

Biomimetische Bildung von Dünnschichten an Lipid-Monoschichten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

der Fakultät Chemie

der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Michael Maas

Dortmund 2008

Für den Keks.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit zwischen Dezember 2005 und Oktober 2008 am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Universität Dortmund.

1. Gutachter: Prof. Dr. Heinz Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Epple

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe anzufertigen, für die interessante Themenstellung und Betreuung, seine Unterstützung, Begeisterungsfähigkeit, die vielen guten Kontakte und nicht zuletzt für seine wertvollen Anregungen, die die Durchführung dieser Dissertation ermöglichten.

Herrn Prof. Dr. Matthias Epple danke ich vielmals für die Übernahme des Zweitgutachtens und vor allem für die produktive Zusammenarbeit und die Bereitstellung von Mitarbeitern und Apparaturen.

Frau Ursula Giebel (Prof. Epple, Universität Duisburg-Essen) gilt mein besonderer Dank für die Betreuung der REM-Messungen. Dipl.-Mineraloge Holger Nebel (Prof. Epple, Universität Duisburg-Essen), danke ich für die Anfertigung von IR- und XRD-Spektren und die konstruktiven Diskussionen aus einer anderen Perspektive.

Herrn Dr. Patrick Degen (Prof. Rehage, TU Dortmund), Frau Emilia Hiltz (Prof. Rehage, TU Dortmund) gilt mein herzlichster Dank für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Frau Dipl.-Chem. Sabine Leick, Herrn Dr. Patrick Degen, Herrn Dipl. Chem. Rainer Kahner, Frau M.Sc. Chem. Silke Dallmann und Frau Christel Becker sehr dankbar. Ferner möchte ich mich für die anregenden Diskussionen und die gute Zusammenarbeit bei allen Angehörigen der beteiligten Arbeitskreise bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Grundlagen	1
1.1	Einleitung.....	1
1.2	Biomineralisation	2
1.2.1	Biomimetische Kristallisation	3
1.2.2	Coccolith-Bildung	3
1.3	Grundlagen der biomimetischen Kristallisation	6
1.3.1	Nukleation	6
1.3.2	Thermodynamisch kontrolliertes Kristallwachstum	8
1.3.3	Kinetisch kontrolliertes Kristallwachstum.....	10
1.3.4	Amorphe Precursor-Phasen	10
1.3.5	Templating.....	12
1.3.6	Epitaxie.....	12
1.3.7	Matrix-gesteuerte Kristallisation	12
1.4	Calciumcarbonat.....	15
1.4.1	Calcit	17
1.4.2	Aragonit.....	17
1.4.3	Vaterit.....	18
1.4.4	ACC.....	18
1.5	Eisenoxid.....	19
1.6	Kolloid- und Grenzflächenchemie.....	21
1.6.1	Tenside	21
1.6.2	Biologische Membranen.....	22
1.6.3	Grenzflächenspannung	23
1.7	Tensidfilme	25
1.7.1	Charakterisierung von LANGMUIR-Isothermen.....	26
1.7.2	Tensidadsorptionsschichten.....	30
1.8	Elektrostatik von Membranen.....	31
1.9	Bildung und Stabilisierung von Nanopartikeln.....	34
1.9.1	Adsorption von Nanopartikeln an fluide Grenzflächen	36
1.10	Rheologie.....	38
1.10.1	Das Zwei-Platten-Modell der Rheologie	38
1.10.2	Idealviskoses Fließverhalten nach NEWTON	39
1.10.3	Idealelastische Deformation nach HOOKE	40
1.10.4	Viskoelastische Flüssigkeiten nach MAXWELL	40
1.10.5	Viskoelastische Festkörper nach KELVIN und VOIGT.....	41
1.10.6	Dynamische Messungen	42
1.11	Stand der Forschung.....	46
1.11.1	Mineralisation von Calciumcarbonat an Grenzflächen.....	46
1.11.2	Mineralisation von Eisenoxiden an Grenzflächen	47
2	Methoden.....	48
2.1	Mikroskopische Methoden.....	48
2.1.1	Lichtmikroskopie.....	48
2.1.2	Long-Distance-Mikroskopie.....	50
2.1.3	Brewster-Winkel-Mikroskopie	51
2.1.4	Raster-Elektronen-Mikroskopie	53
2.1.5	Raster-Kraft-Mikroskopie	56
2.2	FTIR-Spektroskopie	58
2.3	RÖNTGENDiffraktometrie	61
2.3.1	Pulverdiffraktometrie.....	63

2.4	Rheologische Methoden	65
2.4.1	Zweidimensionales COUETTE-Scherrheometer.....	65
2.4.2	Torsionspendel.....	68
2.4.3	Pendant Drop.....	71
2.5	Filmcharakterisierung	73
2.5.1	<i>IT</i> -Isothermen.....	73
2.5.2	Oberflächenpotential.....	74
2.5.3	LANGMUIR-BLODGETT-Technik.....	76
2.6	Dynamische Lichtstreuung	78
2.6.1	Messung des Zeta-Potentials.....	81
2.7	Substanzen	82
2.7.1	Herstellung der Ca(HCO ₃) ₂ -Lösung.....	82
2.8	Apparaturen	83
2.8.1	Lichtmikroskopie.....	83
2.8.2	Long-Distance-Mikroskopie.....	83
2.8.3	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	83
2.8.4	Raster-Elektronen-Mikroskopie.....	83
2.8.5	Raster-Kraft-Mikroskopie.....	84
2.8.6	FTIR-Spektroskopie.....	84
2.8.7	RÖNTGEN-Diffraktometrie.....	84
2.8.8	2d-COUETTE-Rheometer.....	84
2.8.9	Torsionspendel.....	85
2.8.10	Pendant Drop.....	85
2.8.11	LANGMUIR-Trog.....	85
2.8.12	LANGMUIR-BLODGETT-Technik.....	86
2.8.13	Oberflächenpotential.....	86
2.8.14	Dynamische Lichtstreuung.....	86
3	Ergebnisse	87
3.1	Zusammenfassung der Diplomarbeit	88
3.1.1	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	88
3.2	Mineralisierung von CaCO₃ an der Luft/Wasser-Grenzfläche	91
3.2.1	Experimentelles.....	91
3.2.2	RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie.....	92
3.2.3	Raster-Elektronen-Mikroskopie.....	93
3.2.4	EDX.....	95
3.2.5	Torsionspendel.....	108
3.2.6	Dynamische Lichtstreuung.....	111
3.2.7	Schlussfolgerungen.....	113
3.2.8	Modelle.....	114
3.3	Calciumcarbonat-Schichten mit Polyacrylsäure	115
3.3.1	Lichtmikroskopie.....	115
3.3.2	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie.....	116
3.3.3	Raster-Elektronen-Mikroskopie.....	118
3.3.4	Isothermen.....	120
3.3.5	Grenzflächen-Scherrheologische Messungen.....	122
3.3.6	Calciumcarbonat-Schichten mit Alginat.....	124
3.4	Mineralisierung von CaCO₃ an der Öl/Wasser-Grenzfläche	128
3.4.1	Experimentelles.....	128
3.4.2	Vorversuche.....	129
3.4.3	Raster-Elektronen-Mikroskopie.....	130
3.4.4	Toluol als organische Phase.....	131
3.4.5	Dodecan als organische Phase.....	136
3.4.6	Chlorcyclohexan als organische Phase.....	138
3.4.7	RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie.....	139
3.4.8	FTIR-Spektroskopie.....	141
3.4.9	Grenzflächen-Scherrheologische Messungen.....	143

3.4.10	Toluol als organische Phase	143
3.4.11	Dodecan als organische Phase	145
3.4.12	Torsionspendel	147
3.4.13	Pendant Drop	149
3.4.14	Untersuchungen mit dem Long-Distance-Mikroskop	150
3.4.15	Dynamische Lichtstreuung	152
3.4.16	Versuche mit Silica Ludox	153
3.4.17	Schlussfolgerungen.....	155
3.4.18	Modelle.....	156
3.5	Experimente mit Eisenchlorid-Lösungen	158
3.5.1	Experimentelles	158
3.5.2	Vorversuche.....	159
3.5.3	RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie.....	161
3.5.4	Raster-Elektronenmikroskopie	161
3.5.5	Raster-Kraft-Mikroskopie	170
3.5.6	Dynamische Lichtstreuung	172
3.5.7	Oberflächenpotential	175
3.5.8	Schlussfolgerungen.....	176
3.5.9	Modelle.....	177
4	Zusammenfassung	178
4.1	Calciumcarbonat an der Luft/Wasser-Grenzfläche	178
4.2	Calciumcarbonat an der Öl/Wasser-Grenzfläche	179
4.3	Eisenoxide an der Luft/Wasser-Grenzfläche.....	180
5	English Summary	182
5.1	Calcium Carbonate at the Air/Water Interface.....	182
5.2	Calcium Carbonate at the Oil/Water-Interface.....	183
5.3	Iron Oxides at the Air/Water-Interface	184
6	Ausblick.....	185
7	Liste der Variablen und Abkürzungen	186
7.1	Chemikalien und Apparaturen	186
7.2	Große lateinische Buchstaben	187
7.3	Kleine lateinische Buchstaben	187
7.4	Große griechische Buchstaben	188
7.5	Kleine griechische Buchstaben	188
8	Literatur	189
9	Anhang	197

1 Grundlagen

1.1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der biomimetischen Mineralisierung unter LANGMUIR-Filmen. Dafür wird das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat als das am häufigsten in der Natur vorkommenden Biomineral betrachtet. Die Mineralisierung von Calciumcarbonat wird sowohl an der Luft/Wasser- als auch an der Öl/Wasser-Grenzfläche untersucht. Das Ziel der Erforschung der Grundlagen der Biomineralisation ist ein besseres Verständnis der Mechanismen, die zur Bildung von Knochen und anderen in der Natur vorkommenden anorganischen Strukturen führen. Aus diesem Verständnis ergeben sich vielfältige Anwendungen in der Medizin, der Medizintechnik bis hin zur Paläontologie (s. 1.2).

Weiterhin wird die Mineralisierung von Eisenoxiden an der Luft/Wasser-Grenzfläche untersucht. Als Grundlage hierfür dienen die aus der Untersuchung der biomimetischen Mineralisierung von Calciumcarbonat gewonnenen Erkenntnisse. Die Betrachtung der Eisenoxide ist vor allem in Hinblick auf die zahlreichen technischen Anwendungen interessant.

Die Prozesse der Biomineralisation spielen sich auf verschiedenen Größenskalen ab. Aus den Wechselwirkungen zwischen Molekülen, Grenzflächen und Nanopartikeln ergeben sich nanostrukturierte Objekte, welche insgesamt makroskopische Ausmaße annehmen können. Somit eröffnet die Erforschung der Biomineralisation Wege zur Herstellung neuer Materialien und Werkstoffe, vor allem in der Nanotechnologie.

Die Methodik dieser Arbeit bedient sich der Methoden der Kolloid- und Grenzflächenchemie und betrachtet und beurteilt die durchgeführten Experimente aus dieser Perspektive. Hierdurch sollen die klassischen anorganischen oder materialwissenschaftlichen Herangehensweisen an diese Thematik ergänzt und erweitert werden.

1.2 *Biomineralisation*

Der Begriff Biomineralisation bezieht sich auf die Bildung von anorganischen Materialien in Organismen [1-3]. Beispiele für Biomineralien sind Knochen und Zähne, Muschelschalen oder Exoskelette. Auch einzellige Lebewesen bilden anorganische Mineralien wie an dem Beispiel der Coccolithophoren gezeigt werden soll (s. 1.2.2).



Abbildung 1: Seeigel-Schale [4].

Eine Besonderheit der Biomineralisation ist die Interdisziplinarität des Forschungsfelds. Zum einen geht es um Lebewesen (Biologie), die anorganische Komponenten (Anorganische Chemie) im organischen Umfeld (Biochemie, Organische Chemie) herstellen. Das Verständnis der grundlegenden Prozesse bedarf einiger physikalischer Grundlagen, vor allem wenn es um den Stofftransport, Keimbildung oder die Wechselwirkung mit Grenzflächen geht (Physikalische Chemie, besonders Kolloid- und Grenzflächenchemie). Schließlich stellen die entstandenen Stoffe interessante Vorlagen für die Erforschung neuer Materialien dar (Materialwissenschaften, Biomimetik). Wichtig ist das Verständnis der Biomineralisation auch für das Heilen von Krankheiten (Medizin), so gibt es z.B. eine große Anzahl von Arbeiten über die unerwünschte Biomineralisation von Nierensteinen. Letzten Endes spielt die Biomineralisation auch auf einer geologischen Skala eine Rolle, z.B. bezüglich des CO₂-Haushalts der Erde oder der Bildung von Kalkstein (Geologie), und aufgrund der hohen Haltbarkeit der Biomineralien werden Einblicke in die Vergangenheit möglich (Paläontologie).

1.2.1 Biomimetische Kristallisation

Im Allgemeinen bezieht sich der Begriff der Biomimetik auf das Nachahmen biologischer Prozesse für Forschung und Entwicklung. Anders ausgedrückt dient in der Biomimetik die Natur als Inspirationsquelle für neue Methoden, Techniken und Materialien.

Unter dem Begriff der biomimetischen Kristallisation versteht man das Nachempfinden der biologischen Mineralisierung im Labor. Dafür werden einfache Modellsysteme erforscht, wie hier z.B. die Mineralisation an Lipid-Filmen.

1.2.2 Coccolith-Bildung

Einige Aspekte der Biomineralisation sollen am Beispiel der Coccolith-Bildung der Coccolithophoren dargestellt werden. Coccolithophoren sind Einzeller, die in großer Zahl auf den Oberflächen der Ozeane schwimmen. Sie haben einen enormen Einfluss auf den globalen CO₂-Haushalt, da sie tonnenweise CO₂ in Form von Calciumcarbonat binden. Ihre Skelette stellen einen wichtigen Bestandteil des geologischen Calciumcarbonats dar – z.B. bestehen die Kreidefelsen von Dover hauptsächlich aus den Skeletten von Coccolithophoren. Die äußere Erscheinung der Coccolithophoren wird vor allem durch ihre außergewöhnlich geformten Schuppen, den so genannten Coccolithen bestimmt (Abbildung 2).

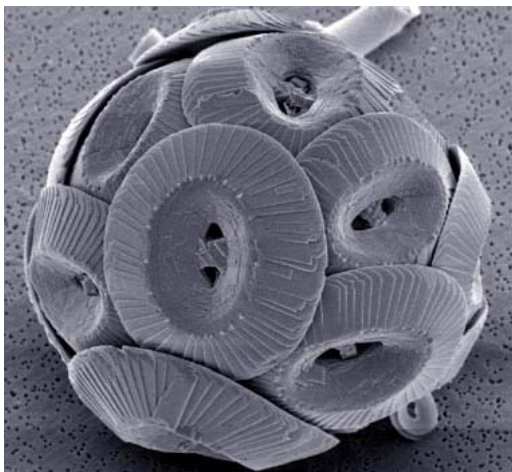


Abbildung 2: Coccolithophor [4].

Die Bildung der Coccolithen wurde von MARSH und anderen detailliert erforscht und gibt Einblicke in die grundlegenden Steuerungsmechanismen der Biomineralisation [5-10]. Die ersten Wachstumsschritte sind in Abbildung 4 stark vereinfacht schematisch dargestellt. Zunächst werden im Golgi-Apparat der Zellen Vesikel gebildet, die calciumreiche Polysaccharid-Partikel enthalten. Diese Partikel, die Coccolithosomen, weisen einen

Durchmesser von 25 nm auf und bestehen hauptsächlich aus den stark sauren Polysacchariden PS1 und PS2 (Abbildung 3).

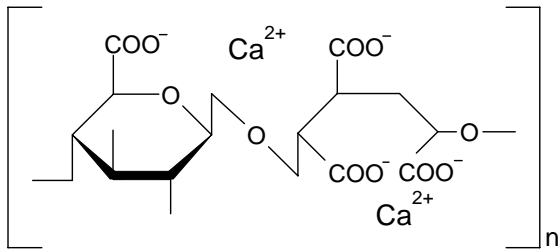


Abbildung 3: Polysaccharid PS2.

Weiterhin werden langgestreckte Vesikel im Golgi-Apparat gebildet, die die so genannten Basalplatten enthalten. Diese sind organische Schuppen, die eine Matrix für das Aufwachsen von Calciumcarbonatkristallen darstellen. Die Coccolithosomen-haltigen Vesikel verschmelzen mit letzteren Vesikeln und schütten die calciumreichen Partikel in die größeren Vesikel aus. Die Coccolithosomen lagern sich an der organischen Matrix an und es kristallisiert Calciumcarbonat an der Oberfläche der Basalplatten. Während dieses Prozesses wandern die Vesikel zur Zellmembran. Im weiteren Verlauf kommt es zum einem fortgesetzten Wachstum der Calciumcarbonat-Kristalle auf den Basalplatten und zu einem Transport der gesamten Coccolithstrukturen an die Außenseite der Zellmembran. Selbstverständlich unterliegen diese Prozesse einem komplexen Stofftransport unter hohem ATP-Aufwand etc. Die für diese Betrachtung entscheidenden Elemente sind zum einen die Stabilisierung einer kolloidalen Precursor-Phase (s. 1.3.4) durch die sauren Polysaccharide und die Kristallisation der Partikel auf der organischen Oberfläche, welches die Grundlage für das weitere Wachstum der Coccolithen legt.

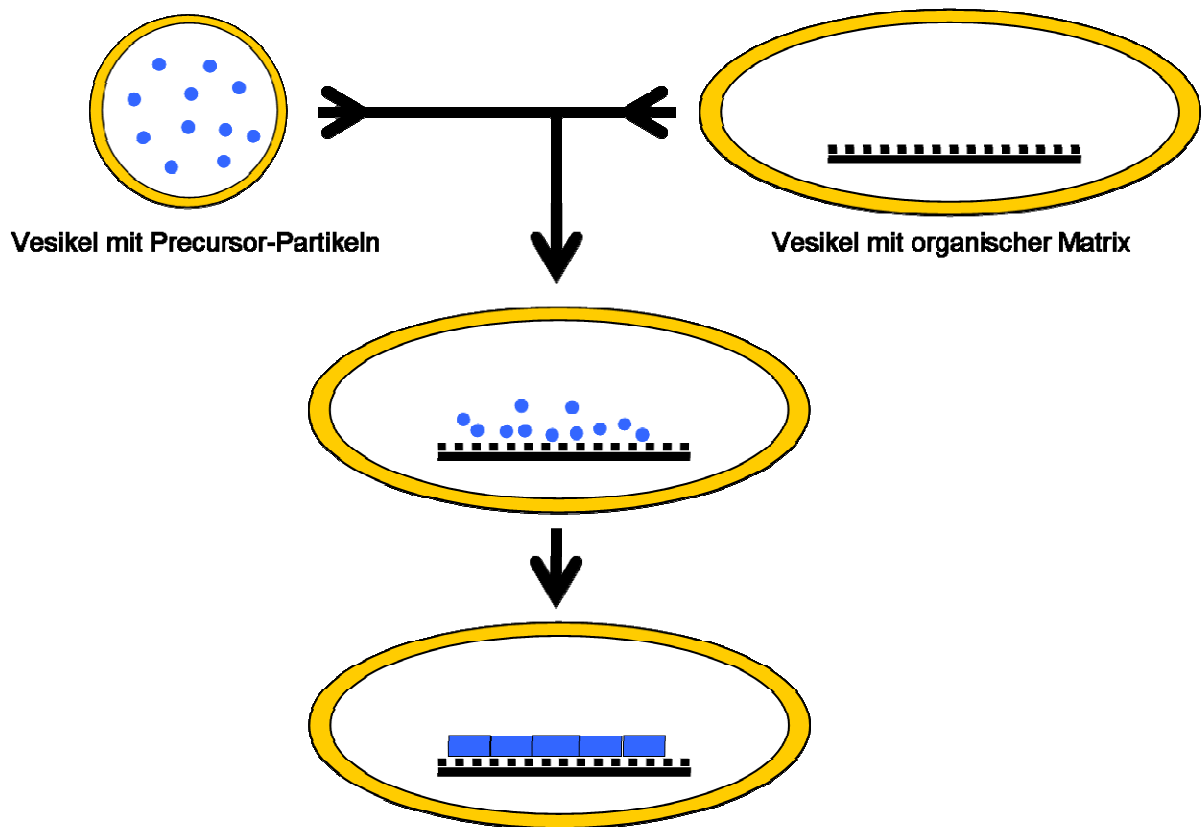


Abbildung 4: Vereinfachtes Schema zur Coccolith-Bildung.

Wie man an diesem Beispiel erkennen kann, spielen bei der Biomineralisation Prozesse eine Rolle, die von einer kolloidalen Phase oder von Grenzflächen gesteuert werden. Somit ist die Betrachtung der Biomineralisation unter diesen Aspekten besonders vielversprechend, vor allem für die Erforschung der grundlegendsten Prozesse der Biomineralisation wie der Nukleierung von nanoskaligen Kristallkeimen, des Einflusses und der Kontrolle von kolloidalen Precursor-Phasen oder der Matrix-gesteuerten Kristallisation.

1.3 Grundlagen der biomimetischen Kristallisation

Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen der Kristallisation in wässrigen Systemen besprochen werden. Besonderes Augenmerk wird auf die Besonderheiten biomimetischer Mineralisation gelegt [2, 11-13]. In diesem Zusammenhang involviert die biomimetische Kristallisation eine wässrige Phase aus der die Nukleierung von Kristallen an einer organischen Matrix oder Membran stattfinden kann.

1.3.1 Nukleation

Die klassische Theorie der Nukleation (Keimbildung) [14-17] betrachtet die spontane Bildung sphärischer molekularer Cluster. Solche Cluster entstehen, wenn die Bedingungen in einer einphasigen Lösung, z.B. durch Temperatur oder Druckänderungen, so verändert werden, dass ein phasenseparierter Zustand energetisch günstiger ist. Die Freie Energie der Cluster ΔG setzt sich aus der Freien Energie der Clusteroberfläche ΔG_S und der Freien Energie des Clustervolumens ΔG_V zusammen.

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_V, \quad (1)$$

mit der Grenzflächenspannung des Clusters σ , der Differenz der Freien Energie pro Volumeneinheit zwischen beiden Phasen Δg_V und dem Clusterradius r .

Das Maximum der Freien Energie wird durch den kritischen Keimbildungsradius r^* gegeben:

$$r^* = -2\sigma / \Delta g_V \quad (2)$$

Vor Erreichen des kritischen Keimradius lösen sich die Cluster wieder auf, wird der kritische Radius überschritten, sind die Teilchen stabil und können weiter wachsen. In Abbildung 5 wird der Verlauf der Freien Energien als Funktion des Radius des Keims graphisch dargestellt.

