellung colloidaler Metalllösungen durch elektrische Zerstäubung*. Zeitschrift für angewandte Chemie **41** (1898), S. 951–953
- [2] T. Svedberg: *Über die elektrische Darstellung einiger neuen colloidalen Metalle*. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft **38** (1905), S. 3616–3620
- [3] S.S. Papell: U.S. Patent Nr. 3, 215, 572 (1965)
- [4] L. Mir, C. Simard und D. Grana: *Recovery of Nonferrous Metals From Scrap automobiles By Magnetic Fluid Levitation*. 3rd Urban Technology Conference and Technical Display, Boston, AIAA Paper No. 73-959 (1973)
- [5] K. Raj und R. Moskowitz: *A review of damping applications of ferrofluids*. IEEE Transactions on magnetics **MAG-16** (2) (1980), S. 358–362
- [6] B. Berkovski und V. Bashtovoy: *Magnetic fluids and applications handbook*. Begel House Inc., New York, 1996
- [7] R. Chandrasekhar, S. W. Charles und K. O'Grady: *Cobalt Ferrite Fluids and Their Application to Magnetic Ink-Jet Printing*. Journal of Imaging Technology **13** (2) (1987), S. 55–59
- [8] R. Hiergeist, W. Andrä, N. Buske, R. Hergt, I. Hilger, U. Richter und W. Kaiser: *Application of magnetite ferrofluids for hyperthermia*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **201** (1999), S. 420–422
- [9] C. Alexiou, R. Schmid, R. Jurgons und C. Bergemann; S. Odenbach (Hrsg.): *Ferrofluids*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2002, S. 233–251
- [10] D. Eberbeck und J. Bläsing: *Investigation of particle size distribution and aggregate structure of various ferrofluids by small-angle scattering experiments*. Journal of Applied Crystallography **21** (1999), S. 273–280
- [11] R. Anthore, S. Gauthier, A. Martinet und C. Petipas: *Concentration-dependent correlations in Ferrofluids studied by small-angle scattering of synchrotron x-radiation*. IEEE Transactions on Magnetism **MAG-16** (1980), S. 197–202
- [12] D.J. Cebula, S.W. Charles und J. Popplewell: *The structure of magnetic particles studied by small angle neutron scattering*. Colloid & Polymer Sci. **259** (1981), S. 295–397

- [13] R. Pynn, J.B. Hayter und S.W. Charles: *Determination of Ferrofluid Structure by Neutron Polarization Analysis*. Phys. Rev. Letters **51** (1983), S. 710–713
- [14] N. Buske, H. Sonntag und T. Götze: *Magnetic Fluids - Their preparation, stabilization and applications in colloid science*. Colloids and Surfaces **12** (1984), S. 195–202
- [15] S.E. Khalafalla und G.W. Reimers: *Preparation of dilution-stable aqueous magnetic fluids*. IEE Transactions on Magnetics **MAG-16** (2) (1980), S. 178–183
- [16] T. Goetze, C. Gansau, N. Buske ans M. Roeder, P. Görnert und M. Bahr: *Biocompatible magnetic core/shell nanoparticles*. Journal of Magnetism ans Magnetic Materials **252** (2002), S. 399–402
- [17] E. Papirer, P. Horny, H. Balard, R. Anthore, C. Petipas und A. Martinet: *The preparation of a ferrofluid by decomposition of Dicobalt Octacarbonyl*. Journal of Colloid and Interface Science **94** (1983), S. 207–219
- [18] P.H. Hess und P.H. Parker: *Polymers for stabilization of colloidal cobalt particles*. Journal of applied polymer science **10** (12) (1933), S. 1915–1927
- [19] S.W. Charles; S. Odenbach (Hrsg.): *Ferrofluids*. Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2002, S. 3–18
- [20] R. Massart: *Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media*. IEEE Transactions on Magnetics **MAG-17** (2) (1981), S. 1247–1248
- [21] M. Hasegawa, S. Maruno, T. Kawaguchi und T. Moriya: *Synthesis of dextran-magnetic iron oxide complex and its chemical and medical properties*. Proceedings of The Sixth International Conference on Ferrite (1992), S. 1007–1010
- [22] J. Falbe und M. Regitz: *Römpp Chemie Lexikon*. Georg Thieme Verlag Stuttgart
- [23] D. Günther und N. Buske: DE patent No. 4325386 und 4372826 (1993)
- [24] N. Buske: *private Kommunikation*
- [25] G. Kostorz: *in: Treatise on Material Science and Technology*. Bd. 15. Academic Press , New York, 1978
- [26] A. Guinier und G. Fournet: *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley & Sons , New York, 1955
- [27] L. Feigin und D. Svergun: *Structure analysis by small angle x-ray and neutron scattering*. Plenum Press: New York, 1987