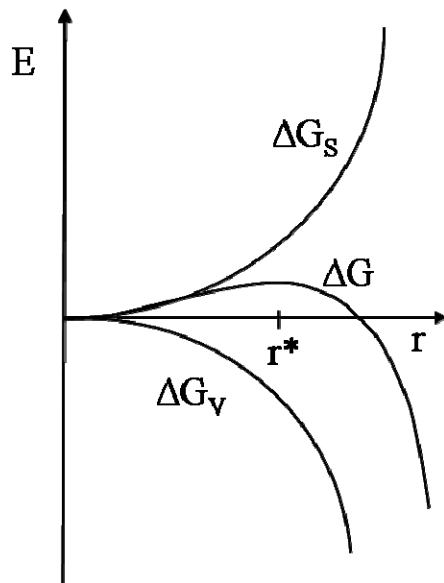


Abbildung 5: Energiediagramm zum Nukleierungsprozess.

Weiterhin hängt die Freie Energie für die Bildung eines stabilen Kristallkeims vom Grad der Übersättigung der Lösung (S), der Temperatur, der Grenzflächenenergie σ und der Partikeloberfläche (A) ab:

$$\Delta G = -RT \ln S + \sigma A \quad (3)$$

Diese Zusammenhänge gelten für die homogene Keimbildung. Unter homogener Keimbildung versteht man die spontane Bildung von Keimen durch die statistisch kontrollierte Zusammenlagerung der keimbildenden Moleküle im reinen Lösungsmittel.

Bei der heterogenen Keimbildung sorgen kleinste Verunreinigungen oder Grenzflächen dafür, dass der kritische Keimbildungsradius herabgesetzt wird und Keime schon bei sehr geringer Übersättigung entstehen können. Liegt nun eine Grenzfläche vor, an der heterogene Keimbildung stattfinden kann, nimmt Gleichung 3 folgende Form an:

$$\Delta G = -RT \ln S + \sigma_{cl} A_{cl} + (\sigma_{cs} - \sigma_{sl}) A_{cs}, \quad (4)$$

wobei die Indizes c , s , und l die Grenzflächen des kristallinen Partikels (*crystal*), der Filmoberfläche (*surface*) und der flüssigen Phase (*liquid*) kennzeichnen.

Wenn die Wechselwirkungen zwischen dem wachsenden Keim und der Grenzfläche in der Summe niedriger sind als die Wechselwirkung zwischen Partikel und Lösung, wird die heterogene Nukleation vor der homogenen Nukleation bevorzugt.

Heterogene Kristallisation an einer Grenzfläche resultiert häufig in einer Filmbildung. Ändert man z.B. den pH-Wert oder die Konzentration der kristallbildenden Komponenten in der Lösung, sodass ein gewisser Grad an Übersättigung entsteht, kann es zur Filmbildung an einer Grenzfläche kommen, solange die Übersättigung nicht eine bestimmte Grenze überschreitet (Abbildung 6, von **A** auf **B**). Während die Kristallisation stattfindet, ist es möglich, dass die Konzentration der kristallbildenden Komponenten signifikant abnimmt und so die Kristallisationsreaktion wieder gestoppt wird (**C** in Abbildung 6).

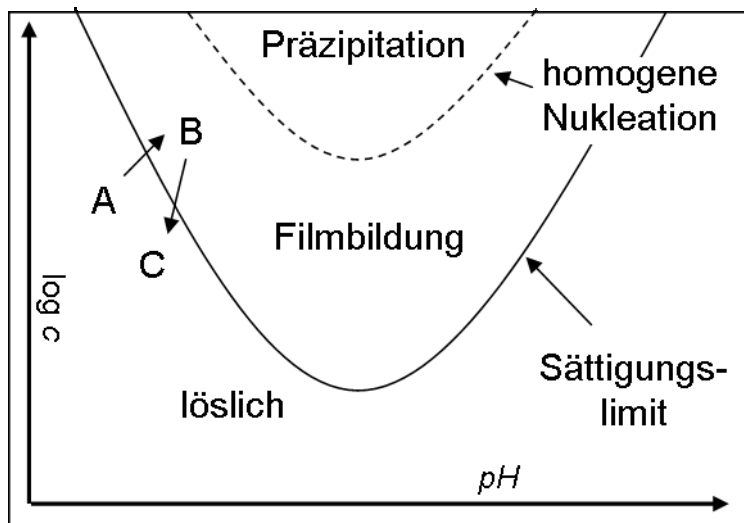


Abbildung 6: Löslichkeitsdiagramm für die Filmbildung.

Das Sättigungslimit in Abbildung 6 nennt man auch Binodale, die Grenze zur homogenen Nukleation Spinodale. Die Kontrolle der Nukleation ist von großer Bedeutung in der biomimetischen Kristallisation, da die kristalline Phase, Morphologie, Habitus, Orientierung oder auch die Chiralität von Kristallen durch die Manipulation der Grenzflächenenergie durch chemische Modifikationen oder Additive bestimmt werden kann. Hierbei kann das Kristallwachstum auf unterschiedlichen Wegen kontrolliert werden. Im Allgemeinen unterscheidet man zwischen thermodynamisch und kinetisch kontrolliertem Kristallwachstum, welche im Folgenden besprochen werden sollen.

1.3.2 Thermodynamisch kontrolliertes Kristallwachstum

Die Form anorganischer Kristalle ergibt sich normalerweise aus der intrinsischen Struktur der Einheitszelle. Die makroskopische Form eines Kristalls ist somit oft eine Vervielfachung und Verstärkung der Einheitszelle. Nach der thermodynamischen Sichtweise hängt die Kristallmorphologie wie oben besprochen von der Differenz der Oberflächenenergien und der Wachstumsumgebung ab. Die Gleichgewichtsmorphologie eines Kristalls ergibt sich aus der

minimalen Energie, die aus der Summe der Produkte der Oberfläche aller Wachstumsflächen und der relativen Oberflächenenergien resultiert [18]. Die schnell wachsenden Flächen haben hohe Oberflächenenergien und verschwinden in der endgültigen Morphologie, wohingegen die langsameren Wachstumsflächen die fertige Morphologie definieren. Eine rein thermodynamische Sichtweise kann zwar nicht immer die Morphologie der entstehenden Kristalle vorhersagen, da auch kinetische Faktoren und der Einbau von Defekten eine Rolle spielen, sie ist aber die Basis für die Erklärung von Veränderungen in der Morphologie, die durch Additive erzeugt werden. Dadurch, dass die Oberflächenenergie einer Wachstumsfläche eines Kristalls durch die Adsorption eines Additivs wie Ionen oder Polymere verringert werden kann, wird die Form des entstehenden Kristalls beeinflusst. Das anisotrope Wachstum der Partikel kann durch die spezifische Adsorption von Ionen oder organischen Additiven an bestimmte Flächen und somit der Inhibition des Wachstums dieser Flächen durch Senkung der Oberflächenenergie erklärt werden. Nur die Additive, die an speziellen Kristallflächen adsorbieren können, können die Oberflächenenergie herabsetzen und somit den Kristallisationsprozess und die endgültigen Morphologien beeinflussen.

In der Literatur sind viele niedermolekulare Additive wie anorganische Ionen, kleine organische Spezies oder Lösungsmittel gefunden worden, die einen starken Einfluss auf die Form anorganischer Kristalle durch selektive Adsorption an speziellen Flächen der Kristalle ausüben [19]. Wesentlich effizienter ist allerdings der Einsatz von höhermolekularen Additiven, wie z.B. Polymeren [20, 20-28], Proteinen oder Polysacchariden [29, 30].

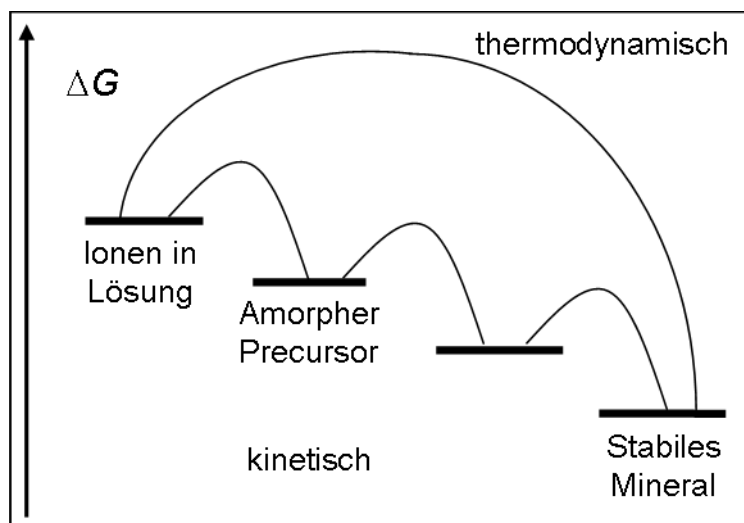


Abbildung 7: Kristallisationswege unter thermodynamischer und kinetischer Kontrolle.

1.3.3 Kinetisch kontrolliertes Kristallwachstum

Im Allgemeinen basiert die kinetische Kontrolle des Kristallwachstums auf der Modifikation von Aktivierungsenergie-Barrieren bezüglich der Keimbildung, dem Wachstum und Phasenumwandlungen (s. Abbildung 7). In solchen Fällen erfolgt die Kristallisation häufig über einen Stufenprozess. Dieser beinhaltet die Modifikationen der Zusammensetzung und Struktur von amorphen Vorläufern und kristallinen Zwischenstufen mittels eines kinetisch effektiven Reaktionsweges im Gegensatz zu einem einstufigen thermodynamischen Prozess. Die Phasenumwandlungen erfolgen entlang einer Reihe von immer stabileren Zwischenstufen. Die Stabilität dieser Zwischenstufen hängt vor allem von deren Löslichkeit und der Aktivierungsenergie der Umwandlungsreaktionen ab (OSWALD'sche Stufenregel). Diese Faktoren können sehr stark von Additiven beeinflusst werden. Umwandlungsreaktionen beruhen normalerweise auf dem Lösen und Rekristallisieren der Intermediate. Somit können Additive durch das Anlagern an neu geschaffenen Wachstumsflächen oder durch die Erzeugung von Mischkristallen das Wachstum kontrollieren.

Kinetisch kontrollierte Kristallisation beinhaltet häufig eine anfänglich amorphe Phase. Diese kann nicht-stöchiometrisch, stark hydriert und zu schnellen Phasenumwandlungen neigen. Amorphes Calciumcarbonat (ACC) [31-33] ist z.B. sehr gut löslich und kann sich in Calcit, Aragonit oder Vaterit umwandeln, solange es nicht kinetisch stabilisiert wird. In der Biomineralisation wird diese Stabilisierung durch Ionen wie Mg^{2+} oder PO_4^{3-} oder durch das Einschließen der amorphen Phase durch eine Haut aus organischen Makromolekülen wie Polysacchariden oder Mischungen aus Polysacchariden und glutamat-, threonin- und serinreichen Proteinen erreicht [34]. Neben der Kontrolle durch lösliche Moleküle kann die kinetische Kontrolle der Kristallisation auch durch Substratoberflächen gelenkt werden.

Weiterhin spielen Grenzflächen eine spezielle Rolle in der kinetischen Kontrolle der Kristallisation. Wie weiter unten im Detail besprochen (s. S. 12) wirken Substratoberflächen oder organische Matrices wie LANGMUIR-Filme oder Polymer-Schichten durch die Vorgabe von Kristallisationsflächen, der Erzeugung von Übersättigung, lokaler pH-Änderung und spezifischer Wechselwirkung mit Salzionen auf den Kristallisationsprozess.

1.3.4 Amorphe Precursor-Phasen

Amorphe Partikel oder Phasen sind ein denkbarer Precursor für die Bildung von Kristallen aus schwerlöslichen Mineralen in wässrigen Systemen unter Standardbedingungen (Raumtemperatur, Atmosphärendruck, etc.). Diese Kristallisationsstrategie ermöglicht einen effektiven Materialtransport zum Kristallisationsort und beinhaltet das Potential zur Bildung

komplexer Strukturen. Weiterhin werden bei schwerlöslichen Mineralien nur geringe Salzkonzentrationen für die Kristallisation benötigt, was Probleme mit osmotischem Druck oder einem starken Stofftransport beseitigt. Amorphe Precursor wurden für verschiedene kristalline Biomineralien gefunden wie z.B. von Magnetit in magnetotaktischen Bakterien [35] oder den Zähnen von Käferschnecken [36], von Calcit in Seeigel-Skeletten [37, 38], von Aragonit-Schalen in Mollusken [39, 40], dem Skelettaufbau von Seescheiden [34], von carbonat-haltigem Apatit [41] und in Skeletten von Korallen [42] und Krustentieren [43]. So scheint die Bildung und Kontrolle von amorphen Precursor-Partikeln oder -Phasen eine verbreitete Strategie der Natur zur Bildung von komplexen Morphologien zu sein, wie sie in Biomineralien beobachtet werden können.

Die Struktur von amorphen Precursor-Phasen ist nicht völlig ungeordnet wie die Bezeichnung impliziert. EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) Messungen an biogenem ACC haben gezeigt, dass es signifikante Unterschiede in der Nahordnung um die Calciumatome gibt. Die Nahordnungen der amorphen Phasen ähnelte hierbei den Calcit oder Aragonit Phasen, in die sich das ACC später umwandelte [32, 44]. Dass der Kristallisationsweg schon in der Nahordnung des amorphen Precursors codiert ist, legt nahe, dass hier der Übergang vom amorphen zum kristallinen Material nicht über einen Auflösungs- und Rekristallisierungs-Prozess [45] verläuft, sondern die Umwandlung vielmehr einer Festphasenreaktion ähnelt.

Weiterhin muss zwischen transientem, wasserfreien und stabilen biogenen ACC unterschieden werden [44]. Allerdings können beide Formen in lebenden Organismen stabilisiert werden. Dies wird in der Natur durch die räumliche, wasserfreie Abtrennung des ACC oder durch die Stabilisierung mit Makromolekülen realisiert. Besondere Aufmerksamkeit in der aktuellen Literatur erhält eine stark hydrierte Form von ACC, die in einer kolloidalen Phase vorliegen soll [20, 34, 38, 44, 46-51].

Letzterer Mechanismus ist besonders interessant, da er eine große Erklärungskraft aufweist. Man kann sich die amorphe Phase hier wie eine Polymerschmelze vorstellen, die in eine Form gegossen oder extrudiert werden kann. So können die eigentlich festen und spröden Biominerale in beliebige Formen gebracht werden, ohne die eigentliche Kristallstruktur (die erst nach Phasenumwandlungen entstehen kann) zu verändern. So kann erklärt werden, wie komplexe Strukturen, wie man sie in Organismen vorfindet, trotzdem einkristalline Kristallstrukturen aufweisen können [11, 37, 48, 52].

1.3.5 Templating

Die Templat gesteuerte Kristallisation ist eine weitere Strategie der biomimetischen Mineralisation. Biomineralisation findet in spezifischen Umgebungen oder abgeschlossenen Systemen statt. Dies impliziert, dass die Produktion von Kristallen durch spezielle funktionelle Bereiche stimuliert oder inhibiert wird. So werden in der biomimetischen Kristallisation zum einen harte Template wie Substratoberflächen, welche die externe Umgebung der Kristalle kontrollieren, eingesetzt, als auch weiche Template wie Mikroemulsionen, Mizellen, LANGMUIR-Filme oder andere Aggregate, die in Lösung gebildet werden und spezielle Wechselwirkung mit den Mineralen oder Kristallen aufweisen.

1.3.6 Epitaxie

Unter Epitaxie versteht man das Übertragen der atomaren Ordnung eines Kristalls auf einen anwachsenden Kristall. Die Epitaxie wird in vielen technischen Verfahren nutzbar gemacht, z.B. in der Halbleiterherstellung. In der Natur kommt Epitaxie ebenfalls vor, z.B. bei der Verwachsung von Quarz und Feldspat. Hier ist also ein Kristall das Templat für das Aufwachsen eines weiteren Kristalls, bzw. einer kristallinen Schicht. Ähnliche Vorgänge wurden in der biomimetischen Kristallisation für das Anwachsen von Calciumcarbonat-Kristallen an LANGMUIR-Filmen [12, 20, 53-57] postuliert. Diese Mechanismen wurden allerdings sehr stark hinterfragt. Sie stehen in direktem Gegensatz zu Kristallisationsprozessen, die durch amorphe Precursor gesteuert werden [11, 20, 48, 56-58]. In der Biomineralisation spielen strukturierte organische Oberflächen eine wichtige Rolle für die Steuerung des Kristallwachstums und der Phasenumwandlungen, die zu dem gewünschten Produkt führen sollen. Der Einfluss von Epitaxie stellt hier eine wichtige Fragestellung dar.

1.3.7 Matrix-gesteuerte Kristallisation

Wie aus der Diskussion der Theorie der biomimetischen Keimbildung und Kristallisation ersichtlich wird, gibt es verschiedene Ansätze zum Verständnis der Biomineralisation. Wie Studien aus den verschiedensten biologisch relevanten Gebieten gezeigt haben, ist selten ein einziger Ansatz entscheidend für das Verständnis biologischer Prozesse. Vielmehr nutzt die Natur alle gegebenen Möglichkeiten aus um die gegebenen Bedingungen perfekt auszuschöpfen. So wird auch in der Biomineralisation nicht eine einzige Erklärung für das Entstehen der komplexen Strukturen, wie man sie in Organismen findet, ausreichen. Da in dieser Arbeit die Kristallisation an LANGMUIR-Filmen oder GIBBS-Adsorptionsschichten behandelt wird, soll hier auf die verschiedenen Ansätze für die Kristallisation an organischen

Matrizes eingegangen werden. Die organische Matrix ist in diesem Fall ein geladener oder stark polarer Lipid-Film. Dieser Film befindet sich an der Oberfläche einer Salzlösung mit Salzionen, aus denen die Kristalle entstehen können. Die verschiedenen theoretischen Ansätze werden in Abbildung 8 zusammengefasst:

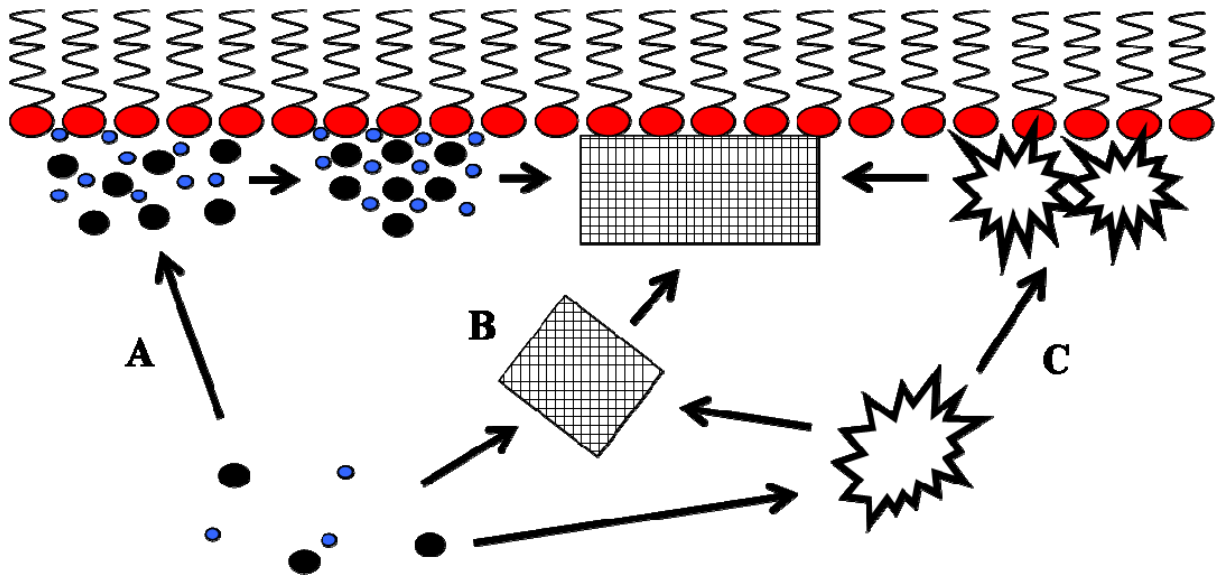


Abbildung 8: Kristallisation an organischen Grenzflächen. A: Cluster- und Keimbildung erfolgt direkt an der organischen Matrix; B: Cluster bilden sich in Lösung und richten sich an der Grenzflächen aus; C: Amorphe Precursor-Partikel werden an der Matrix in Kristalle umgewandelt [59].

Anfang der neunziger Jahre des letzten Jahrhunderts wurde von HEYWOOD und MANN die Kristallisation an LANGMUIR-Filmen über direkte Templatwirkung des Monofilms vorgeschlagen. Bei diesem Ansatz (Abbildung 8, A) reichern sich die Ionen der Salzlösung an dem Monofilm an und ordnen sich gemäß der Struktur des Films. So wurde gefunden, dass die Abstände von Stearinsäure-Kopfgruppen recht genau der Gitterkonstante von Calcitkristallen entsprechen. Aus der ordnenden Wirkung der Lipid-Kopfgruppen wurde geschlossen, dass die Bildung der Kristalle direkt templatgesteuert durch einen Prozess, der sehr stark der Epitaxie ähnelt, erfolgt (s.1.3.6 und 1.8).

Erfolgt eine drastische Zustandsänderung innerhalb der Subphase, z.B. durch die Zugabe einer weiteren Komponente oder der Änderung von Temperatur oder pH, so ist es auch denkbar, dass sich kleine Kristalle durch homogene Kristallisation schon in der Salzlösung bilden (Abbildung 8, B). Diese Kristalle, die Abmessungen im Nanobereich aufweisen können, können sich dann an der Membran anlagern und entsprechend der Abstände der Kopfgruppen orientiert ausrichten. Aus der Aggregation der Nanokristalle können entweder größere Einkristalle entstehen, es ist aber auch denkbar, dass sich so genannte Mesokristalle

(s. 1.9) bilden. Dies sind nanostrukturierte Objekte, die sich im Hinblick auf Brechung und Lichtstreuung wie ein einzelner Kristall verhalten, die aber auch eine auf den Nanopartikeln beruhende Überstruktur besitzen.

Neuere Theorien berücksichtigen das Vorhandensein einer amorphen Phase (Abbildung 8, C). Diese entsteht entweder spontan in der Lösung (durch Zustandsänderungen oder aufgrund instabiler Lösungen) oder aus der Übersättigung in der Nähe der Grenzfläche. Entsteht die amorphe Phase in der Lösung, so kann sie sich entweder schon in der Lösung zu Kristallen umlagern, die sich dann an der organischen Matrix anlagern und ausrichten, oder die amorphen Precursor-Partikel aggregieren an der Grenzfläche. Die Grenzfläche kann dann wieder durch heterogene Kristallisation und Bestimmung des Übersättigungsgrades Einfluss auf die Kristallisation ausüben. Auch hier kann es zu der Bildung von mesoskopischen Strukturen durch Aggregation der Partikel kommen.

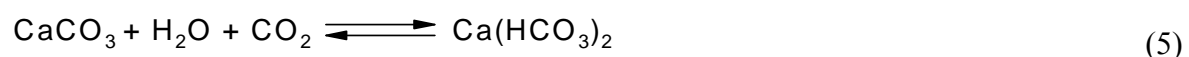
1.4 Calciumcarbonat

Calciumcarbonat stellt neben Calciumphosphat (als Apatit z.B. in menschlichen Knochen) und Calciumoxalat (z.B. im Enamel der Zähne) das wichtigste Biomineral dar. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Vorkommen von Calciumcarbonat in der Natur:

Tabelle 1: Vorkommen von Calciumcarbonat in Organismen [2].

Mineral	Formel	Organismus	Ort	Funktion
Calcit	CaCO ₃	Coccolithophoren	Zellwand, Schuppen	Exoskelett
		Foraminiferen	Schale	Exoskelett
		Trilobiten	Augenlinse	Optische Bildgebung
		Mollusken	Schale	Exoskelett
		Krustentiere	Krabbenhaut	Mechanische Festigkeit
		Vögel	Eierschalen	Schutz
		Säugetiere	Innenohr	Schwerkraftsrezeptor
Mg-Calcit	(Mg,Ca)CO ₃	Octocorallia	Skelettnadeln	Mechanische Festigkeit
		Stachelhäuter	Schale/Wirbel	Festigkeit/Schutz
Aragonit	CaCO ₃	Steinkorallen	Zellwand	Exoskelett
		Mollusken	Schale	Exoskelett
		Schnecken	Kalkstilet	Fortpflanzung
		Kopffüßer	Schale	Auftriebsvorrichtung
		Fische	Kopf	Schwerkraftsrezeptor
Vaterit	CaCO ₃	Schnecken	Schale	Exoskelett
		Seescheiden	Skelettnadeln	Schutz
Amorph	CaCO ₃ · nH ₂ O	Krustentiere	Krabbenhaut	Mechanische Festigkeit
		Pflanzen	Blätter	Calciumspeicher

Calciumcarbonat entsteht in Organismen durch folgende Reaktion [1, 2]:



Die folgenden Abbildungen enthalten eine Gegenüberstellung von RÖNTGEN- (Abbildung 9) und IR-Spektren (Abbildung 10) der verschiedenen Calciumcarbonat-Modifikationen. Die beiden instabilen und in der belebten Natur nicht vorkommenden Modifikationen Ikaite und MHC (Monohydrocalcit) sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und sollen hier nicht

diskutiert werden (Die Bereitstellung der Daten erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Arbeitskreises von Prof. Dr. Epple [60]).

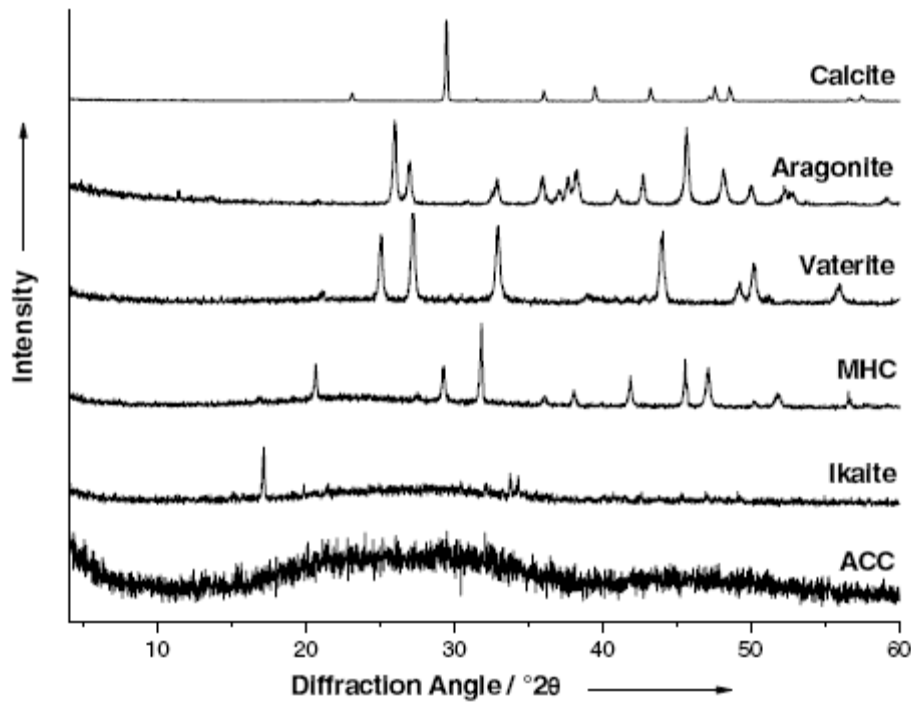


Abbildung 9: XRD-Spektren der verschiedenen Calciumcarbonat-Modifikationen [60].

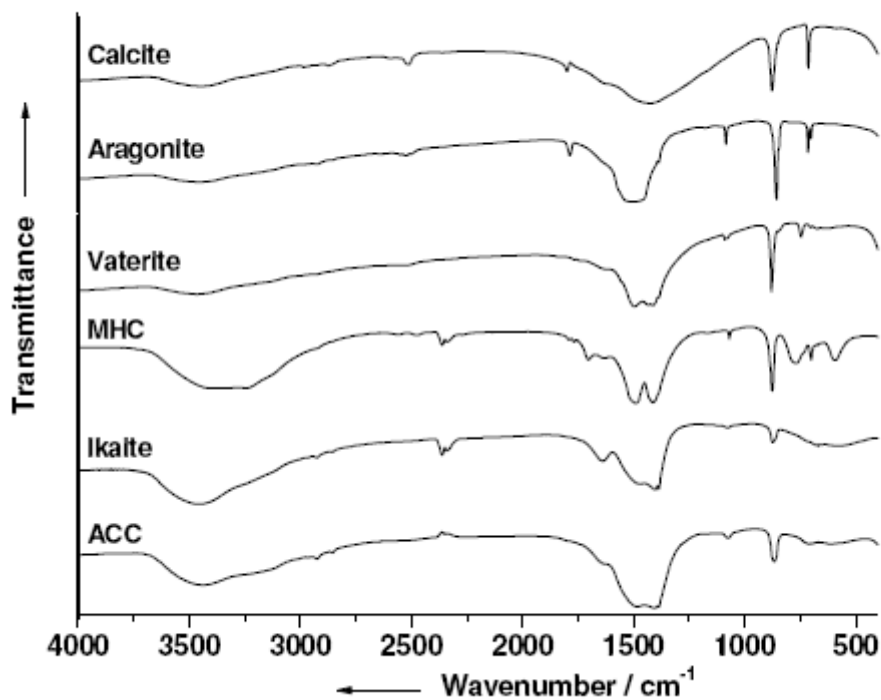


Abbildung 10: IR-Spektren der verschiedenen Calciumcarbonat-Modifikationen [60].

1.4.1 Calcit

Calcit (auch Kalzit oder Kalkspat, Abbildung 11, rechtes Bild mit freundlicher Genehmigung von Holger Nebel, Arbeitskreis Prof. Dr. Epple) ist die am häufigsten in Organismen vorkommende Modifikation von CaCO_3 . Es ist thermodynamisch stabil, schwerlöslich [61] und kristallisiert im trigonalen Kristallsystem. Calcit ist der Hauptbestandteil von Schalen und Skeletten von Meereslebewesen, z.B. Plankton (wie Coccolithen oder Foraminiferen), Algen, Schwämmen, Muscheln und Krustentieren.



Abbildung 11: Makroskopische [4] (links) und mikroskopische [62] Calcit-Kristalle.

1.4.2 Aragonit

Aragonit (Abbildung 12 mit freundlicher Genehmigung von Holger Nebel) ist leichter löslich als Calcit und leicht thermodynamisch instabil. Unter Normalbedingungen wandelt es sich nach sehr langer Zeit in Calcit um. Aragonit kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem und entwickelt meist prismatische bis säulenförmige, oolithische, gebänderte oder dendritische (bäumchenartige) Kristalle. In der Natur kommt Aragonit in fast allen Mollusken(Weichtier)-Schalen vor. Es ist der Hauptbestandteil von Perlmutter.



Abbildung 12: Makroskopischer [4] (links) und mikroskopische [62] Aragonit-Kristalle.

1.4.3 Vaterit

Vaterit (Abbildung 13) ist leicht löslich und thermodynamisch instabil [63]. Unter Normalbedingungen wandelt sich das metastabile Mineral recht schnell in Aragonit oder Calcit um [64]. Es kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem und bildet sphärische, mitunter blumenförmige (Florett-) Kristalle aus. Vaterit kommt nur sehr selten in der Natur vor.

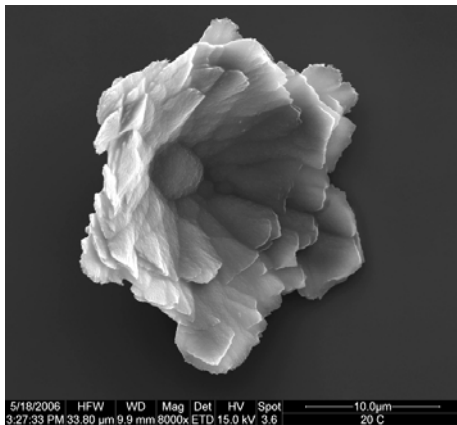


Abbildung 13: Vaterit Florett-Kristall.

1.4.4 ACC

Neben der Rolle in Wachstumsprozessen (s. 1.3.4) dient das thermodynamisch instabile ACC (amorphes Calciumcarbonat, Abbildung 14, mit freundlicher Genehmigung von Markus Neumann, Arbeitskreis Prof. Dr. Epple) in Organismen auch als Speicher für Calcium [65]. Im Verbund mit anderen Calciumcarbonat-Modifikationen wie z.B. Calcit, kann es auch strukturelle Aufgaben übernehmen. Durch die amorphe Struktur ist ACC mechanisch isotrop und kann so das härtere, aber mechanisch anisotrope (und somit brüchige) Calcit ergänzen. Strukturell ähnelt ACC je nach Wachstumsbedingungen den stabileren Calciumcarbonat-Modifikationen [32, 44].

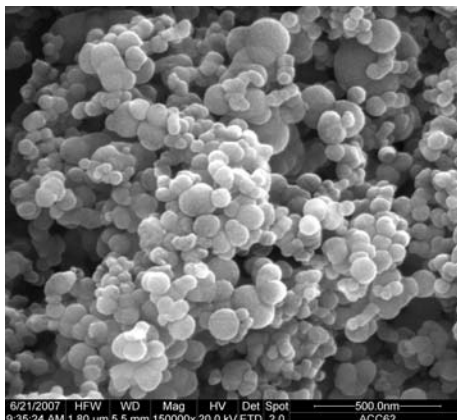


Abbildung 14: ACC [66].

1.5 Eisenoxid

Eisenoxide, -oxyhydroxide und -hydroxide (in dieser Arbeit wird im Allgemeinen vereinfacht von Eisenoxiden gesprochen) spielen eine wichtige Rolle in verschiedensten Disziplinen, wie z.B. den Korrosionswissenschaften, Medizin, Geologie oder Ökologie und werden in zahlreichen Anwendungen in der Industrie nutzbar gemacht [67]. Im biologischen Kontext kommen hauptsächlich Ferrihydrit, Lepidocrocit, Goethit, und Magnetit vor. Auch Hinweise auf amorphe Eisenoxide wurden in der belebten Natur gefunden [35, 68]. Tabelle 2 zeigt eine Übersicht über die Vorkommen von Eisenoxiden in der Natur:

Tabelle 2: Vorkommen von Eisenoxid in Organismen [2].

Mineral	Formel	Organismus	Ort	Funktion
Magnetit	Fe_3O_4	Bakterien	Intrazellulär	Magnetotaxis
		Käferschnecken	Zähne	Mahlen
		Thunfisch/Lachs	Kopf	Magnetische Navigation
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Napfschnecken	Zähne	Mahlen
Lepidococit	$\gamma\text{-FeOOH}$	Schwämme	Filamente	Unbekannt
		Käferschnecken	Zähne	Mahlen
Ferrihydrit	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Tiere/Pflanzen	Ferritin	Speicherprotein
		Käferschnecken	Zähne	Precursor Phase
		Bieber/Ratten/Fische	Zahnoberfläche	Mechanische Festigkeit
	+ Phosphat	Bakterien	Ferritin	Speicherprotein
		Seegurke	Dermis	Mechanische Festigkeit

Die Chemie der Eisenoxide ist sehr komplex. Dies wird in der schematischen Darstellung der Bildungs- und Transformationswege von Eisenoxid (Abbildung 15) veranschaulicht. Es wird deutlich, dass gerade in biologischen oder biomimetischen Kontext die Kontrolle und das exakte Verständnis der Bildung von Eisenoxiden eine anspruchsvolle Aufgabe ist. Von einer detaillierten Beschreibung der verschiedenen Eisenoxide soll hier abgesehen werden, da es für diese Arbeit nur wenig relevant ist.

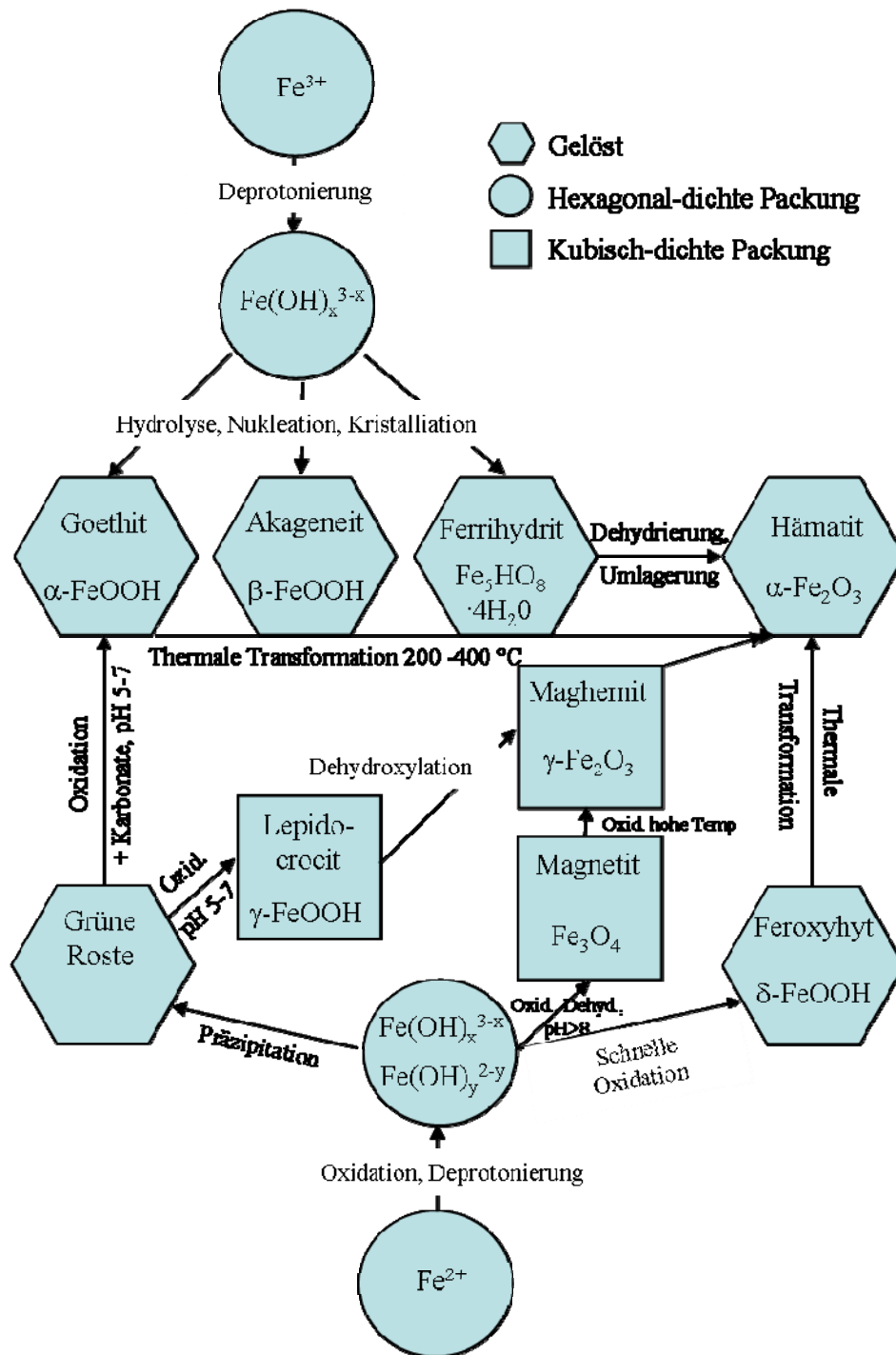


Abbildung 15: Schematische Darstellung von Eisenoxid Bildungs- und Umwandlungswegen [67].

1.6 Kolloid- und Grenzflächenchemie

Die Kolloid- und Grenzflächenchemie beschäftigt sich mit Teilcheneigenschaften in kolloidalen Dimensionen sowie mit dem Aufbau und den Eigenschaften verschiedener Arten von Grenzflächen [69]. Partikel mit einem Durchmesser von 1 - 500 nm nennt man Kolloide. Beispiele für kolloidale Systeme sind Proteinlösungen, Metallsole, Polymerlösungen oder Mikroemulsionen. Die Erforschung kolloidaler Systeme umfasst also so weite Gebiete wie die Erforschung von Nanopartikeln, das Verhalten von Polymeren in Lösungen, die Tensidchemie oder die Wechselwirkungen von Proteinen in biologischen Systemen. Durch ihre geringe Größe erhalten kolloidale Partikel spezifische Eigenschaften. Dies ist vor allem darin begründet, dass das Verhalten von Teilchen in kolloidaler Größenordnung von den Oberflächeneigenschaften im Gegensatz zu Volumeneigenschaften bestimmt wird. Somit ist die Erforschung kolloid-disperser Systeme eng verknüpft mit der Erforschung von Grenzflächenphänomenen.

Ober- oder Grenzflächen sind die Berührungsflächen zweier nichtmischbarer Phasen. Grenzfläche ist hier der allgemeinere Begriff – von Oberflächen spricht man nur, wenn die Grenzfläche flüssig/gas oder fest/gas gemeint ist. In der Realität sind Grenzflächen keine mathematisch scharf definierten Flächen. Vielmehr existiert eine Grenzphase mit einem dünnen Bereich gegenseitiger Durchdringung beider Phasen. Im Gegensatz zu nasschemischen Reaktionen in üblichen Laborverfahren findet ein überwiegender Teil von chemischen Reaktionen in der Natur an Grenzflächen statt. So sind die Regulation der Anlagerung und Erkennung von biologischen Molekülen sowie der Stofftransport durch (Zell-)Membranen eine Grundvoraussetzung für das Aufrechterhalten eines Großteils der Stoffwechselprozesse und so der Aufrechterhaltung von Leben.

1.6.1 Tenside

Eine der wichtigsten Stoffklassen zur Manipulierung von Oberflächeneigenschaften sind Tenside oder allgemein amphiphile Moleküle. In ihrer häufigsten Form weisen Tensidmoleküle einen hydrophoben Schwanz, z.B. eine Alkylkette, und einen hydrophilen Kopf, z.B. eine Carboxylgruppe, auf (Abbildung 16). Es existieren aber auch wesentlich komplexere Stoffe mit Tensideigenschaften, wie z.B. Blockcopolymere, Proteine mit amphiphilen Eigenschaften, Polysaccharide oder Tonerden. Das Einsatzgebiet von Tensiden ist unter anderem das Lösbarmachen hydrophober Stoffe in hydrophilen Lösungen (und

umgekehrt) durch Mizellbildung, die Stabilisierung von Emulsionen, Dispersionskolloiden und Schäumen, oder die Bildung von Tensidfilmen an Grenzflächen.

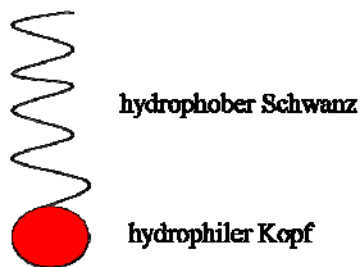


Abbildung 16: Tensidmolekül.

In dieser Arbeit werden als membranbildende Tenside Lipide eingesetzt. Lipide leiten sich von der Naturstoffklasse der Fette ab. Explizit wurden Stearinsäure (Octadecylsäure), Stearylalkohol (Octadecylalkohol) und Stearylamin (Octadecylamin) eingesetzt (Abbildung 17). Es handelt sich um drei Moleküle mit identischer Alkylkette und unterschiedlich geladener Kopfgruppe: bei neutralem pH-Wert ist Stearinsäure negativ geladen, Stearylalkohol ist neutral aber polar und Stearylamin ist als Folge teilweiser Protonierung positiv geladen.

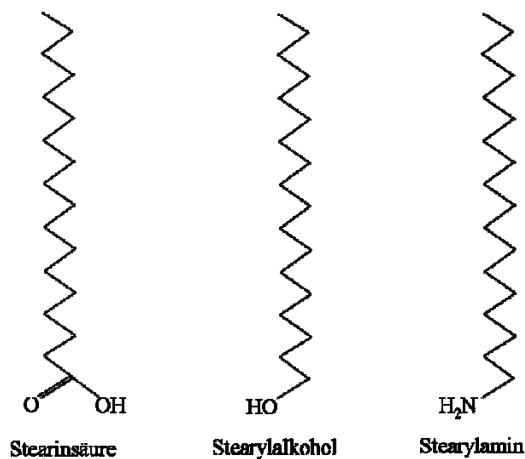


Abbildung 17: Eingesetzte Lipide.

1.6.2 Biologische Membranen

In der Natur ist die wichtigste Aufgabe von Tensidmolekülen die Bildung von biologischen Membranen wie Zellwänden oder Vesikeln. Wohingegen Vesikel eher einfache Systeme aus einer Doppelmembran sind, ist der Aufbau von Zellmembranen wesentlich komplexer (Abbildung 18). Der Hauptbestandteil biologischer Membranen sind Phospholipide. Dadurch, dass Phospholipide zwei Alkylketten aufweisen, neigen sie durch ihre konische Form zur

Bildung von Doppelmembranen. In Zellwänden werden sie durch weitere Stoffe ergänzt, so dient z.B. Cholesterin zur Regulierung der Fluidität der Membran. Weiterhin durchdringen Proteine Zellwände oder sind in ihnen verankert. Letzteres gilt auch für Polysaccharide, welche z.B. als Rezeptor oder auch als weiteres strukturgebendes Element dienen. Abbildung 18 fasst die wichtigsten Bestandteile einer Zellmembran zusammen.