- [28] R. Hosemann und S.N. Bagchi: *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Publishing Company, Amsterdam, 1962
- [29] G.E. Bacon: *Neutron Diffraction*. Clarendon Press, Oxford, 1975
- [30] G. Kostorz und S.W. Lovesey: *in: Treatise on Material Science and Technology*. Bd. 15. Academic Press, New York, 1978
- [31] V.F. Sears: *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron News **3** (1992), S. 26
- [32] W. W. Beeman, P. Kaesberg, J. W. Anderegg und M. B. Webb: *in: Handbuch der Physik*. Bd. XXXII. Springer, 1957, S. 321–442
- [33] Lord Raylight: *On Diffraction of Light by Spheres of Small Relative Index*. Proc. R. Soc. London A **90** (1914), S. 219
- [34] G. Fournet: *Théorie de la diffusion des rayons par la matière*. Bull. Soc. Franc. Minéral Crist. **74** (1951), S. 39–172
- [35] I. R. MacDonald und J.-P. Hansen: *Theory of Simple Liquids*. Academic Press London, 1983
- [36] R. M. Moon, T. Riste und C. Koehler: *Polarization Analysis of Thermal-Neutron Scattering*. Physical Review **181** (2) (1969), S. 920–931
- [37] P.G. de Gennes ; G.T. Rado (Hrsg.) und H. Suhl (Hrsg.): *Magnetism*. Bd. III. Academic Press Inc., New York, 1963
- [38] A. Heinemann und A. Wiedenmann: *Benefits of polarized small-angle neutron scattering on magnetic nanometer scale structure modeling*. J. Appl. Cryst. **36** (2003), S. 845–849
- [39] A. Heinemann, A. Wiedenmann, M. Kammel und A. Hoell: *Polarized small-angle neutron scattering (SANS POL) for discrimination of nanosized components in ferrofluids*. Magnetohydrodynamics **39** (1) (2003), S. 103–108
- [40] A. Wiedenmann: *Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures and interfaces using polarized neutrons*. Physica B **297** (2001), S. 226–233
- [41] U. Keiderling und A. Wiedenmann: *New SANS instrument at the BER II reactor in Berlin, Germany*. Physica B **213, 214** (1995), S. 895–897
- [42] T. Keller, T. Krist, A. Danzig, U. Keiderling, F. Mezei und A. Wiedenmann: *The polarized neutron small-angle scattering instrument at BENSC Berlin*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **451** (2000), S. 474–479

- [43] U. Keiderling: *A new software package for SANS data processing at the Hahn-Meitner-Institut in Berlin, Germany*. Physica B **234-236** (1997), S. 1111–1113
- [44] J. Kohlbrecher: *private Kommunikation*
- [45] A. Heinemann: *private Kommunikation*
- [46] M. Kammel, A. Hoell und A. Wiedenmann: *Structure of magnetite ferrofluids investigated by SANS with polarised neutrons*. Scripta materialia **44** (2001), S. 2341–2345
- [47] M. Kammel, A. Wiedenmann und A. Hoell: *Nuclear and magnetic nanostructure of magnetite ferrofluids studied by SANSPOL*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **252** (2002), S. 89–91
- [48] A. Hoell, M. Kammel, A. Heinemann und A. Wiedenmann: *Solvent dependent arrangement of shell molecules in ferrofluids studied by small-angle scattering with polarized neutrons*. Journal of Applied Crystallography **36** (2003), S. 558–561
- [49] A. Wiedenmann, A. Hoell, M. Kammel und P. Boesecke: *Field-induced pseudocrystalline ordering in concentrated ferrofluids*. Physical Review E **68** (2003)
- [50] A. Wiedenmann, M. Kammel und A. Hoell: *Pseudo-crystalline ordering in ferrofluids induced by magnetic fields*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **272-276** (2004), S. 1487–1489
- [51] A. Wiedenmann: *Small-angle neutron scattering investigations of magnetic nanostructures using polarized neutrons*. J. Appl. Cryst. **33** (2000), S. 428–432
- [52] D. Bendedouch, Sow-Hsin Chen, W.C. Koehler und J.S. Lin: *A method for determination of intra- and interparticle structure factors of macroions in solution from small angle neutron scattering*. Journal of Chemical Physics **76** (10) (1982), S. 5022–6
- [53] P.G. de Gennes und P.A. Pincus: *Pair Correlations in a Ferromagnetic Colloid*. Phys. kondens. Materie **11** (1970), S. 189–198
- [54] J.K. Percus und G.J. Yevick: *Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates*. Physical Review **110** (1958), S. 1–13
- [55] A. Hoell, A. Wiedenmann und U. Heyen und D. Schüler: *Nanostructure and field induced arrangement of magnetosomes studied by SANSPOL*. Physica B, im Druck (2004)
- [56] S. Lequien, L. Goirand und F. Lesimple: *Design of the anomalous scattering beamline at the European Synchrotron Radiation Facility, AIP, 1995, S. 1725–1727*