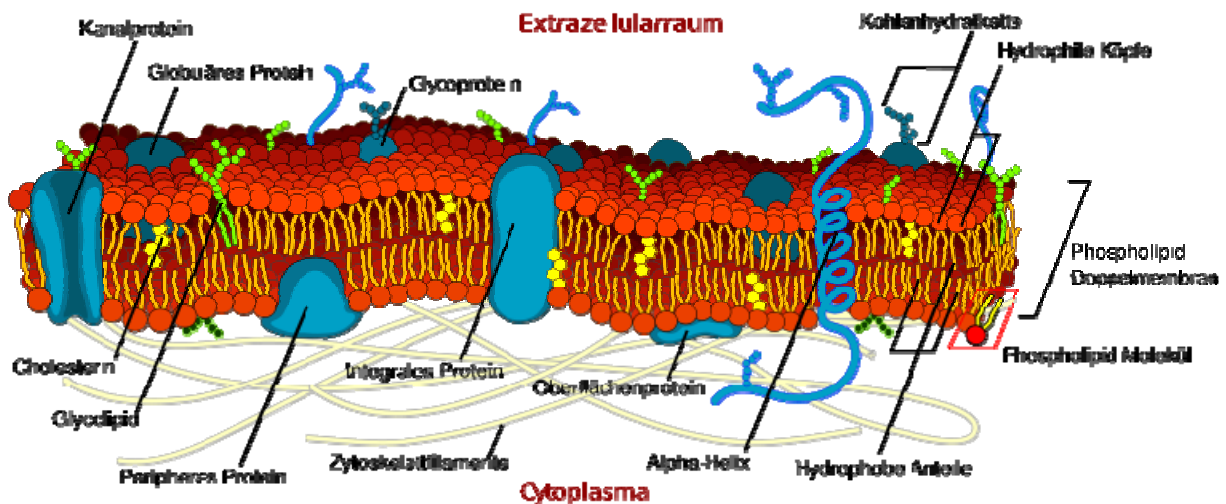


Abbildung 18: Zellmembran [4].

In dieser Arbeit soll die Oberfläche von Zellmembranen durch die Herstellung von Monoschichten schwerlöslicher Lipide an der Luft/Wasser-Grenzfläche oder Lipid-Adsorptionsschichten an Öl/Wasser Grenzflächen simuliert werden.

1.6.3 Grenzflächenspannung

Auf Moleküle an der Phasengrenze wirkt ein Kräfteungleichgewicht. Die Ursache dieses Kräfteungleichgewichts ist in Abbildung 19 vektoriell dargestellt. In der Volumenphase kompensieren sich alle auf ein Teilchen wirkenden Wechselwirkungskräfte. An der Grenzfläche ist dies nicht der Fall, was vektoriell gesehen in einem Kräfteüberschuss in Richtung der Volumenphase resultiert. Dieser Kräfteüberschuss bewirkt, dass Arbeit aufgewendet werden muss, um Moleküle in die Grenzphase zu bringen. Daraus folgt, dass die Reduzierung der Oberfläche mit einem Energiegewinn verbunden ist. Diese Zusammenhänge resultieren in dem Phänomen der Grenzflächenspannung. In der Realität wirken hier verschiedene Kräfte, z.B. Lösungsenthalpien, Entropie, verschiedene Wechselwirkungen der Moleküle untereinander, die Stärke der Wechselwirkungen mit der anderen Phase usw.

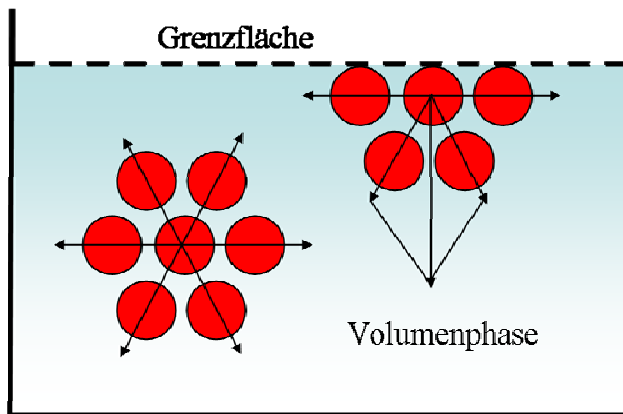


Abbildung 19: Vektorielles Schema zur Grenzflächenspannung

Die Grenzflächenspannung σ ist definiert als die Arbeit, die man aufbringen muss, um eine Grenzfläche zu vergrößern:

$$\sigma = \frac{dW}{dA} \quad [\text{mN/m} = 10^{-3} \text{ N/m}]. \quad (6)$$

Eng verknüpft mit der Grenzflächenspannung ist die Elastizität der Grenzfläche. Die Elastizität G ist aus dem Hook'schen Gesetz wie folgt definiert:

$$F = G \cdot s, \quad (7)$$

mit der für die Auslenkung s einer Feder benötigte Kraft F .

Aus

$$G = \frac{F}{s} = \frac{dW}{dA} = \sigma \quad (8)$$

ergibt sich, dass die Oberflächenspannung auch ein Maß für die Elastizität der Oberfläche ist.

Unter Berücksichtigung der herkömmlichen Terminologie ergibt sich:

$$d\sigma = E \frac{dA}{A} = E d \ln A, \quad (9)$$

mit der GIBBS-Elastizität E .

1.7 Tensidfilme

Es gibt zwei Wege für die Herstellung geschlossener Tensidfilme. Entweder durch Spreitung schwerlöslicher Tenside, oder durch die Adsorption löslicher Tenside (s. 1.7.2). Werden schwerlösliche amphiphile Moleküle auf eine Flüssigkeitsoberfläche gebracht, so verteilen sich diese gleichmäßig auf der Oberfläche. Diesen Vorgang nennt man Spreiten. Ist die Stoffmenge der spreitenden Substanz hinreichend gering, bildet sich ein monomolekularer Film. Solch eine Schicht wird nach ihrem Entdecker LANGMUIR-Film genannt. Die amphiphilen Moleküle des Films lagern sich so an, dass die polaren Bereiche der Moleküle auf die Wasseroberfläche ausgerichtet sind, wohingegen die hydrophoben Bereiche von der Oberfläche weg in den Gasraum weisen. Dieses Verhalten wird durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Kopfgruppe und der wässrigen Phase, bzw. durch Dispersionswechselwirkungen der hydrophoben Ketten untereinander verstärkt. Allerdings befindet sich ein solches System nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sodass einige Moleküle bestrebt sind, durch Diffusion in die wässrige Phase zu desorbieren oder Multischichten zu bilden. Die hier untersuchten Lipide sind in Wasser jedoch so schlecht löslich, dass dieses Verhalten nur selten berücksichtigt zu werden braucht. Schematisch lässt sich ein LANGMUIR-Film, z.B. von Stearinsäure auf Wasser, wie folgt darstellen (Abbildung 20):

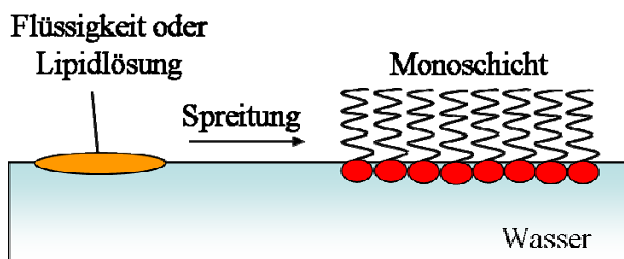


Abbildung 20: Spreitung

Eine wichtige Größe für die Fähigkeit von Tensidmolekülen zur Spreitung ist der Spreitungskoeffizient S_K . Er ergibt sich aus der Differenz der Grenzflächenspannungen ($\sigma_{l/g}$, $\sigma_{Film/g}$ und $\sigma_{Film/l}$) an Flüssigkeitsoberfläche und der zu spreitenden Substanz:

$$S_K = \sigma_{l/g} - (\sigma_{Film/g} + \sigma_{Film/l}) \quad (10)$$

Ist der Spreitungskoeffizient des aufzuspreitenden Moleküls negativ oder spreiten die Moleküle zu langsam, benötigt man ein Spreitungshilfsmittel. Dieses ist ein Lösungsmittel für die Tensidmoleküle, welches in der wässrigen Phase unlöslich sowie flüchtig ist und selber einen hohen Spreitungskoeffizienten besitzt (z.B. Chloroform für die in dieser Arbeit eingesetzten Lipide). Beim Aufbringen der Tensidmoleküle zusammen mit dem Spreitungshilfsmittel werden die Moleküle mit dem Spreitungshilfsmittel mitgerissen und somit gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt. Anschließend verdunstet das Lösungsmittel und lässt den LANGMUIR-Film auf der Oberfläche zurück.

1.7.1 Charakterisierung von LANGMUIR-Isothermen

Analog zu einem dreidimensionalen System, wie z.B. einem idealen oder realen Gas, kann man die monomolekulare Schicht, die den LANGMUIR-Film bildet, als zweidimensionales System betrachten. Diese Analogie gilt vor allem für die Phasenumwandlungen des Films. Anstelle des Drucks bei Gasen steht bei LANGMUIR-Filmen der Oberflächendruck, anstelle des Volumens die Kompression. Der Oberflächendruck ist definiert als die Differenz der Oberflächenspannung der unbedeckten Oberfläche σ_w und der filmbedeckten Oberfläche σ_f .

$$\Pi_o = \sigma_w - \sigma_f \quad (11)$$

Die Kompression eines Monofilms ist ein Maß für die Fläche, die den einzelnen oberflächenaktiven Molekülen zur Verfügung steht. Sie wird entweder in der tatsächlichen Oberfläche des Films in cm^2 oder in der Fläche pro Molekül in nm^2 ausgedrückt. Eine Apparatur, mit der man die Kompression von LANGMUIR-Filmen klar definiert einstellen kann, ist der LANGMUIR-Trog (s. Abbildung 21). Dieser besteht aus einem mit Teflon beschichteten, rechteckigem Bassin und einer Barriere, mit der man die Flüssigkeitsoberfläche komprimieren kann:

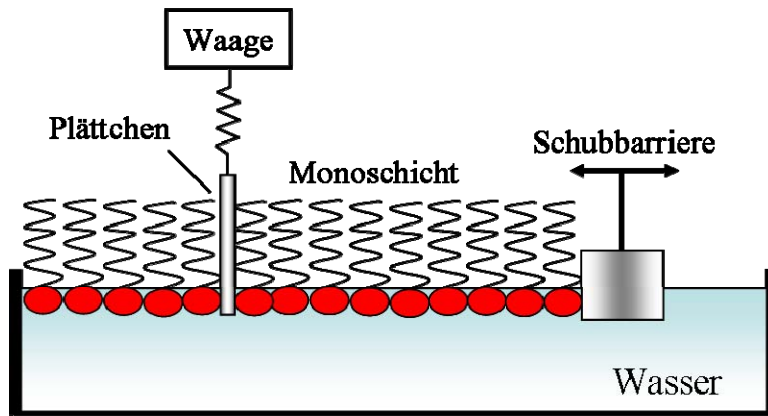
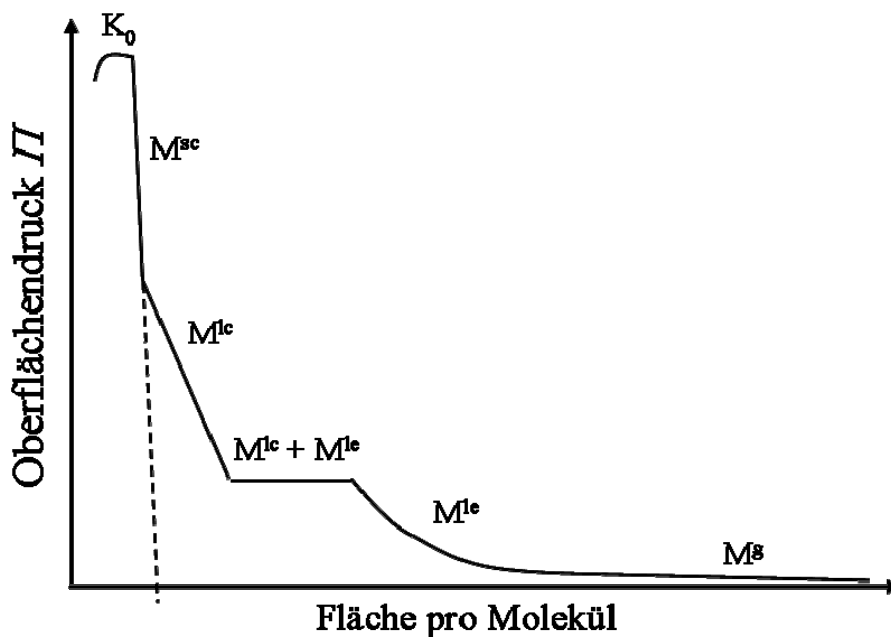


Abbildung 21: LANGMUIR-Trog.

Der Oberflächendruck wird mit einer so genannten WILHELMY-Waage (s. Abbildung 21) gemessen. Diese besteht aus einer sehr genauen Elektrowaage, die den Zug misst, der an einem Filterplättchen wirkt, welches sich mit der Flüssigkeitsoberfläche in Kontakt befindet. Komprimiert man den LANGMUIR-Film unter reproduzierbaren Bedingungen und nimmt gleichzeitig den Oberflächendruck auf, so ergeben sich für das System charakteristische, reproduzierbare Isothermen, die so genannten Π/A -Isothermen (Abbildung 22):

Abbildung 22: Π/A -Isotherme

Die unterschiedlichen Phasengebiete sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 gekennzeichnet:

gas-analog (M^g):

Die Filmmoleküle sind auf der Oberfläche weit verstreut und wechselwirken nicht miteinander.

flüssig-expandiert (M^{le}):

Die Filmmoleküle verhalten sich wie eine Flüssigkeit.

flüssig-kondensiert (M^{lc}):

Die Filmmoleküle sind relativ dicht gepackt. Sie ähneln einem durch zahlreiche Fehlstellen stark gestörtem Kristall. Eine alternative Betrachtungsweise ist die Beschreibung flüssig-kondensierter Phasen als fest-kondensierte Domänen in einem flüssig-expandierten Medium.

fest-kondensiert (M^{sc}):

Die Filmmoleküle sind sehr dicht gepackt. Sie verhalten sich wie ein zweidimensionaler Festkörper.

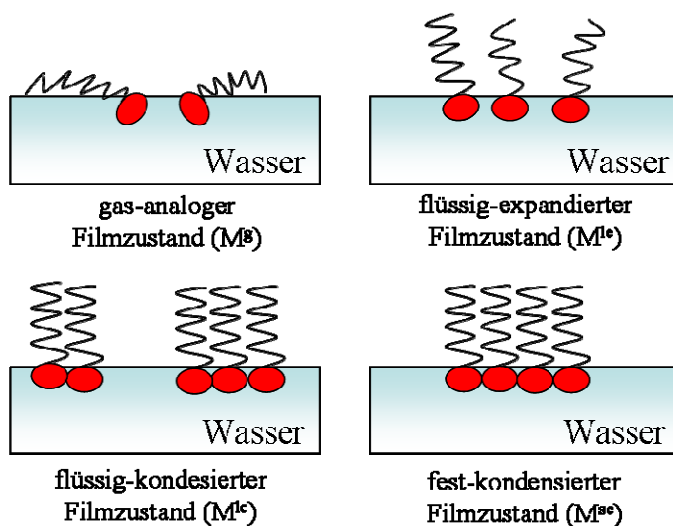


Abbildung 23: Phasenverhalten von Langmuir-Filmen

Extrapoliert man in der Π/A -Isotherme den fest-kondensierten Bereich auf die X-Achse (den Oberflächendruck 0 mN/m, in Abbildung 22 gestrichelt eingezeichnet), so erhält man den Flächenbedarf eines einzelnen Filmmoleküls. Oberhalb von K_0 tritt eine nicht reproduzierbare Multischichtbildung aus der Monoschicht auf. Man nennt dieses Verhalten den Filmkollaps. Allerdings kann auch schon vor dem Auftreten des Filmkollapses Multischichtbildung

auftreten. Dies ist darin begründet, dass die Filmmoleküle schon beim Erreichen des fest-kondensierten Bereichs über ihren eigentlichen Platzbedarf hinaus gestaucht sind. Durch die Bildung von Multischichten und dreidimensionalen Kristallkeimen können die Filmmoleküle dieser Stauchung ausweichen [70-76]. Dieses Verhalten betont noch einmal, dass sich LANGMUIR-Filme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Im Allgemeinen sind Phasenumwandlungen neben dem Druck auch von der Temperatur abhängig, was sich auch im Verhalten von LANGMUIR-Filmen widerspiegelt [77-80]. Bei einer Erhöhung der Temperatur verschiebt sich die in Abbildung 22 dargestellte Kurve nach links, so dass der fest-kondensierte Bereich immer kleiner wird und die flüssig- und gas-analogen Zustände an Raum gewinnen. Wichtig ist auch die Wirkung des pH-Wertes auf geladene Kopfgruppen, da die Protonierung oder Deprotonierung großen Einfluss auf die Größe der Kopfgruppe und die COULOMB'schen Wechselwirkungen der Kopfgruppen untereinander haben. Ebenso spielt die Adsorption von Ionen an den Oberflächenfilm, besonders von mehrwertigen Ionen, eine bedeutende Rolle [81-83]. So können Ionen geladene Tensid-Kopfgruppen verbrücken und Ladungen ausgleichen. Dies hat zur Folge, dass in der Π/A -Isotherme der flüssig-kondensierte Bereich durch einen erweiterten fest-kondensierten Bereich ersetzt wird [84-86].

1.7.2 Tensidadsorptionsschichten

Aufgrund Ihrer amphiphilen Natur lagern sich lösliche Tenside an Grenzflächen an. Eine einfache Theorie zur Beschreibung der Tensidadsorption liefert die GIBBS-Gleichung:

$$d\sigma = -RT\Gamma_S d\ln a_S, \quad (12)$$

mit der Überschusskonzentration des Tensids Γ_S und der Aktivität des Tensids a_S .

Die Gleichung beschreibt die Belegung der Oberfläche (bzw. die Überschusskonzentration) als Funktion der Tensidkonzentration. Sie gilt allerdings nur für reine Tensidlösungen. Adsorptionsschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche gehen ebenso wie Monofilme schwerlöslicher Tenside Phasenumwandlungen ein (s. S. 26). Allerdings lassen sich Adsorptionsschichten an flüssigen Grenzflächen nicht komprimieren, da lösliche Tenside der Komprimierung der Grenzfläche durch das Abtauchen der Moleküle in die Subphase ausweichen können. Das Phasenverhalten löslicher Tenside hängt von der Bulkkonzentration, sowie von der Adsorptionszeit bzw. der Adsorptionsgeschwindigkeit ab. Die Adsorption ist also diffusionsgesteuert.

1.8 Elektrostatik von Membranen

Für das Verständnis der Prozesse, die sich bei der Kristallbildung an Membranen abspielen, ist ein genaues Verständnis der elektrostatischen Eigenschaften von Membranen oder Grenzflächen von hoher Bedeutung.

Die Elektrostatik von Membranen wird durch die Theorien von HELMHOLTZ, GOUY, CHAPMAN und STERN beschrieben [69, 87]. HELMHOLTZ beobachtete zunächst, dass eine geladene Oberfläche entgegengesetzt geladene Ionen in einer wässrigen Lösung anzieht. Dadurch wird die sogenannte elektrische Doppelschicht gebildet. Später verwendeten GOUY und CHAPMAN die POISSON-Gleichung, um die elektrostatische Anziehung von Ionen an die Grenzfläche zu beschreiben. Gepaart mit der statistischen Betrachtung der Molekülbewegung nach BOLTZMANN stellten sie das Modell einer diffusen Elektrolyt-Schicht auf. Dieses besagt, dass, analog zur POISSON-Gleichung, die Ionendichte in der Nähe der Grenzfläche zusammen mit dem elektronischen Potential umgekehrt proportional mit dem Abstand zur Grenzfläche abnimmt. STERN kombinierte nun beide Modelle zu einem Modell, dass sowohl die feste Adsorption von zur Grenzfläche entgegengesetzt geladenen Molekülen (die STERN-Schicht), wie auch eine diffuse Schicht enthält (Abbildung 24). Die STERN-Ebene ist die Ebene, in der die STERN-Schicht endet und die diffuse Schicht beginnt. Das Potential der STERN-Schicht Ψ_s nimmt linear ab mit

$$\Psi_s = \sigma / \epsilon_r \epsilon_0 \kappa \quad (13)$$

mit der Oberflächenladungsdichte σ und der DEBYE-Länge κ^{-1} ,

wohingegen das Potential der diffusen Schicht Ψ_d exponentiell abnimmt:

$$\Psi_d(x) = \Psi(0) \exp(-\kappa x). \quad (14)$$

Die DEBYE-Länge κ^{-1} beschreibt die charakteristische Dicke der elektrischen Doppelschicht. Sie ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Ionenkonzentration. Die Dicke der elektrischen Doppelschicht beträgt normalerweise einige Nanometer.

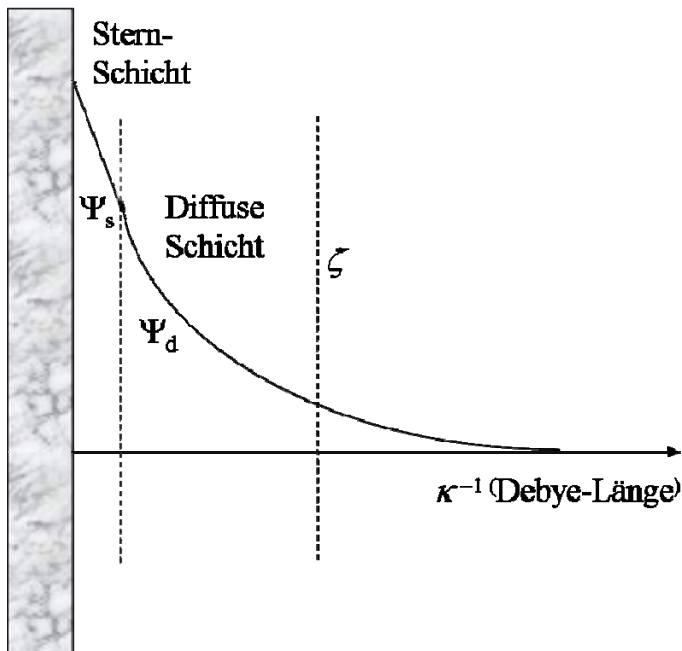


Abbildung 24: Die Elektrochemische Doppelschicht nach Stern

Die diffuse Schicht kann durch das Anlegen einer Strömung teilweise abgestreift werden. Das Potential (bzw. der Abstand), bei dem keine Moleküle die diffuse Grenzschicht unter Strömung mehr verlassen, nennt man das Zeta-Potential (oder ζ -Potential, s.1.9 und 2.6.1).

Einen wichtigen Einfluss auf die Dicke der elektronischen Doppelschicht hat auch die Konzentration der Ionen in der wässrigen Phase. So wird der Durchmesser der diffusen Schicht umso höher, je niedriger die Ionenkonzentration in der Lösung ist (Abbildung 25). Die endgültige Ionen-Konzentration unmittelbar an der Grenzschicht ist jedoch nicht konzentrationsabhängig. Dies führt dazu, dass bei niedrigen Ionen-Konzentrationen eine verhältnismäßig starke Anreicherung von Ionen an der Grenzfläche stattfinden kann.

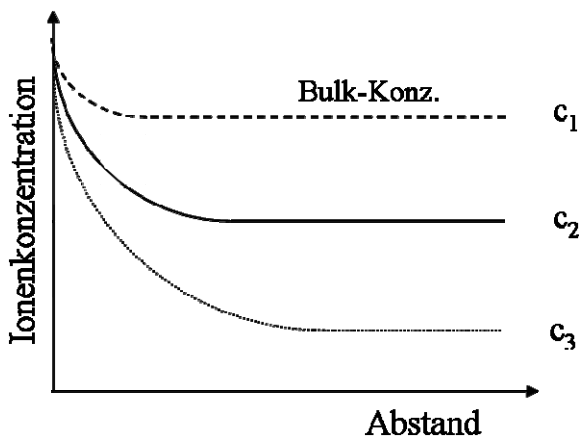


Abbildung 25: Konzentrationsabhängigkeit der elektronischen Doppelschicht; $c_1 > c_2 > c_3$.

Die Lipidschichten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, können ebenfalls mit der oben erläuterten Theorie beschrieben werden. Am Beispiel einer fest-kondensierten Stearinsäure-Monoschicht sollen die elektrostatischen Eigenschaften eines Lipidfilms auf einer Salzlösung gezeigt werden. Diesen Betrachtungen liegen zum größten Teil theoretische Betrachtungen von MCLAUGHLIN [87] und LOCHHEAD [88] zugrunde.

Die Carboxylgruppen eines Stearinsäure Monofilms sind bei neutralem pH etwa zu einem Drittel deprotoniert. Ist der Stearinsäure Film z.B. auf einer Calciumchlorid-Lösung gepreitet, so konkurrieren nun die Calcium-Ionen mit den Protonen um die negativen Ladungen der Stearinsäure Moleküle. In der Nähe der Grenzschicht kommt es so zu einer Anreicherung sowohl von Calcium-Ionen als auch von Protonen. Dies hat zur Folge, dass der pH-Wert in der Nähe der Grenzfläche erniedrigt wird. Gleichzeitig kommt es an der Grenzfläche zu einer Verarmung an Anionen. Diese Verarmung an Anionen wird jedoch wieder dadurch ausgeglichen, dass sich in der diffusen Schicht vermehrt Anionen anreichern um den Überschuss an Kationen wieder auszugleichen. Dieses kann mitunter zu einer regelrechten Wellenbewegung im Ladungsdichteprofil führen. Es kommt also zu einer Anreicherung von sowohl Kationen als auch Anionen in der Nähe der Grenzschicht. Dies kann zu einer Übersättigung an Ionen führen, sodass es zu heterogener Nukleation kommen kann, wobei die Grenzfläche als Keim dienen kann. Ebenso wichtig ist aber auch die Änderung des pH-Werts an der Grenzfläche, der einen großen Einfluss auf die Nukleation oder auch auf die Aggregation von (Precursor-)Partikeln haben kann. Diese Betrachtungen zeigen aber auch, dass es nicht zu einer stöchiometrischen Anordnung von Ionen kommt, die ermöglichen würde, dass sich Kristallkeime aufgrund von Epitaxie bilden. Zwar stimmen z.B. die Abmessungen der Einheitszelle von Calcit gut mit den Abständen der Stearinsäure-Kopfgruppen überein – wenige Ångström von der Grenzfläche entfernt sieht es schon wieder ganz anders aus, da sich die Ladungsdichteverteilung keinesfalls stöchiometrisch verhält und mit größerem Abstand immer diffuser wird. Allerdings müssen auch spezifische Bindungen der Ionen mit den Lipidkopfgruppen für die Kristallisation an Grenzflächen eine Rolle spielen, da eine einfache Erhöhung der Ladungsdichte der Lipide, z.B. durch den Austausch von Carboxylaten durch Sulfonate, nicht automatisch mit einer Erhöhung der Bindungsfähigkeit mit einem spezifischen Ion, hier z.B. Calcium, einhergeht.

1.9 Bildung und Stabilisierung von Nanopartikeln

Für die Bildung von Nanopartikeln gelten dieselben Gesetzmäßigkeiten, wie sie auch für die homogene oder heterogene Kristallisation gelten. Partikel, die kolloidale Maßstäbe aufweisen, haben aber auch einige ganz besondere Eigenschaften auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Nicht erwähnt werden hier technische Herstellungsprozesse von Nanopartikeln, z.B. durch mechanisches Zerkleinern usw.

Die grundlegenden Prozesse und Fragestellungen der Bildung von Nanopartikeln sind in Abbildung 26 zusammengefasst: Wie auch bei der Kristallisation entstehen anorganische oder organische Nanopartikel aus einer Lösung von Ionen oder Molekülen, die sich zu Keimen zusammenlagern. Durch Wachstum oder Aggregation können nun größere Aggregate oder Kristalle gebildet werden. Eigentliche Nanopartikel erhält man nur, wenn die Partikel unmittelbar nach der Keimbildung stabilisiert werden. Größere Aggregate, die durch die Zusammenlagerung von Nanopartikeln entstanden sind und welche noch Strukturmerkmale der Nanopartikel enthalten, nennt man nanostrukturiert. Nanostrukturierte Systeme sind zwar an sich wesentlich größer als Nanopartikel, sie weisen aber Eigenschaften auf, die sonst Nanopartikeln zugeordnet werden, wie z.B. eine sehr große Oberfläche.

Die Stabilisierung von Nanopartikeln erfolgt in der Regel durch die Zugabe von Tensiden oder Polymeren, die die Oberflächenspannung der Partikel herabsetzen, Aggregation verhindern und die Löslichkeit erhöhen. Weiterhin können Nanopartikel durch die Zugabe von Ionen oder der Änderung des pH-Wertes elektrostatisch stabilisiert werden. Die Stabilität von Nanopartikel-Dispersionen wird durch die DLVO-Theorie (DERJAGEN, LANDAU, VERWEY und OVERBECK) beschrieben [69], die hier nur grob skizziert werden soll. Zwischen Nanopartikeln in Lösung (einem so genannten Dispersionskolloid) bestehen attraktive und abstoßende Wechselwirkungen. Die attraktiven Wechselwirkungen bestehen hauptsächlich aus VAN-DER-WAALS-Energie. Die abstoßenden Wechselwirkungen hängen sehr stark von der Dicke der elektrischen Doppelschicht ab (s. 1.8). Je dicker die Doppelschicht, desto größer sind die Abstände der Teilchen, bedingt durch die Abstoßung gleich geladener Ionenwolken. Dieses hat zur Folge, dass die kurzreichweitigen VAN-DER-WAALS-Kräfte nicht zum Tragen kommen können. Verringert man die Dicke der elektrischen Doppelschicht durch Erhöhung der Ionenkonzentration in der Lösung, überwiegen aufgrund des kleinen Abstands die VAN-DER-WAALS-Kräfte, und es kommt zur Koagulation.

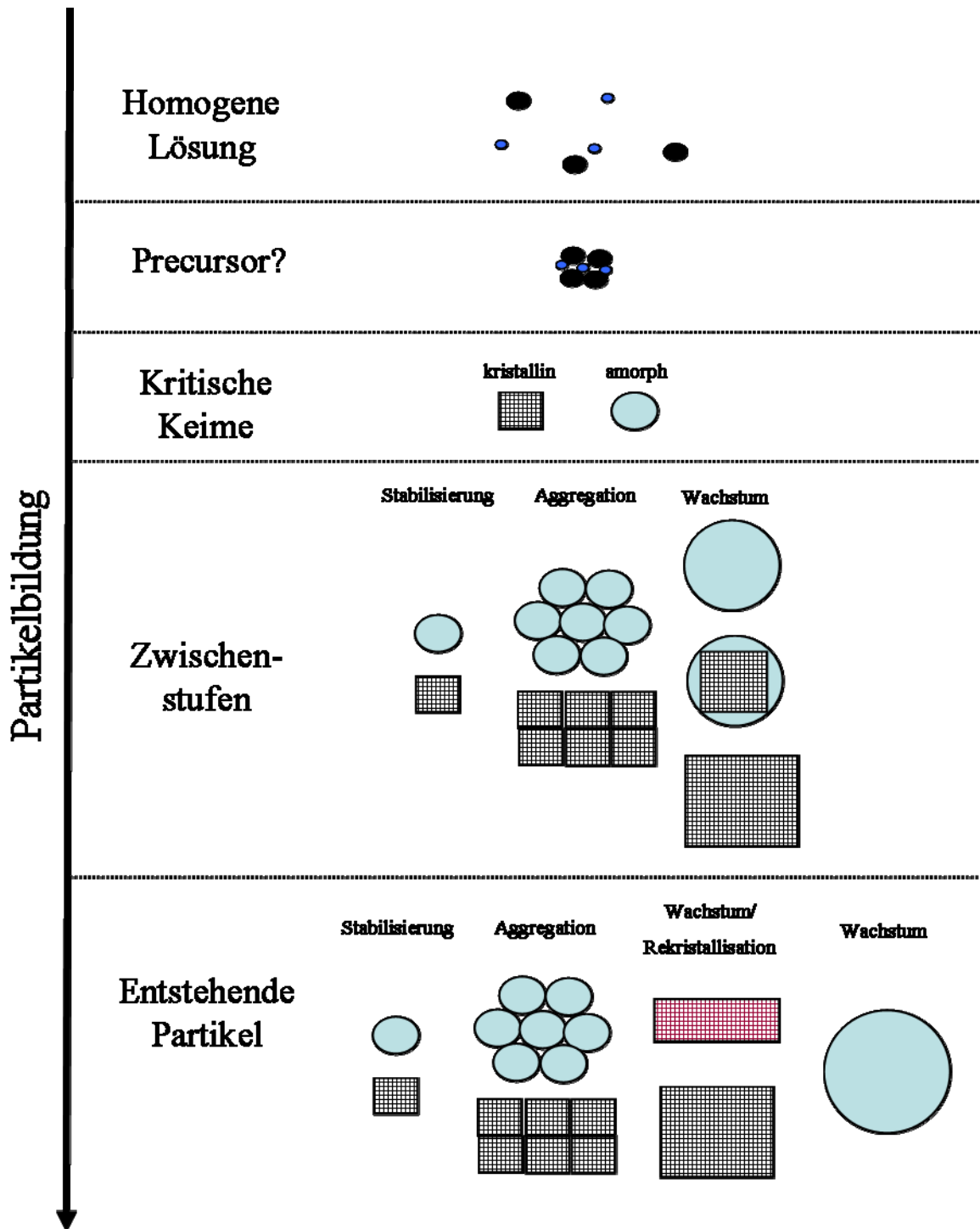


Abbildung 26: Prozess der Partikelbildung [89]. Für eine detailliertere Betrachtung s. auch 1.3.

Eine wichtige Größe für die Charakterisierung von Nanopartikeln ist das ζ -Potential (s. 1.8 und 2.6.1). Dieses ist ein Maß für die Ladung der Ionenwolke, welche die Nanopartikel in einer Elektrolytlösung umgibt. Liegt das ζ -Potential in der Nähe von 0, so sind die abstoßenden Wechselwirkungen schwach und die kollidale Dispersion ist instabil. Bei einem hohen ζ -Potential (z.B. +50 mV oder -50 mV) liegen die Partikel stabilisiert in der Lösung vor.

Betrachtet man das Schema der Partikelbildung (Abbildung 26), so fällt auf, dass nicht stabilisierte Nanopartikel ein Zwischenglied in einer kinetisch kontrollierten Kristallisation sein können (s. 1.3.3). In dem Fall einer Kristallisationsreaktion über eine kolloidale Zwischenstufe ist es wichtig, dass die Nanopartikel koagulieren können, sodass die Bildung stabiler Aggregate möglich wird, aus denen im weiteren Verlauf Kristalle entstehen können.

Die Aggregation und Kristallisation von Nanopartikeln ist ein Selbstorganisationsprozess, der das Entstehen komplexer, übergeordneter Strukturen ermöglicht [59]. Bei einem einfachen System, das nur sehr wenige Komponenten enthält, wird man keine hohe Komplexität erreichen können. Fügt man dem System weitere Komponenten zu (z.B. Polymere, Tenside, Grenzflächen, etc.) so ist es möglich Strukturen zu erhalten, bei denen sich Aggregation und Kristallisation die Waage halten und so emergente Gebilde entstehen. Dies sind Strukturen, die eine Organisation auf unterschiedlichen Größenskalen aufweisen und so Eigenschaften ausbilden können, die völlig unterschiedlich von den Grundbausteinen, hier den Nanopartikeln, sind. So entstehen Nanopartikel durch die lokale Zusammenlagerung von Molekülen, die Nanopartikel lagern sich durch Oberflächenkräfte zu mesoskopischen Objekten an, die wiederum durch mechanische Kräfte auf einer makroskopischen Skala manipuliert werden können. Ein Paradebeispiel für auf diese Weise strukturierte Objekte sind Biomineralien. Voraussetzung für die Bildung emergenter Strukturen ist eine kinetisch kontrollierte Kristallisation, die eine Steuerung und Stabilisierung der einzelnen Zwischenstufen ermöglicht.

1.9.1 Adsorption von Nanopartikeln an fluide Grenzflächen

Betrachtet man Nanopartikel als einfache Festkörper, z.B. als eine Kugel, hängt die Adsorption von Nanopartikeln an fluiden Grenzflächen im einfachsten Fall von der Partikelgeometrie und der Grenzflächenspannung (dem Kontaktwinkel) ab.

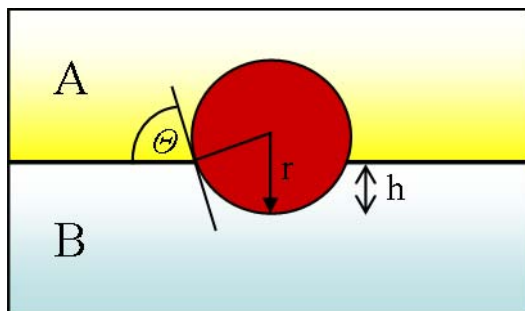


Abbildung 27: Partikel an einer Grenzfläche

Wie man aus einfachen geometrischen Betrachtungen herleiten kann (Abbildung 27), ergibt sich im Gleichgewichtsfall $dG = 0$:

$$\sigma_{S,A} - \sigma_{S,B} = \frac{r-h}{r} \cdot \sigma_{A,B} = \sigma_{S,B} \cdot \cos \Theta \quad (15)$$

mit der oberen Phase A; der unteren Phase B; der Partikeloberfläche S; dem Partikelradius r ; der Eintauchtiefe h und dem Kontaktwinkel Θ .

Aus dieser Betrachtung folgt, dass Partikel, die einen endlichen Kontaktwinkel und eine hinreichend geringe Masse besitzen, an fluiden Grenzflächen adsorbiert werden. In der Realität ist die Adsorption von kolloidalen Partikeln an Grenzflächen wesentlich komplexer und ist Bestandteil aktueller Forschung [90].

Die Adsorption von Feststoffpartikeln an fluiden Grenzflächen wird auch zur Stabilisierung von Emulsionen genutzt. Emulsionen, die durch Feststoffpartikel stabilisiert werden, nennt man nach ihrem Entdecker PICKERING-Emulsionen.

1.10 Rheologie

Die Rheologie beschäftigt sich mit dem Deformations- und Fließverhalten von Materie. Sie ist bedeutend für die Charakterisierung von Wechselwirkungen innerhalb viskoelastischer Flüssigkeiten und Festkörper. So ist es möglich mit der geeigneten Messtechnik (dem Gebiet der Rheometrie) Aussagen z.B. über die Art der Verknüpfungen in Gelnetzwerken oder die Molmassenverteilung in Polymerlösungen zu treffen.

Wichtig bei der Betrachtung der Grundlagen der Rheologie ist die Unterscheidung zwischen den einzelnen Deformationsarten, die an die untersuchten Materialien angelegt wird. Während bei der Dehnrheologie die Deformation senkrecht auf die Probe wirkt, liegt bei der Scherrheologie die Deformation parallel zur Probe an.

Im Folgenden sollen die grundlegendsten Begriffe der Rheologie am Beispiel der Scherrheologie behandelt werden. Für eine detailliertere Betrachtung, s. die gängigen Lehrbücher der Rheologie [91-93].

1.10.1 Das Zwei-Platten-Modell der Rheologie

Ein einfaches Modell zur Veranschaulichung scherrheologischer Größen ist das Zwei-Platten-Modell nach NEWTON (Abbildung 28).

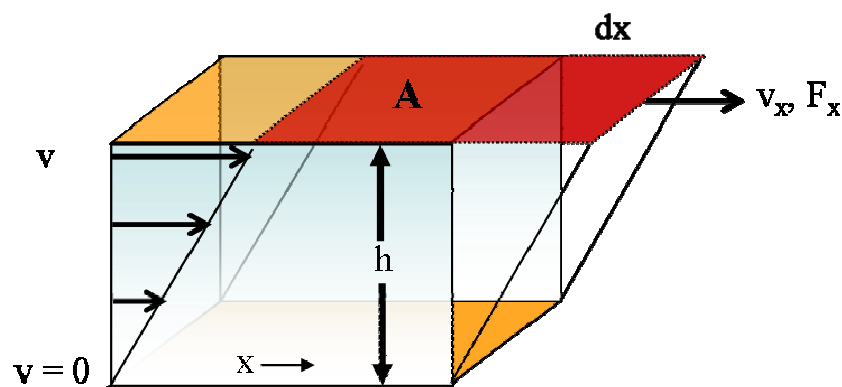


Abbildung 28: Das Zwei-Platten-Modell der Rheologie

Zwischen der oberen und unteren Platte mit dem Abstand h und der Fläche A befindet sich eine quaderförmige Probensubstanz. Die obere Platte wird mit der Kraft F_x und der Geschwindigkeit v_x parallel zur unteren Platte in x -Richtung bewegt. Es entsteht eine laminare Schichtenströmung innerhalb der Probensubstanz. Hierbei ist die Geschwindigkeit der strömenden Schichten an der unteren Platte 0 und die Geschwindigkeit an der oberen Platte v_x .

Aus dieser Modellbetrachtung ergeben sich die in Tabelle 1 aufgeführten Größen:

Tabelle 3: Scherrheologische Größen aus der Betrachtung des Zwei-Platten-Modells

Deformation	$\gamma = dx / h$
Scherrate	$\dot{\gamma} = v / h$
Schubspannung	$\tau = F_x / A$
Schermodul	$G = \tau / \gamma$
Scherviskosität	$\eta = \tau / \dot{\gamma}$

1.10.2 Idealviskoses Fließverhalten nach NEWTON

Das NEWTON'sche Gesetz der Viskosität lautet:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}. \quad (16)$$

Es beschreibt das Fließverhalten einer idealviskosen Flüssigkeit. Die Scherviskosität ist in Bezug auf die Höhe und Dauer der Scherbelastung konstant.

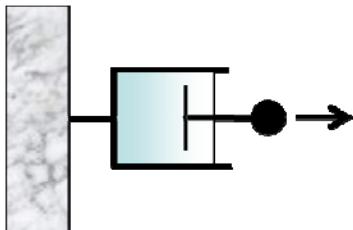


Abbildung 29: Dämpferelement nach NEWTON

Das Verhalten einer idealviskosen Flüssigkeit kann mit Hilfe eines Dämpferelements veranschaulicht werden (Abbildung 29). Dieses besteht aus einem Kolben, der in einer Flüssigkeit eingetaucht ist. Bewegt man den Kolben in der Flüssigkeit, so ist die Kolbengeschwindigkeit proportional zur eingesetzten Kraft. Der Proportionalitätsfaktor entspricht dem Fließwiderstand des Dämpferfluids. Bei Entlastung bewegt sich der Kolben nicht wieder in die Ausgangslage zurück. Demzufolge wird die zugeführte Deformationsenergie vollständig für die Deformationsarbeit genutzt. Der Deformationsprozess ist somit irreversibel und die eingesetzte Energie dissipiert. Newtonsches Fließverhalten zeigen Substanzen, bei denen keine oder nur wenige und zudem schwache Wechselwirkungen zwischen ihren meist kleinen Molekülen vorhanden sind.

1.10.3 Idealelastische Deformation nach HOOKE

Das HOOKE'sche Gesetz der Deformation lautet:

$$\tau = G \cdot \gamma. \quad (17)$$

Das Verhalten eines idealelastischen Festkörpers nach HOOKE kann anhand des elastischen Verhaltens einer Feder dargestellt werden (Abbildung 30).

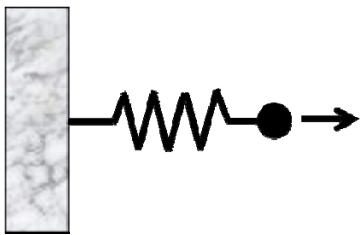


Abbildung 30: Federelement nach HOOKE

Bei Belastung zeigt die Feder eine sofortige Verformung, die sich bei konstanter Kraft nicht mehr verändert. Die Verformung ist der Kraft proportional, wobei die Proportionalitätskonstante die Federkonstante G ist. Die Deformation ist vollständig reversibel, da die Feder nach der Entlastung wieder in Ihren Ausgangszustand zurückkehrt. Die Deformationsenergie wird somit in der Feder gespeichert und kann zum Zurückschwingen der Feder genutzt werden.

1.10.4 Viskoelastische Flüssigkeiten nach MAXWELL

Flüssigkeiten, die sich nicht nach dem NEWTON'schen Gesetz verhalten, weisen neben viskosem Verhalten auch elastische Anteile auf. Das MAXWELL-Modell ist ein einfacher Ansatz um das Verhalten viskoelastischer Flüssigkeiten zu beschreiben. Es besteht aus der Reihenschaltung eines Dämpferelements nach NEWTON und eines Federelements nach HOOKE (Abbildung 31).

Auf Belastung reagiert das MAXWELL-Element zunächst durch das sofortige Auslenken der Feder. Anschließend bewegt sich der Kolben im Dämpferelement unter der konstanten Krafteinwirkung. Nach einiger Zeit sind somit beide Komponenten gemäß der auf sie wirkenden Kraft deformiert. Bei Entlastung schnell die Feder wieder in die Ausgangsposition zurück, wohingegen der Kolben an der letzten Position im Dämpferelement verbleibt.