- [57] K. Butter: *Iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis*, Universität Utrecht, Dissertation, 2003
- [58] H. Boennemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, N. Matoussevitch, N. Waldöfner, N. Palina und H. Modrow: *A size-selective synthesis of air stable colloidal magnetic cobalt nanoparticles*. *Inorganica Chimica Acta* **350** (2003), S. 617–624
- [59] A. Heinemann, A. Wiedenmann und M.Kammel: *The full potential of small-angle scattering with polarised neutrons for structure parameter evaluation in magnetic liquids*. *Pysica B*, im Druck (2004)
- [60] D.H. Everett: *Grundzüge der Kolloidwissenschaft*. Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1992
- [61] A.K. Sood: *Advances in Research and Applications*. Bd. 45 of Solid State Physics. Academic, Boston, 1991
- [62] M.J. Stevens und G.S. Grest: *Structure of soft-sphere dipolar fluids*. *Physical Review E* **51** (6) (95), S. 5962–5975
- [63] M. Kröger, P. Ilg und S. Hess: *Magnetoviscous model fluids*. *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003), S. 1403–1423
- [64] J.J. Weis ans D. Levesque: *Chain Formation in Low Density Dipolar Hard Spheres: A Monte Carlo Study*. *Physical Review Letters* **71** (17) (1993), S. 2729–2732
- [65] Z. Wang und C. Holm: *Structure and magnetic properties of polydisperse ferrofluids: A molecular dynamics study*. *Physical Review E* **68** (2003)
- [66] S. Ashdown, I. Markovic und R.H. Ottewill: *Small-Angle Neutron-Scattering Studies on Ordered Polymer Colloid Dispersions*. *Langmuir* **6** (1990), S. 303–307
- [67] R.H. Ottewill: *Small-Angle Neutron Scattering from Colloidal Dispersions*. *J. Appl. Cryst.* **24** (1991), S. 436–443
- [68] M. Crichton und S. Bhatia: *Structure and intermicellar interactions in block polyelectrolyte assemblies*. *J. Appl. Cryst.* **36** (2003), S. 652–655
- [69] S. Asakura und F. Oosawa: *Interaction between particles suspended in solutions of macromolecules*. *J. Polymer. Sci.* **33** (1958)
- [70] B. Götzelmann, R. Roth, S. Dietrich, M. Dijkstra und R. Evans: *Depletion potential in hard-sphere fluids*. *Europhysics Letters* **47** (1999), S. 398–404

Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbständig, ohne fremde Hilfe und ohne Benutzung anderer als der von mir angegebenen Quellen angefertigt zu haben. Alle aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche gekennzeichnet. Die Arbeit wurde noch keiner Prüfungsbehörde in gleicher oder ähnlicher Form vorgelegt.

Berlin, den 30. Juni 2004

Danksagung

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei meinen verantwortlichen Betreuern Prof. Dr. J. Banhart für das stetig fördernde Interesse am Fortgang der Untersuchungen und Prof. Dr. W. Reimers für die Akzeptanz des Themas.

Mein besonderer Dank gilt dem Leiter der Neutronen-Kleinwinkelstreugruppe Herrn A. Wiedenmann für die hervorragende Betreuung. In zahlreichen inspirierenden Diskussionen hat Herr Wiedenmann einen maßgeblichen Anteil am Fortschreiten dieser Arbeit. Darüber hinaus danke ich Herrn Wiedenmann für meine Einführung in das Feld der Neutronen-Kleinwinkelstreuung.

Meinem Kollegen A. Hoell und A. Heinemann danke ich für die vielen fachlichen Gespräche und die hilfreichen Bemerkungen bei der Anfertigung des Manuskripts. Herrn A. Hoell möchte ich darüber hinaus für die Heranführung an die Methodik der Kleinwinkelstreuung und die Mitentwicklung der Aufgabenstellung danken.

Nicht zuletzt bedanke ich mich auch bei den Kollegen U. Keiderling, E. Garcia-Matres, O. Perroud und J. Haug aus der Neutronen-Kleinwinkelstreugruppe für ihre Unterstützung bei der Durchführungen der Experimente.

Herrn C. Abromeit sowie der gesamten Abteilung SF3 des Hahn-Meitner-Instituts Berlin danke ich für das mir dort gebotene konstruktive und fördernde Umfeld.

Den Herren N. Buske, C. Gansau und T. Götze von der Firma Berlin Heart AG möchte ich für die Herstellung der untersuchten Proben danken.

Nicht zuletzt danke ich Herrn S. Odenbach als Leiter des DFG-Schwerpunktprogramms *Kolloidale magnetische Flüssigkeiten: Grundlagen, Entwicklung und Anwendung neuartiger Ferrofluide* für die Möglichkeit der interdisziplinären Zusammenarbeit, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG für die finanzielle Unterstützung.