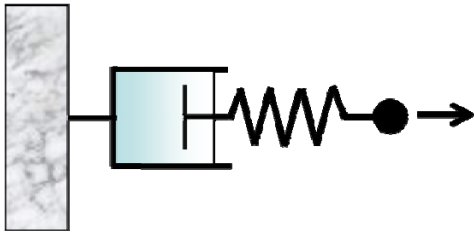


Abbildung 31: MAXWELL-Element

Wenn man davon ausgeht, dass auf beide Elemente dieselbe Schubspannung wirkt und sich die Gesamtdeformation aus der Deformation der einzelnen Elemente zusammensetzt, ergibt sich aus der Addition des NEWTON'schen und des HOOKE'schen Gesetzes folgende Differenzialgleichung für das MAXWELL-Element:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G_H} + \frac{\tau}{\eta_N} . \quad (18)$$

Das MAXWELL-Modell gilt vor allem für viskose Flüssigkeiten in denen die enthaltenen Moleküle nur durch mechanische Verschlaufungen miteinander wechselwirken. Für die theoretische Beschreibung anderer Wechselwirkungen mit höheren elastischen Anteilen werden komplexere Modelle mit einer größeren Kombination aus Feder- und Dämpferelementen herangezogen.

1.10.5 Viskoelastische Festkörper nach KELVIN und VOIGT

Das Verhalten viskoelastischer Festkörper kann durch das Modell von KELVIN und VOIGT beschrieben werden. Hier werden je ein Feder- und ein Dämpferelement parallel geschaltet (Abbildung 32). Feder- und Dämpferelement im KELVIN-VOIGT-Modell können nur gemeinsam auf Belastung reagieren. Dies führt zu einer verlangsamten, stetigen Deformation solange eine Kraft anliegt. Das Deformationsverhalten unter Belastung verhält sich als Exponentialfunktion mit ansteigenden Werten. Bei Entlastung wird dieses Verhalten umgekehrt und das Modell bewegt sich zeitlich verzögert vollständig in die Ausgangslage zurück.

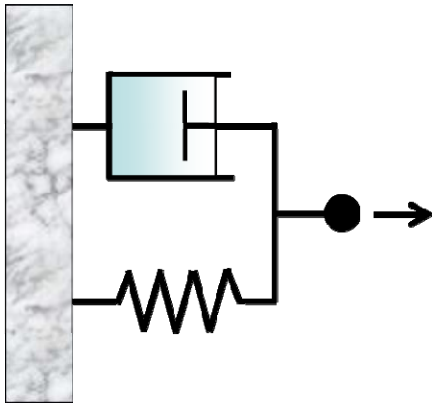


Abbildung 32: KELVIN-VOIGT-Element

Wenn man davon ausgeht, dass beide Elemente gleich deformiert werden und sich die Schubspannung aus der auf die einzelnen Elemente wirkenden Schubspannungen zusammensetzt, ergibt sich aus der Addition des NEWTON'schen und des HOOKE'schen Gesetzes folgende Differenzialgleichung für das KELVIN-VOIGT-Element:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} + G \cdot \gamma . \quad (19)$$

1.10.6 Dynamische Messungen

Bei dynamischen Versuchen wird die Probe einer periodisch oszillierenden Beanspruchung ausgesetzt. Dabei muss die Belastungsamplitude so gering gewählt werden, dass die Probe nicht zerstört wird. Übliche dynamische Versuche sind der Zeit-, der Frequenz- und der Amplitudentest. Wird die Deformation als kosinusförmige Funktion vorgegeben, ergibt sich für eine ideal elastische Probe ein Schubspannungsverlauf gemäß

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (20)$$

mit der Phasenverschiebung $\delta=0$.

Dabei ist γ_0 die Deformationsamplitude und ω die Kreisfrequenz. Bei diesem Hooke'schen Verhalten erfolgt keine Phasenverschiebung. Wie in Abbildung 33 dargestellt, verlaufen Schubspannungs- und Deformationskurve in Phase. Verhält sich die Probensubstanz ideal viskos, läuft die Schubspannungs- der Deformationskurve entsprechend um ein Viertel der Wellenlänge hinterher. Bei viskoelastischen Stoffen erfolgt eine Verzögerung mit einem Phasenverschiebungswinkel im Bereich von $-\pi/2 < \delta < 0$.

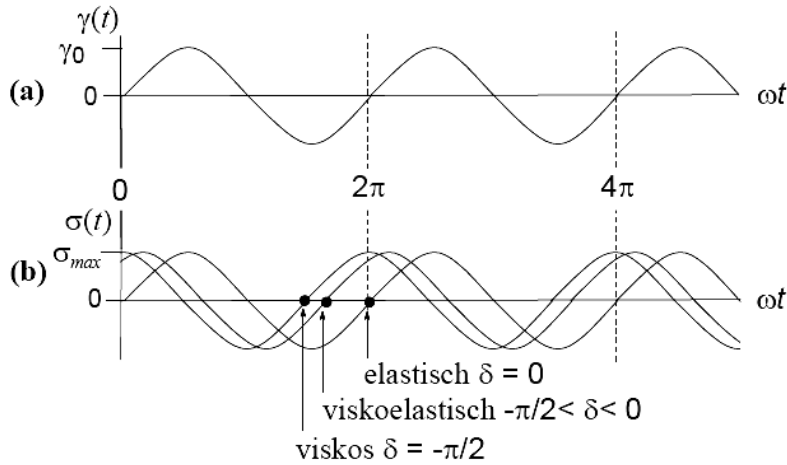


Abbildung 33: (a) Sinusförmige Vorgabe der Deformation; (b) Antwortfunktionen für ideal elastische, viskoelastische und ideal viskose Stoffe [94].

Die dynamischen Berechnungen werden mit komplexen Größen durchgeführt. Das Verhältnis des komplexen Schubspannungsverlaufs zum komplexen Deformationsverlauf ist als komplexer Schubmodul

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} e^{i\delta} \quad (21)$$

definiert. Die arithmetische Beziehung

$$G^* = G' + iG'' \quad (22)$$

zeigt, dass der komplexe Modul aus einem Real- und Imaginärteil besteht. Der Realteil stellt ein Maß für die reversibel gespeicherte und rückgewinnbare Deformationsenergie dar. Er wird als Speichermodul G' bezeichnet und charakterisiert das elastische Verhalten der Substanz. Der Imaginärteil des komplexen Moduls stellt ein Maß für die irreversibel von der Substanz an die Umgebung abgegebene Energie dar. Dieser wird als Verlustmodul G'' bezeichnet und kennzeichnet das viskose Verhalten. Die komplexe Viskosität entspricht dem Verhältnis von komplexer Schubspannung zur komplexen Scherrate

$$\eta^* = \frac{\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} = \frac{\sigma_0}{i\omega\gamma_0} e^{i\delta}. \quad (23)$$

Sie wird durch

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (24)$$

beschrieben. In Analogie zu den verwandten Größen der Elektrotechnik wird der Realteil η' als Wirkviskosität und der Imaginärteil η'' als Blindviskosität bezeichnet. Die Blindviskosität charakterisiert das elastische und die Wirkviskosität das viskose Verhalten. Die mechanische Dämpfung wird durch den Verlustfaktor f_v angegeben. Er beschreibt das Verhältnis zwischen viskosem und elastischem Anteil der Substanz. Somit gibt er das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie wieder. Er kann durch die Module, Viskositäten oder durch die Phasenverschiebung mit

$$f_v = \frac{G''}{G'} = \frac{\eta'}{\eta''} = \tan \delta \quad (25)$$

ermittelt werden.

Die Kurvenverläufe aus den dynamischen Messungen lassen weitreichende Interpretationen über die Stoffeigenschaften zu. Dieses soll exemplarisch am Frequenztest gezeigt werden. Abbildung 34 zeigt typische Verläufe von Frequenztests für verschiedene Substanzgruppen.

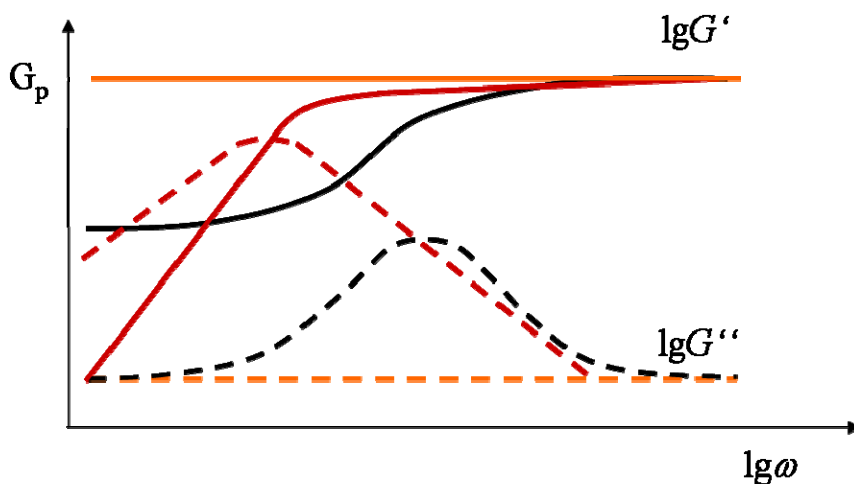


Abbildung 34: Kurvenverläufe beim Frequenztest. Rote Kurven: Maxwell-Flüssigkeit; schwarze Kurven: schwach vernetztes System, orangefarbene Kurven: stark vernetztes System. Die Absoluten Werte für G' und G'' sind in der Realität um mehrere Größenordnungen verschieden.

Viskoelastische Flüssigkeiten, die sich nach dem Maxwell-Modell verhalten, zeigen bei niedrigen Frequenzen das Verhalten einer viskosen Flüssigkeit ($G' < G''$). Sind die Frequenzen ausreichend hoch, sind die Moleküle der Flüssigkeit nicht mehr in der Lage schnell genug zu reagieren und die Substanz verhält sich wie ein elastischer Festkörper ($G' > G''$). Der Schnittpunkt von G' und G'' gibt die Relaxationszeit des Systems wieder (das Reziproke der Frequenz). Man nennt den Schnittpunkt auch Cross-Over-Point oder Sol-Gel-Punkt. Bei sehr hohen Frequenzen nähert sich G' dem Ruheschermodul G_p an.

Bei stark vernetzten Systemen, wie z.B. chemisch verknüpften Gelen, verlaufen G' und G'' konstant und parallel zueinander. Schwächer vernetzte Gele hingegen nehmen in ihrer Steifigkeit mit steigender Frequenz aufgrund strukturviskoser Eigenschaften zu.

1.11 Stand der Forschung

Im Folgenden sollen die wichtigsten Arbeiten zur biomimetischen Mineralisation an Grenzflächen besprochen werden. Dabei wird keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erhoben.

1.11.1 Mineralisation von Calciumcarbonat an Grenzflächen

Spreitet man ein unlösliches Tensid, bzw. ein Lipid auf die Grenzfläche Wasser/Luft, so ändert sich das Kristallisationsverhalten des Calciumcarbonats. HEYWOOD und MANN haben Anfang der 90er Jahre gezeigt, dass man durch die Wahl des Lipids die Morphologie der gebildeten Kristalle beeinflussen kann [12, 53-55, 95-104]. Begründet wurde dieses Verhalten dadurch, dass durch sogenanntes *lattice matching* bzw. Epitaxie des Kristallgitters der CaCO₃-Kristalle mit den Kopfgruppen der Lipide die Kristalle direkt an der Grenzfläche wachsen könnten. Das Entstehen der unterschiedlichen Morphologien sei somit thermodynamisch über die Gitterenergie gesteuert.

Neuere Erkenntnisse theoretischer Chemiker stellen eine thermodynamisch gesteuerte Nukleation jedoch in Frage und deuten auf ein kinetisches Modell hin [20, 57, 88, 105, 106]. So spielt zum Einen die Übersättigung von Ionen in der Nähe der Grenzschicht, sowie die darauf folgende Keimbildung eine wichtige Rolle, zum Anderen wird das Auftreten von Epitaxie in Frage gestellt [56, 57], da es sich bei Lipid-Monoschichten nicht um starre Systeme mit einem vordefinierten Kristallgitter handelt, sondern dass *lattice matching* erst nach Anlagern eines Kristallisationskeims an die Grenzfläche auftritt [88]. In Analogie zur homogenen Kristallisation in der wässrigen Phase wurde in diesem Zusammenhang eine amorphe Vorläufer-Phase an der Grenzschicht postuliert [20, 34, 44, 46-49, 51, 107, 108]. Aus dieser könnten sich dann, je nach gewählten Bedingungen (Temperatur, Übersättigung, etc.), die CaCO₃-Polymorphe bilden. In den Review-Artikeln [3, 9, 13, 28, 56, 58, 59, 109] findet sich ebenfalls eine Zusammenfassung der Thematik.

Durch die Stabilisierung der amorphen Phase mithilfe von Additiven wie Polyacrylsäure oder ähnlichen Polymeren [20, 26, 30, 49, 108, 110-116], Chitosan [27, 29, 30], verschiedenen Proteinen [117-125], Extrakten aus Molluskenschalen [52, 126-138], Alginat [139], Blockcopolymeren [28, 140], Dendrimeren [141], Self-Assembled Monolayers (SAM) [142-144], verschiedenen Ionen [46, 108, 118, 145-148], unlöslichen Polymeren [149, 150], Substratoberflächen [151] oder Emulsionen [152, 153] ist es einigen Gruppen gelungen, Filme oder interessant geformte Kristalle und organisch/anorganische Hybridstrukturen durch

biomimetische Prozesse herzustellen [26, 27, 58, 154, 155]. Der Großteil dieser Arbeiten befasst sich mit der Kristallisation an planen Luft/Wasser-Grenzflächen, Substrat-Oberflächen oder Öl/Wasser-Grenzflächen in Emulsionen. Es existieren so gut wie gar keine detaillierte Untersuchungen über die Kristallisationsmechanismen an (planen) Öl/Wasser-Grenzflächen [156].

1.11.2 Mineralisation von Eisenoxiden an Grenzflächen

Selbstverständlich gibt es eine Flut von Publikationen zum Thema Eisenoxide. Auch im Zusammenhang mit der Biomineralisation von Eisenoxiden existieren viele Veröffentlichungen [35, 157-160], hauptsächlich aus dem Bereich der Biologie. Im Zusammenhang mit Grenzflächen findet man vor allem Arbeiten, die sich mit dem epitaktischen Aufwachsen von Eisenoxiden auf Metalloberflächen beschäftigen [161]. Es existieren einige Arbeiten über die Adsorption von Eisenoxidnanopartikeln oder Ferrofluiden an LANGMUIR-Filmen, teilweise im Zusammenhang mit einer Dünnschicht-Bildung [162-166]. Uns ist genau eine Publikation bekannt, die sich mit der Bildung von Kristallfilmen unter LANGMUIR-Filmen direkt aus der Subphase beschäftigt [167].

2 Methoden

Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden beschrieben werden. Zunächst werden die grundlegenden Theorien der verschiedenen Methoden beschrieben, die zum Verständnis der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse notwendig sind. Anschließend wird auf die Besonderheiten der einzelnen verwendeten Geräte eingegangen.

2.1 *Mikroskopische Methoden*

2.1.1 Lichtmikroskopie

Ein Lichtmikroskop besteht aus einem System aus vergrößernden Linsen, das sich zwischen dem Auge des Betrachters und einem Objekt oder einer Probe befindet. Neben der Vergrößerung ist auch der Kontrast und die Auflösung des Mikroskops von Bedeutung – um im Mikroskop sichtbar zu sein, benötigt das Objekt einen gewissen Grad an Kontrast gegenüber dem umgebenden Medium. Um ein klares, vergrößertes Bild wiederzugeben muss die Auflösung des Mikroskops ausreichend sein, um die Wahrnehmung nahe zusammenliegender Punkte als separate Objekte zu erlauben.

Im einfachsten Fall ist ein Mikroskop aus nur zwei Linsen aufgebaut: dem Objektiv und dem Okular. Die Aufgabe des Objektivs ist es, von dem untersuchten Objekt ein stark vergrößertes Zwischenbild zu erzeugen. Das Okular dient dazu, dieses Zwischenbild noch weiter zu vergrößern und ein Bild zu erzeugen, das vom Auge gut wahrzunehmen ist. Moderne Lichtmikroskope besitzen zusätzlich noch einen Kondensator, der sich zwischen der Lichtquelle und der Probe befindet. Dieser bündelt und parallelisiert das Licht aus der Lichtquelle.

Einzelne Linsen haben zwei inhärente optische Defekte. Sie sind nicht in der Lage, das ganze mikroskopische Feld simultan zu fokussieren (sphärische Aberration) und sie produzieren farbige Ringe um die Objekte im Feld (chromatische Aberration). Diese Effekte können weitestgehend vermieden werden, indem man zusätzliche korrigierende Linsen in den Strahlengang einbaut. Okular und Objektiv bestehen aus mehreren Linsen, um diese Fehler zu minimieren. Abbildung 35 zeigt den Aufbau eines Mikroskops, sowie den zugehörigen Strahlengang:

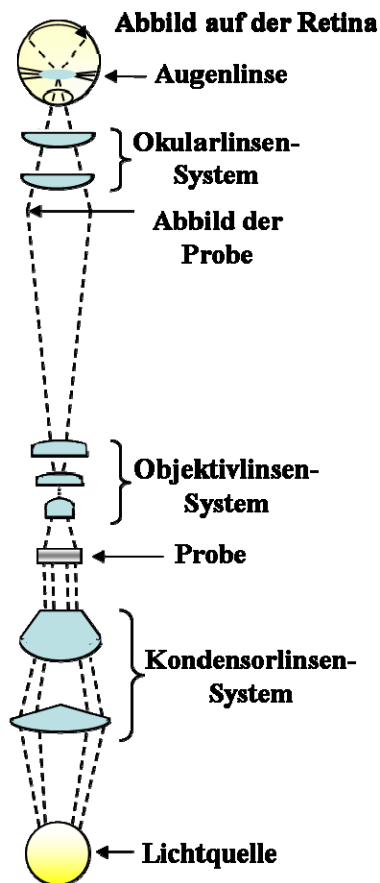


Abbildung 35: Schematischer Aufbau eines Lichtmikroskops [168].

Die physikalischen Eigenschaften von Licht setzen eine feste Grenze für die maximal erreichbare Vergrößerung eines Lichtmikroskops. Aufgrund der Wellennatur des Lichts erscheint ein sehr kleines Objekt als Scheibe, die von einer Reihe von hellen und dunklen Ringen umgeben ist. Zwei nebeneinander liegende Objekte können getrennt wahrgenommen, d.h. aufgelöst werden, wenn sich die sie umgebenden Ringe nicht überlappen. Der Abstand zweier Punkte, die gerade noch voneinander unterschieden werden können, nennt man die Auflösungsgrenze. Sie bestimmt die maximal erreichbare Vergrößerung eines Lichtmikroskops. Die Auflösung d_p ist definiert als

$$d_p = \frac{0,5\lambda}{n \sin \alpha} \quad (26)$$

mit λ = Wellenlänge des von der Lichtquelle erzeugten Lichts, dem halben Winkel der Objektivlinse α und dem Brechungsindex n des Mediums zwischen der Probe und dem Objektiv.

Der Term im Nenner ist gemeinhin als die numerische Apertur (NA) (nach ABBE) bekannt. Die numerische Apertur beschreibt die Eigenschaften der Objektivlinse. Bis zu einem

bestimmten Grad bewirkt eine Erhöhung der NA eine Erhöhung der Auflösung. Wenn das Medium zwischen der Probe und dem Objektiv Luft ist, wird die NA auf etwa 0,65 beschränkt.

2.1.2 Long-Distance-Mikroskopie

Die Aufgabe eines Long-Distance-Mikroskops besteht darin, Proben aus größeren Abständen abzubilden. Die maximale Auflösung bei dieser Technik beträgt $1,1 \mu\text{m}$. So ist es möglich, das zu untersuchende Objekt in einem Abstand von 15-38 cm zur Objektivlinse zu positionieren. Dadurch wird die Fokussierung von Objekten möglich, die z.B. durch einen apparativen Aufbau oder eine komplexe Geometrie nicht auf einem herkömmlichen Objektträger präpariert werden können.

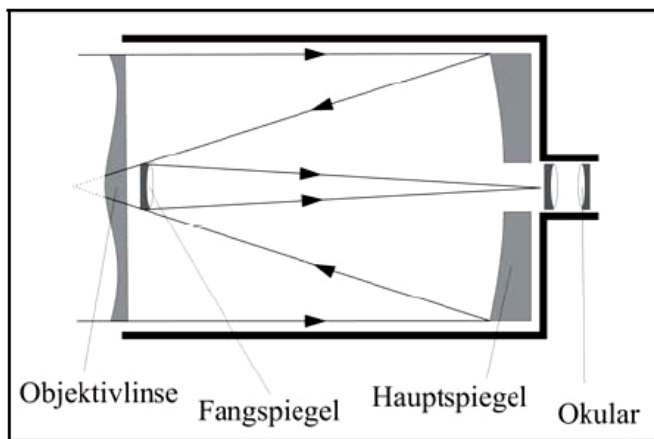


Abbildung 36: Schematische Darstellung des Long-Distance-Mikroskops und Verlauf des Strahlenganges [169].

Abbildung 36 zeigt den schematischen Aufbau des in dieser Arbeit verwendeten Gerätes (s. 2.8.2) und den Verlauf des Strahlenganges des einfallenden Lichts. Es handelt sich dabei um ein Mikroskop mit katadioptrischem Spiegel/Linsen-System vom Typ MAKUTOV CASSEGRAIN. Das optische System besteht aus der Objektivlinse, dem konkav gekrümmten Hauptspiegel und dem konkav geformten Fangspiegel. Die Objektivlinse dient zur Behebung von Abbildungsfehlern, wie sie durch die kurze Bauform des CASSEGRAIN-Systems entstehen. Die große Brennweite des Systems wird durch die Reflexion der Lichtstrahlen über den aluminiumbedampften Haupt- und Fangspiegel erreicht. Die reflektierten Lichtstrahlen treten durch eine im Hauptspiegel zentriert angebrachte Öffnung heraus und erzeugen dort ein reales Zwischenbild, das mit Hilfe eines Okulars oder einer Kamera betrachtet werden kann.

2.1.3 Brewster-Winkel-Mikroskopie

Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie (BAM) ist eine Methode, mit der man Monoschichten mit einer Tiefenschärfe von maximal $d \approx 0,2$ nm darstellen kann. Die laterale Auflösung entspricht der eines Lichtmikroskops ($d \approx 2$ μm). Eng verwandt ist die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie mit der Ellipsometrie [170]. Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie basiert auf dem von BREWSTER entdeckten Effekt, dass zur Einfallsebene parallel polarisiertes Licht, das auf eine Grenzfläche zweier transparenter Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices fällt, bei einem bestimmten Einfallswinkel nicht reflektiert, sondern nur gebrochen wird. Dieser Winkel wird als BREWSTER-Winkel α_B bezeichnet. Er ergibt sich nach der Theorie von FRESNEL aus den Brechungsindices beider Medien n_1 und n_2 :

$$\tan \alpha_B = \frac{n_1}{n_2} \quad (27)$$

Für die Grenzfläche Wasser ($n_2 = 1,33$) / Luft ($n_1 = 1$) ergibt sich bei eingestrahlttem Licht mit einer Wellenlänge von 514 nm ein BREWSTER-Winkel von $53,1^\circ$. Bringt man z.B. einen LANGMUIR-Film auf die Grenzfläche auf, so herrschen keine BREWSTER-Bedingungen mehr, und ein Teil des einfallenden Lichtstrahls wird reflektiert (s. Abbildung 37). Die Intensität des reflektierten Lichts ist wiederum Abhängig von der Änderung des Brechungsindex und dem Durchmesser des Films.

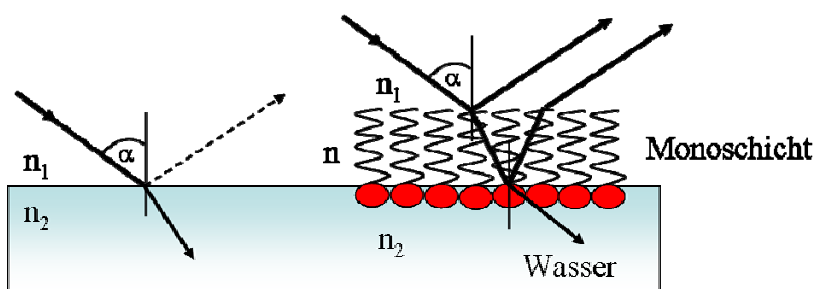


Abbildung 37: Lichtreflektion unter BREWSTER-Bedingungen

Ein BREWSTER-Winkel-Mikroskop besteht aus einem Laser, der in Zusammenhang mit einem Polarisator das p-polarisierte Licht in ausreichender Intensität liefert und einem über feine Motoren justierbaren Mikroskop. An das Mikroskop ist eine CCD-Kamera angeschlossen, deren Bilder mittels Computer digital bearbeitet werden (s. Abbildung 38).

Ein weiteres Bauteil ist der Analysator. Durch Rotation des Analysators können Anisotropien im Film aufgedeckt werden, indem durch das Drehen des Analysators durch den Film hervorgerufene Polarisierungsänderungen sichtbar gemacht werden können. Wird also die Polarisierung des p-polarisierten Lichts durch Bereiche unterschiedlicher Brechungsindizes verändert, so erscheinen diese Bereiche je nach Winkel des Analysators heller oder dunkler.

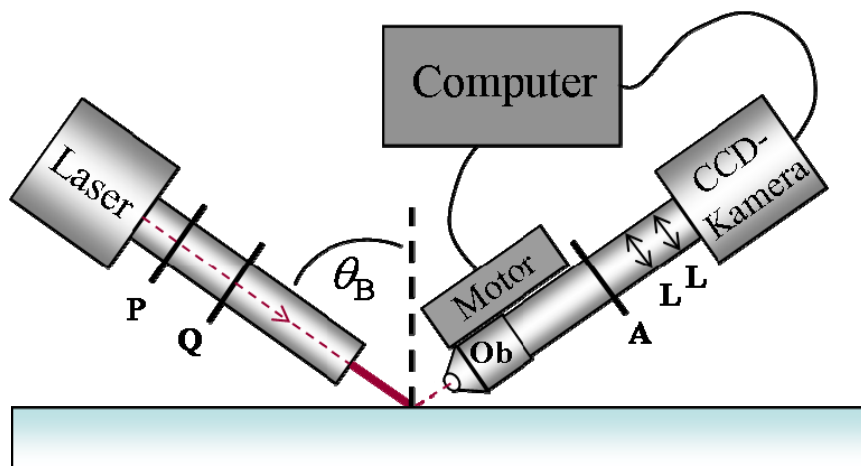


Abbildung 38: Schematischer Aufbau eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops; P = Polarisator, A = Analysator, Q = Quarter-Wave-Platte, Ob = Objektiv, L = Linsen.

Durch eine zuschaltbare Gamma-Korrektur der Kamera wird ein homogen ausgeleuchtetes Aussehen der Bilder ermöglicht, indem extreme Kontrastunterschiede abgeschwächt werden. Die Gamma-Korrektur hat jedoch zur Folge, dass keine Proportionalität zwischen Intensität und Helligkeit besteht, sodass die Bilder nicht mehr quantitativ ausgewertet werden können. Ohne die Gamma-Korrektur sind die Kontrastunterschiede jedoch häufig so hoch, dass eine gleichzeitige Darstellung von Phasengrenze und Film nicht möglich ist.

Da sich mit der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie Moleküllagen mit einer Schichtdicke unter einem Nanometer nachweisen lassen, bietet sie prinzipiell die Möglichkeit die Bildung erster Mikrokristallite nachzuweisen und deren Wachstum zu studieren. In Ansätzen sollte es auch möglich sein, zwischen einem lateralen (entlang der Grenzfläche) und einem transversalen Wachstum (in die Hauptphase) zu unterscheiden, sofern beide Fälle nebeneinander vorliegen. Hierfür ist jedoch zumindest eine semi-quantitative Auswertung der BAM-Mikrographie notwendig, was mit oben beschriebenen Problemen behaftet ist [96, 171].

Wegen der geneigten optischen Achse ist nur ein schmaler Bereich des erhaltenen Bildes fokussiert, es ist aber möglich, den Bereich optimaler Fokussierung mittels eines Software gesteuerten Scanners in definierter Weise zu verschieben und so aus mehreren Einzelbildern ein fokussiertes Abbild des gesamten Bildausschnittes ($560 \mu\text{m} \times 420 \mu\text{m}$) zu erhalten. Dabei ist es jedoch notwendig, dass sich die abzubildenden Strukturen während des Scannvorgangs

(ca. 30 sec) nicht bewegen, was mitunter schwer zu realisieren ist. Insbesondere bei einer nur teilweise bedeckten Oberfläche oder der Verwendung von ungeladenen Tensiden ist es problematisch eine ruhige Oberfläche zu beobachten.

2.1.4 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM, englisch „Scanning Electron Microscopy“ (SEM)) nutzt als bildgebendes Verfahren die Wechselwirkungen einer Probenoberfläche mit einem im Hochvakuum erzeugten Elektronenstrahl. Dieser wird in einem bestimmten Muster über das vergrößert abzubildende Objekt geführt (gerastert). Die mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberflächen und weisen eine hohe Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei ca. 1.000.000:1. Die maximale Auflösung liegt somit um 5 nm.

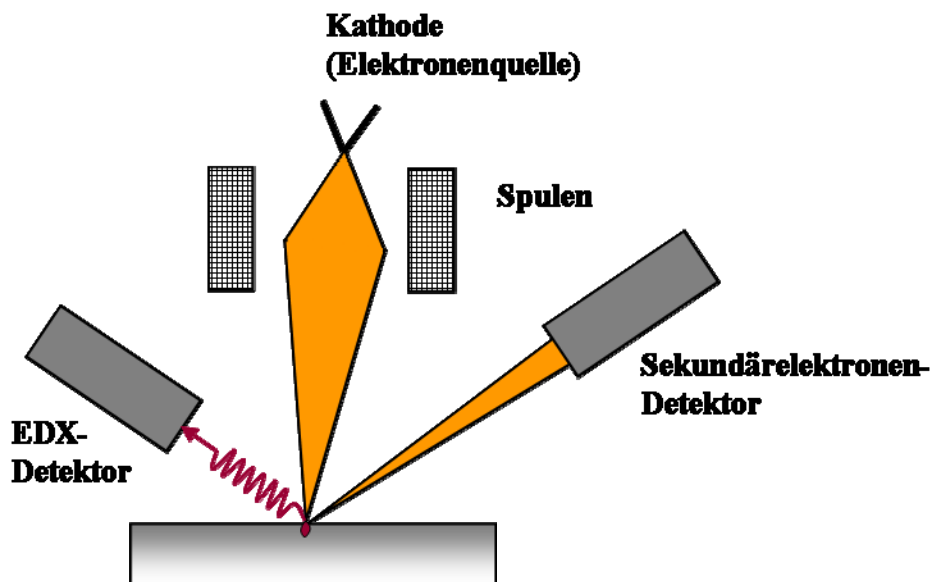


Abbildung 39: Schematische Darstellung eines Raster-Elektronen-Mikroskops mit EDX-Einheit.

Der Elektronenstrahl wird durch eine Elektronenquelle erzeugt, die typischerweise aus einem Wolfram-Draht als Kathode besteht. Für Hochvakuumexperimente wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 10 bis 30 keV erzeugt, für empfindliche Proben oder Messungen mit niedrigem Vakuum werden wesentlich niedrigere Energien genutzt (wenige 100 eV). Der Elektronenstrahl wird durch Kondensatorlinsen fokussiert und mithilfe von Spulen auf die Probe gelenkt. Auf der Probenoberfläche weist der Strahl einen Durchmesser von etwa 0,4 - 5 nm auf.

Wenn der primäre Elektronenstrahl mit der Probe wechselwirkt, wird die Energie des Strahls durch Streuung und Absorption vermindert. Die Wechselwirkung findet innerhalb eines tropfenförmigen Bereichs statt, der 100 nm bis 5 µm von der Probenoberfläche in die Probe hereinreicht. Die Größe des Bereichs hängt von der Energie der Elektronen, den wechselwirkenden chemischen Elementen und der Dichte der Probe ab. Dem Energieaustausch zwischen dem Elektronenstrahl und der Probe folgt die Reflexion von hochenergetischen Elektronen durch elastische Streuung, der Emission von Sekundärelektronen durch inelastische Streuung und der Emission von elektromagnetischer Strahlung.

2.1.4.1 Sekundärelektronenkontrast

Für bildgebende Verfahren werden normalerweise die Sekundärelektronen genutzt. Hier wird die Intensität der Sekundärelektronen als Funktion der gerasterten Fläche mit einem Szintillationszähler aufgenommen und digital in Graustufen-Werte umgewandelt. Da die Sekundärelektronen nur eine recht geringe Energie aufweisen, dringen sie nicht tief in die Probe ein und sind daher gut geeignet um die Probenoberfläche abzubilden. Somit resultiert ein topographisches Bild der Probe. Auch ist die Fläche, auf der die Sekundärelektronen erzeugt werden, sehr klein. Somit wird die Vergrößerung, die mittels der Bildgebung durch den Sekundärelektronenkontrast erzeugt werden kann, vor allem durch die Rasterdichte des Scanprozesses bestimmt. Die besondere Schärfe der durch REM erzeugten Bilder beruht auf verschiedenen kontrastverstärkenden Effekten, wie Kantenkontrast, Aufladungskontrast oder Abschattungskontrast.

2.1.4.2 EDX

Zur Charakterisierung der Elementzusammensetzung kleinster Probenbereiche wird in der REM die energiedispersive RÖNTGENstrahlen-Analyse („Energy Dispersive X-Ray Analysis“, EDX) verwendet. Diese nutzt die charakteristische RÖNTGENstrahlung, die entsteht, wenn ein Elektron des Elektronenstrahls im Atom der Probe ein kernnahes Elektron aus seiner Position schlägt. Diese Lücke wird sofort von einem energiereicheren Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines RÖNTGENquantums frei. Die dadurch entstandene RÖNTGENstrahlung ist charakteristisch für den Übergang und das untersuchte Element. Mittels geeigneter Detektoren auf Halbleiterbasis können die Energien, deren Intensität charakteristisch für die in der Probe enthaltenen Elemente sind, aufgenommen werden und so direkt auf das Element geschlossen werden.

Die örtliche Genauigkeit einer EDX-Messung im Raster-Elektronen-Mikroskop wird durch die Eindringtiefe des Elektronenstrahls in das Material begrenzt. Beim Auftreffen des Strahls

auf das Material wird dieser in der Probe gestreut, so dass die emittierten RÖNTGENstrahlen in einem tropfenförmigen Raumvolumen mit einem Durchmesser von etwa 2 μm entstehen (s.o.).

2.1.4.3 Probenvorbereitung

Vorraussetzung für die Raster-Elektronen-Mikroskopie ist, dass die Proben vakuumstabil sind, da die Messungen im Hochvakuum stattfinden. Eine Ausnahme stellt die ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) dar, bei der nur der Elektronenstrahl im Hochvakuum erzeugt wird, wohingegen sich die Probe lediglich in einem leichten Vakuum befindet.

Ein großes Problem stellen Aufladungseffekte bei der Untersuchung von nicht leitfähigen Proben dar. Ist die Energie der Elektronen zu niedrig, werden nur sehr wenige Sekundärelektronen abgestrahlt und die Probe lädt sich lokal negativ auf. Ist der Primärstrahl zu stark, können sich Teile der Oberfläche positiv aufladen. Um diese Effekte zu vermeiden kann man isolierende Materialien mit einer sehr dünnen Edelmetall- (z.B. Gold, Platin, Palladium, Chrom oder Mischungen dieser Metalle) oder Graphitschicht bedampfen. Diesen Prozess nennt man Sputtern. Dazu wird in einer Argonatmosphäre für wenige Sekunden ein Plasma erzeugt, das als Elektroden einerseits das Metall und andererseits die Probe verwendet. Arbeitet man im Niedrigvakuum (ESEM), ist es häufig nicht nötig zu besputtern, da Aufladungen durch die Atmosphärenreste kompensiert werden können.

Möchte man sehr dünne Proben mittels EDX untersuchen, ist es wichtig, die Proben auf einem Substrat zu präparieren, dessen elementare Zusammensetzung in den erhaltenen Spektren leicht zugeordnet werden kann. Dies liegt daran, dass der tropfenförmige Messbereich die dünnen Proben durchdringt und somit auch das unterliegende Substrat vermessen wird.

2.1.5 Raster-Kraft-Mikroskopie

Das Prinzip der Raster-Kraft-Mikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*, *AFM* oder *Scanning Force Microscopy*, *SFM*) ist in Abbildung 40 gezeigt:

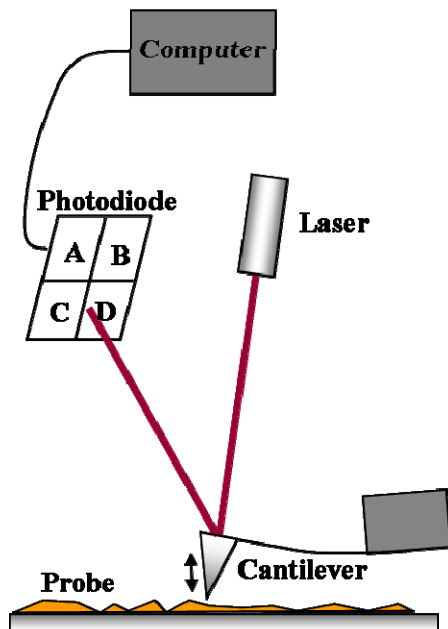


Abbildung 40: Prinzip der Raster-Kraft-Mikroskopie

Eine feine Spitze (Durchmesser etwa 7 nm), die an einer Schwingfeder, dem so genannten Cantilever, angebracht ist, rastert eine Oberfläche ab. Die Auslenkungen des Cantilevers werden über einen Laserstrahl detektiert, der vom Cantilever reflektiert wird und auf eine sogenannte vier-Quadranten-Photodiode trifft. Die Position des Lasers auf den Quadranten der Photodiode wird von der entsprechenden Software in die Auslenkungen des Cantilevers und somit in das Höhenprofil der Probe übersetzt. Da die Spitze selber nicht schwingen darf, besteht sie aus einem sehr harten Material wie z.B. Siliziumnitrit.

Es gibt drei grundlegende Modi, in denen die Raster-Kraft-Mikroskopie betrieben werden kann:

- 1.) Der Contact-Modus, bei dem die Nadel direkt über die Oberfläche gezogen wird. Dadurch kann es zur Zerstörung der Struktur besonders weicher Oberflächen kommen. Die Methode eignet sich somit vor allem für harte Oberflächen.
- 2.) Der Intermittent-Contact-Modus (auch *Tapping-Mode*), bei dem der Cantilever in der Nähe seiner Resonanzfrequenz in Schwingung gebracht wird. Dieses reduziert die Zeit,

mit der der Cantilever effektiv in Kontakt mit der Oberfläche steht. Der Intermittent-Contact-Modus eignet sich somit besonders für weiche Oberflächen. Da bei diesem Modus die in Flüssigkeit störenden Kappilarkräfte wegfallen, ist diese Methode auch besonders gut für Messungen in flüssigen Medien geeignet. Dabei benutzt man einen harten Cantilever, um den Einfluss des Lösungsmittels und gelöster Teilchen auf die Schwingungen des Cantilevers zu minimieren. Als weitere Information beim Intermittent-Contact-Modus erhält man ein Phasenbild, welches die relative Phasenänderung der Anregungsschwingung zur tatsächlichen Schwingung des Cantilivers als Funktion der gerasterten Fläche wiedergibt. Die Phasenänderung ist ein Maß für die Härte des Probenmaterials. Daher enthält das Phasenbild vor allem Informationen zur Identifizierung eines Stoffes neben einem anderen. Das Phasenbild ähnelt weitestgehend dem Höhenprofil, wobei es meistens etwas schärfer erscheint, aber keine Informationen über die tatsächliche Höhe der Probenoberfläche enthält.

- 3.) Der non-Contact-Modus, bei dem sich die Nadel in einem Abstand von einigen nm zur Oberfläche befindet. Hier wechselwirkt die Nadel vor allem über Dispersionskräfte mit der Oberfläche. Es können aber auch wesentlich stärkere Wechselwirkungen wie Coulomb-Kräfte auftreten, die die Nadel wieder zur Oberfläche hinziehen und die Messung stören.

Einschränkend gilt für die Raster-Kraft-Mikroskopie, dass einzelne Partikel breiter und schmale Löcher oder Furchen schmaler und flacher dargestellt werden als sie eigentlich sind. Dies wirkt sich wesentlich stärker auf die lateralen Dimensionen aus als auf die transversalen. Der Grund dafür ist der nicht verschwindende Durchmesser der Cantileverspitze und die Trägheit des Cantilvers. Das Problem ist in Abbildung 41 skizziert. Für die quantitative Auswertung der AFM-Mikrographen stehen verschiedene Rechenoperationen zur Fehlerkorrektur zur Verfügung.

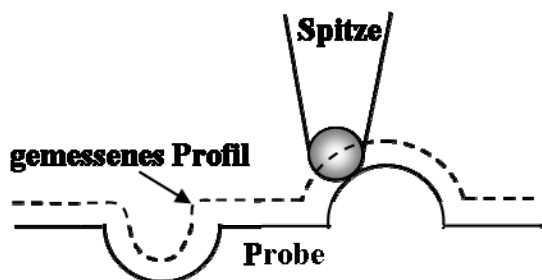


Abbildung 41: Verfälschung des Höhenprofils durch die Cantileverspitze.

2.2 FTIR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist eine schwingungs-spektroskopische Methode. Gemessen wird im Wellenbereich von etwa 800 bis 10^6 nm. Es wird zwischen dem nahen Infrarot (NIR: 12500 bis $4000\text{ cm}^{-1} \approx 0,8\text{ }\mu\text{m}$ bis $2,5\text{ }\mu\text{m}$), dem mittleren oder klassischen Infrarot (MIR: 4000 bis $400\text{ cm}^{-1} \approx 2,5\text{ }\mu\text{m}$ bis $25\text{ }\mu\text{m}$) und dem fernen Infrarot (FIR: 400 bis $10\text{ cm}^{-1} \approx 25\text{ }\mu\text{m}$ bis $1000\text{ }\mu\text{m}$) unterschieden, da durch die Absorption im jeweiligen Bereich unterschiedliche Phänomene zu beobachten sind. Eine Absorption im FIR-Bereich führt überwiegend zur Rotation ganzer Moleküle. Im MIR-Bereich und NIR-Bereich wird die Schwingung von Atomen bzw. Atomgruppen an ihren Molekülbindungen angeregt, wobei im NIR-Bereich die sogenannten Obertöne des MIR-Bereichs detektierbar sind (insbesondere von CH-, OH- und NH-Bindungen).

Die Spektroskopie im mittleren Infrarot (im Allgemeinen vereinfacht als IR-Spektroskopie bezeichnet) ist eine leistungsfähige Technik in der chemischen Analytik organischer Substanzen. Sie ermöglicht direkte Aussagen über das Vorhandensein und ggf. die Konzentration infrarot-aktiver funktioneller Gruppen und lässt somit Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Stoffgemischen zu.

Aus apparativen Gründen wird in IR-Spektren nicht die Absorption sondern die Transmission als Maß für die Durchlässigkeit der Anregungsstrahlung verwendet. Daraus ergibt sich, dass Bereiche geringer Durchlässigkeit, also Wellenlängen, bei denen Absorption stattfindet, durch einen Ausschlag nach unten im Spektrum dargestellt werden. IR-Spektren werden gewöhnlich als Funktion der Wellenzahl ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) aufgetragen, da sich diese in etwa proportional zu den Bandenabständen verhält.

Trifft elektromagnetischen Strahlung auf ein Molekül, so können bestimmte Frequenzbereiche absorbiert werden. Infrarotstrahlung liegt energetisch im Bereich der Schwingungsniveaus von Molekülbindungen, d. h. die Absorption führt zu einer Schwingungsanregung der Bindungen. Es können nur Schwingungen von Molekülen gemessen werden, die ein permanentes Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Schwingungsvorgangs das Dipolmoment ändert. Da die dazu notwendigen Energien bzw. Frequenzen charakteristisch für die jeweiligen Bindungen sind, können somit auch Materialien identifiziert werden. Bei mehratomigen Molekülen kommt es zur Überlagerung

von Grundschrwingungen und somit zu Absorptionsbanden (oder Transmissionsminima), die zusammen ein charakteristisches Infrarot-Spektrum ergeben.

Klassische Infrarot-Spektrometer beruhen auf dem Prinzip des Zweistrahlphotometers. Hier wird monochromatische Strahlung – bei der IR-Spektroskopie normalerweise erzeugt durch einen auf Weißglut gebrachten Festkörper aus Oxiden oder Siliciumcarbid in Kombination mit einem Monochromator aus NaCl, KBr oder NaF – in zwei Strahlengänge aufgeteilt. Der eine Strahl wird durch die Probe geführt, wohingegen der zweite Strahl als Referenz dient und lediglich das umgebende Medium der Probe, z.B. das Lösungsmittel analysiert. Durch den Vergleich der Intensitäten von Vergleichs- und Messstrahl kann so das Rauschen minimiert und ein Spektrum in ausreichender Qualität aufgezeichnet werden.

Einen deutlichen Fortschritt zu der oben beschriebenen Technik stellt die FTIR-Spektroskopie (FOURIER-Transform-IR-Spektroskopie) dar. Ein FTIR-Spektrometer ist schematisch in Abbildung 42 dargestellt. Der wichtigste Unterschied zur klassischen IR-Spektroskopie besteht darin, dass nicht die einzelnen Wellenlängen hintereinander gemessen werden, sondern ein breiter Frequenzbereich gleichzeitig vermessen wird und anschließend digital mittels FOURIER-Transformation in ein herkömmliches Spektrum umgewandelt wird. FTIR-Spektrometer zeichnen sich durch eine wesentlich höhere Genauigkeit und eine viel kürzere Messzeit im Bereich von einer Sekunde und kleiner aus.

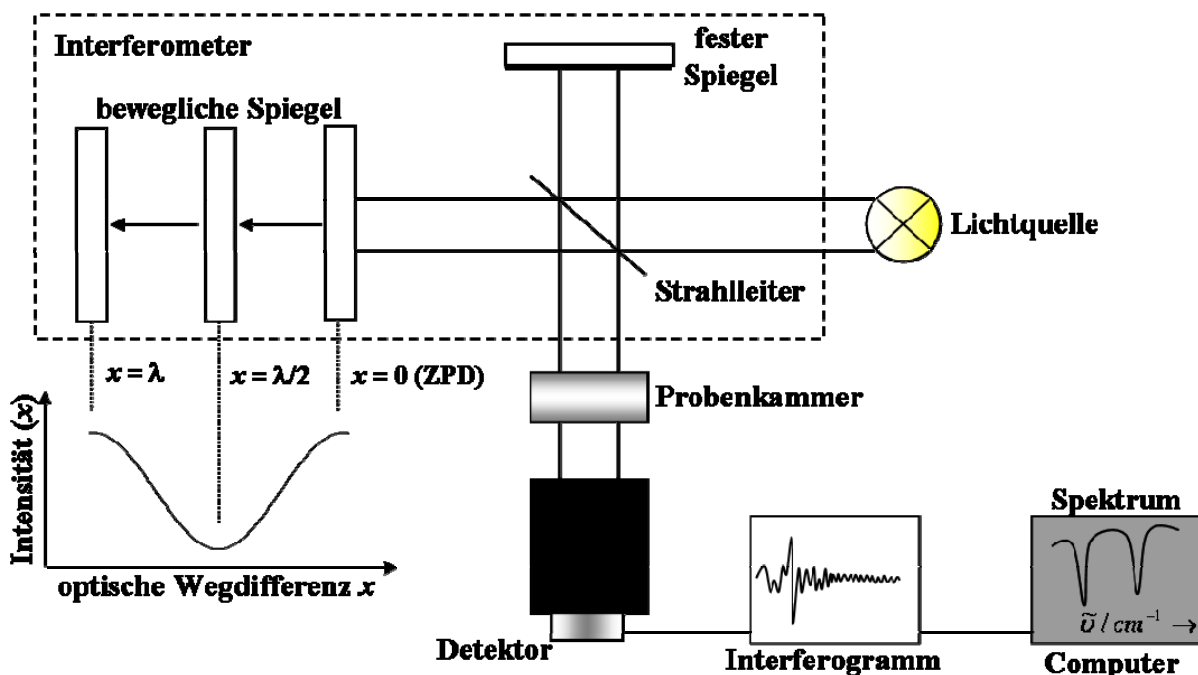


Abbildung 42: Schematischer Aufbau eines FTIR-Spektrometers [172].

FTIR-Spektrometer beruhen auf einem so genannten MICHELSON-Interferometer. Das MICHELSON-Interferometer wird durch ein System von Spiegeln gebildet. Dabei wird der Strahl, der von der Lichtquelle kommt, durch einen Strahlenteiler in zwei Einzelstrahlen aufgespalten. Der erste Strahl trifft auf einen festen und der zweite auf einen beweglichen Spiegel. Danach werden die beiden Strahlen so zusammengeführt, dass sie, abhängig von den im Strahl enthaltenen Frequenzen und vom Spiegelweg, interferieren. So erhält man ein sogenanntes Interferogramm, das die Intensität der interferierenden Strahlung als Funktion der optischen Wegdifferenz darstellt. An der Stelle, an der die optische Wegdifferenz x (s. Abbildung 42) gleich Null (Zero Path Difference, ZPD) ist interferieren die beiden Teilstrahlen konstruktiv und die Intensität ist maximal. Ist die optische Wegdifferenz ungleich Null, so sind die beiden Teilstrahlen außer Phase und interferieren destruktiv unter Verringerung der Intensität. Idealisiert lässt sich das Interferogramm durch die Interferogrammfunktion $F(x)$ beschreiben:

$$F(x) = I(x) - I(\infty) = \int_0^{\infty} A(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) d\tilde{\nu} \quad (28)$$

mit der Intensität $I(x)$ als Funktion der optischen Weglänge x und $A(\tilde{\nu}) = 2I_0(\tilde{\nu})R(\tilde{\nu})T(\tilde{\nu})$ mit der Transmission, T und der Reflexion R .

Nach erfolgter FOURIERtransformation erhält man das Interferogramm mit den spektralen Intensitäten $A(\tilde{\nu})$ als Funktion der Wellenzahl:

$$A(\tilde{\nu}) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos(2\pi\tilde{\nu}x) dx \quad (29)$$

Um zu dem eigentlichen Spektrum zu gelangen, wird ein Interferogramm ohne und eines mit Probe aufgenommen. Beide Interferogramme werden FOURIERtransformiert und durch die Division beider Spektren untereinander wird das eigentliche IR-Spektrum berechnet.

2.3 RÖNTGENDiffraktometrie

RÖNTGENbeugung (international *X-Ray Diffraction*, XRD), oder auch RÖNTGENstreuung, bezeichnet die Beugung von RÖNTGENstrahlung an geordneten Strukturen wie Kristallen. Grundsätzlich zeigt RÖNTGENstrahlung die gleichen Beugungserscheinungen wie Licht und alle anderen elektromagnetischen Wellen. RÖNTGENbeugung ist eine der Standardmethoden zur Strukturaufklärung kondensierter Materie, insbesondere von Kristallen. RÖNTGENbeugung wird in der Materialphysik, der Kristallographie, der Chemie und der Biochemie eingesetzt. Beispielsweise spielten Ergebnisse der RÖNTGENstreuung eine wichtige Rolle bei der Strukturaufklärung der DNA.

Beugung tritt auf, wenn der Abstand der Gitterlinien des Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der auftreffenden Wellen liegt. Die Wellenlänge von RÖNTGENstrahlen liegt in der Größenordnung von 1 pm bis 10 nm, was dem Abstand der Atome in Kristallen entspricht. Daher wirken Kristalle auf RÖNTGENlicht wie ein dreidimensionales Beugungsgitter.

Im elektromagnetischen Feld der einfallenden RÖNTGENstrahlung werden die Elektronen der Atome zu Schwingungen angeregt und strahlen nun selbst RÖNTGENstrahlen gleicher Frequenz in Form kugelförmiger Wellen, sogenannter Sekundärwellen, ab. Die so von den einzelnen Atomen ausgehenden Kugelwellen interferieren miteinander. Je nach Abstand der Atome untereinander ergeben sich für die neu entstehenden Wellen unterschiedliche Gangunterschiede aus denen konstruktive oder destruktive Interferenz resultiert.

Da Kristalle aus dreidimensionalen und periodisch angeordneten Struktureinheiten bestehen, tritt konstruktive Interferenz nur für ganz bestimmte Winkel auf. Diese Winkel lassen sich mittels der unten beschriebenen BRAGG-Gleichung zu dem Abstand bestimmter Netzebenen des Kristalls in Beziehung setzen.

Eine Alternative zur BRAGG-Beschreibung ist die LAUE-Beschreibung. Dort geht man nicht von Streuung an Netzebenen sondern von Streuung an einzelnen mikroskopischen Objekten aus. Beide Beschreibungen sind, obwohl sie von unterschiedlichen Annahmen ausgehen, äquivalent.

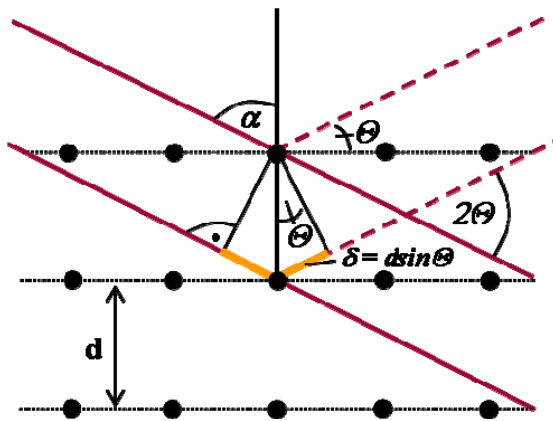


Abbildung 43: Schematische Darstellung der BRAGG-Reflexion [172].

Die BRAGG-Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild:

$$n\lambda = 2d \sin(\Theta) \quad (30)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des monochromatischen RÖNTGENstrahls mit dem man die Probe bestrahlt, d der Abstand der Netzebenen und θ der Winkel unter dem die Strahlung auf die Netzebene auftrifft und n eine ganze Zahl (s. Abbildung 43).

Die Gleichung beschreibt die Bedingungen für eine konstruktive Interferenz. Die rechte Seite der BRAGG-Gleichung beschreibt den Gangunterschied zweier an zwei Netzebenen mit dem Abstand d gebeugter Röntgenstrahlen. Beträgt dieser ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, kommt es zu konstruktiver Interferenz. Die BRAGG-Gleichung ist auch als „Reflexionsbedingung“ bekannt, da makroskopisch der Eindruck entsteht, dass die RÖNTGENstrahlung von dem Kristall unter dem Winkel 2θ reflektiert wird.

Wenn für eine Schar paralleler Netzebenen die BRAGG-Gleichung erfüllt ist, überlagern sich die von den Einzelebenen reflektierten Wellen also so, dass konstruktive Interferenz entsteht. Es gibt für jede Netzebenenschar nur bestimmte Winkel unter denen Reflexion stattfindet.

Die durch konstruktive Interferenz entstandene Strahlung kann von einem Detektor oder einem Fotofilm registriert werden. Der Ablenkungswinkel, der aus konstruktiver Interferenz entstehenden Wellen vom einfallenden Strahl beträgt 2θ . Da die Wellenlänge λ der eingesetzten RÖNTGENstrahlung bekannt ist, lässt sich so der Abstand d_{hkl} der Netzebenen berechnen, wobei (hkl) die MILLERSchen Indizes sind, die die Lage einer Schar paralleler Netzebenen im reziproken Gitter angeben.

Ist das Kristallsystem bekannt, kann man aus d_{hkl} die Gitterkonstanten der kristallografischen Elementarzelle ableiten. Im kubischen Kristallsystem gilt beispielsweise:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (31)$$

Hat man d errechnet, so lässt sich durch das Zuordnen der Reflexe zu den einzelnen Netzebenen die Gitterkonstante a der Elementarzelle berechnen.

Wie bereits erwähnt, kommt es aufgrund der unterschiedlichen Netzebenenabstände zu miteinander interferierenden RÖNTGENstrahlen. Beim Eintritt in den Kristall sind die einzelnen RÖNTGENstrahlen in Phase. Aufgrund der Beugung kommt es zu Interferenz durch die Verschiebung der einzelnen Phasen untereinander, und somit zu Phasenbeziehungen. Die BRAGG-Gleichung zeigt die Bedingung für eine konstruktive Interferenz. Die Phasenbeziehung ist damit eine Verschiebung der Phasen zweier Wellen um genau einen ganzzahligen Wert. Destruktive Interferenz resultiert, wenn die Verschiebung der Phasen gerade halbzahlige Differenzen der Wellenlängen darstellt. Diese beiden Phasenbeziehungen lassen sich aus den erscheinenden Reflexen bzw. systematischen Auslöschungen erschließen. Da jedoch keine geeigneten Linsen für RÖNTGENstrahlung existieren, kann man nur die Intensität der Strahlung messen. Konstruktive bzw. destruktive Interferenz kann man aus erscheinenden Reflexen bzw. systematischen Auslöschungen erschließen. Alle anderen Phasenbeziehungen, die die eigentlichen Informationen für die Verteilung der Elektronendichte im Kristall tragen, gehen jedoch verloren. Daraus ergibt sich das sogenannte Phasenproblem der RÖNTGENstrukturanalyse. Da in dieser Arbeit jedoch nur Pulverdiffraktometrie zur Identifikation der kristallinen Komponenten in Stoffgemischen betrieben wurde, soll auf die Lösung des Phasenproblems nicht weiter eingegangen werden.

2.3.1 Pulverdiffraktometrie

Die Pulverdiffraktometrie ist ein Verfahren der RÖNTGENstrukturanalyse, bei dem ein feinkörniges Pulver vermessen wird. Die Daten aus der Pulverdiffraktometrie werden normalerweise in einem Diffraktogramm dargestellt, welches die Streu-Intensität als Funktion des Streuwinkels 2θ oder als Funktion des Wellenvektorübertrags (engl. scattering vector) q wiedergibt. Letztere Darstellung hat den Vorteil, dass das Diffraktogramm nicht mehr von der Wellenlänge der RÖNTGENstrahlung abhängt.

Im Gegensatz zu einem kristallinen Muster, welches aus einer Serie von scharfen Peaks besteht, produzieren amorphe Materialien ein breitbandiges Hintergrundsignal.

Die qualitative Auswertung der Diffraktogramme erfolgt durch Zuordnung der RÖNTGENreflexe zu bekannten Stoffen. Es wird ein Vergleich des Diffraktogramms mit einer Datenbank durchgeführt. Das PDF-2 (Powder Diffraction File Sets 1-49, 1999) ist die umfangreichste und vollständigste Sammlung von Röntgenbeugungs-Mustern. Es enthält etwa 70.000 experimentell erstellte Beugungsmuster, die seit 1941 durch das ICDD (International Centre for Diffraction Data) gesammelt wurden und etwa 42.000 berechnete Diffraktogramme aus der ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, FIZ Karlsruhe).

Pulverdiffraktogramme werden meistens mit einem 2-Kreis- oder 4-Kreis-Diffraktometer vermessen. In dieser Arbeit wurde ein Diffraktometer mit BRAGG-BRENTANO-Optik verwendet (s. Abbildung 44).

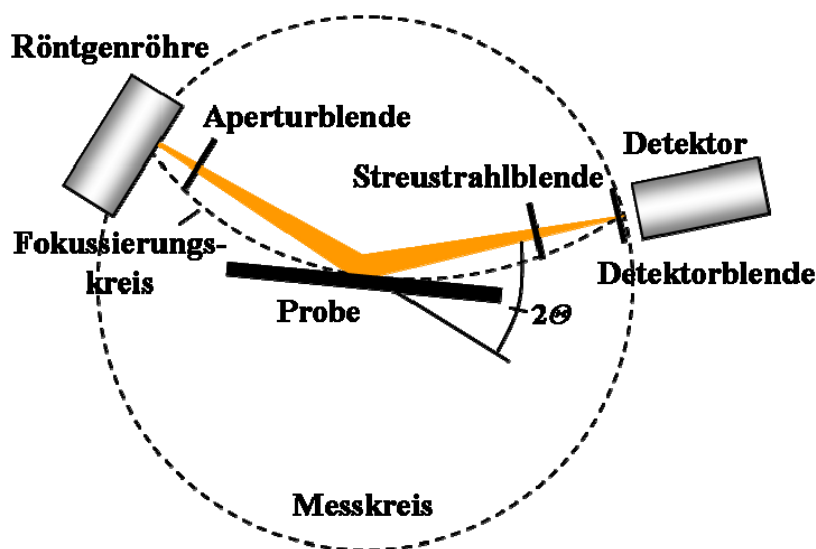


Abbildung 44: Schematischer Aufbau eines BRAGG-BRENTANO-Diffraktometers.

Bei der BRAGG-BRENTANO-Geometrie wird ein divergierender Röntgenstrahl in einem definierten Winkelbereich an einer ebenen Probe gebeugt, wobei die Intensität des reflektierten Strahlenbündels mit einem photoelektrischen Sensor (Szintillationszähler) gemessen wird. Die Probe ist auf einem Goniometer angebracht, welches selber rotiert wird. Auf diese Weise können RÖNTGENreflexe in allen Raurichtungen erfasst werden.

2.4 Rheologische Methoden

Auf die notwendige Theorie, die zum Verständnis der rheologischen Methoden erforderlich ist, wurde schon in Kapitel 1.10 eingegangen. Es existieren eine Vielzahl von rheologischen Messanordnungen [91]. Zunächst unterscheidet man zwischen dehn- und scherrheologischen Methoden.

Der einfachste Fall einer scherrheologischen Messung ist die Scherung der Probe zwischen zwei parallelen Platten, wobei eine der beiden Platte ausgelenkt wird. Je nach Aufbau des Rheometers wird entweder das Drehmoment, welches auf die zweite Platte wirkt, oder die Kraft, die benötigt wird, um die erste Platte auszulenken, gemessen. Die Platte-Platte- (oder auch die Kegel-Platte-) Messanordnung ist allerdings nur für hochviskose Proben geeignet. Eine mögliche Messanordnung für niederviskose Substanzen ist die COUETTE-Geometrie. Dabei handelt es sich um ein System aus einem Kegel, der centrosymmetrisch in einem Becher angebracht ist. Die Probe wird in dem Zwischenraum zwischen Becher und Kegel geschert. Das Prinzip der COUETTE-Geometrie kann so abgeändert werden, dass dünne Filme an Grenzflächen vermessen werden können, wie unten beschrieben wird.

Zu den dehnrheologischen Messanordnungen gehört die Methode des hängenden Tropfens (s. 2.4.3). Weitere dehnrheologische Methoden, welche in dieser Arbeit aber keine Verwendung finden, sind die Spinning-Drop-Methode, oder uniaxiale Dehnrheometer für Elastizitätsmessungen an Polymeren.

2.4.1 Zweidimensionales COUETTE-Scherrheometer

Üblicherweise werden Scherversuche mit Rheometern durchgeführt, deren Messsystem rotationssymmetrisch angeordnet ist. Wie schon erwähnt kommen deformations- und schubspannungsgesteuerte Geräte zum Einsatz. An beiden Typen können zur Vermessung dreidimensionaler Proben das Platte/Platte-, Kegel/Platte-, Doppelspalt- sowie das koaxiale Zylinder-Messsystem fixiert werden.

Für zweidimensionale Messungen an der Grenzfläche zwischen zwei fluiden Phasen sind die zuvor erwähnten Messsysteme ungeeignet. Zweidimensionale Messsysteme werden in der Literatur als „Disk Surface Viscometer“, „Knife Edge Viscometer“ und „Biconical Disc Interfacial Rheometer“ bezeichnet [173, 174].

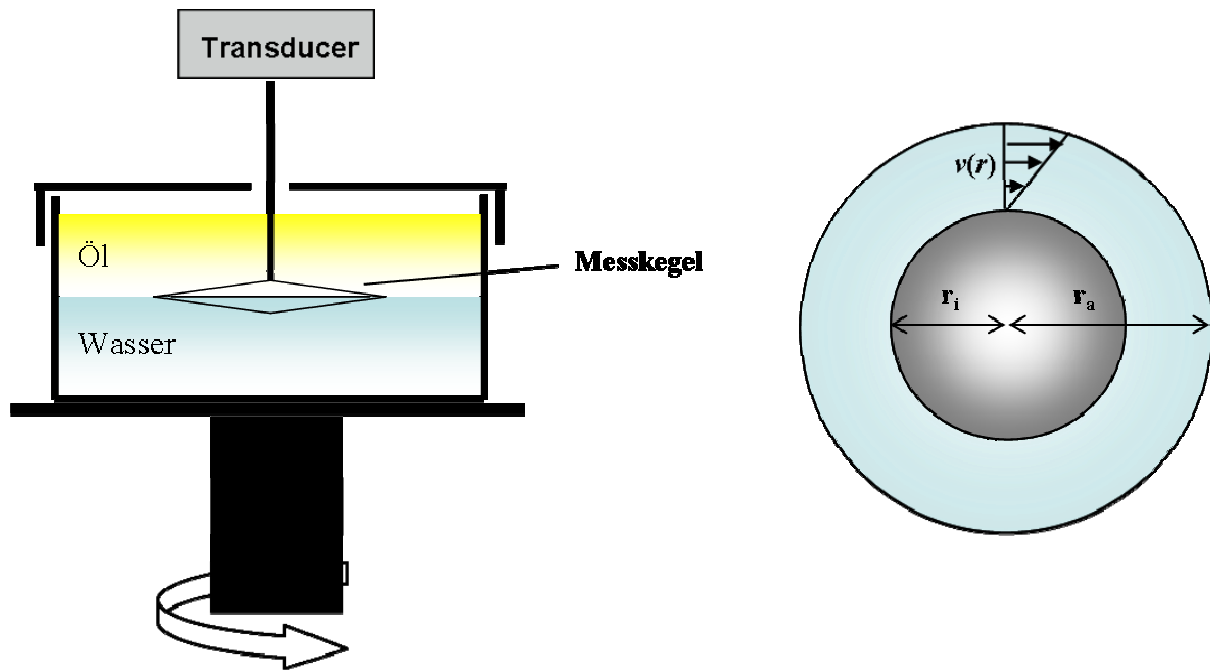


Abbildung 45: Schematische Darstellung einer 2-d-COUETTE Messanordnung (links) und der Obenansicht mit Geschwindigkeitsprofil (rechts).

Die speziell konstruierten zweidimensionalen Messsysteme ähneln den coaxialen Zylindermesssystemen (COUETTE-Geometrie) für dreidimensionale Untersuchungen. In Abbildung 45 wird das zweidimensionale Messsystem schematisch dargestellt. Es besteht aus einem Messbecher, an dem die Auslenkung erfolgen kann und einem bikonischen Messstempel, der mit dem Kraftaufnehmer (Transducer) verbunden ist. Der Messstempel wird so auf die Flüssigkeitsoberfläche bzw. an die Wasser/Öl Grenzfläche gesetzt, dass kein Meniskus entsteht. Voraussetzung für zweidimensionale COUETTE-Experimente ist, dass die Viskositäten der Bulkphasen gegenüber der Viskositäten der Filme an der Grenzfläche vernachlässigbar klein sind. Wichtig ist auch, dass nicht die Grenzfläche als solche vermessen werden kann, sondern nur dünne Filme, die sich an der Grenzfläche befinden. Es muss eine scharfe Abgrenzung der Filme von der Subphase bestehen, d.h. die Filme dürfen nicht durch eine diffuse Schicht mit der Subphase wechselwirken, da sie sonst nicht mehr von den umliegenden Medien unterschieden werden können. Die Empfindlichkeit der Methode wird durch die Empfindlichkeit des Transducers begrenzt. Gut messbare Systeme mit der hier beschriebenen Messanordnung sind hauptsächlich permanent vernetzte Polymerfilme. Für Tensidfilme oder ähnliche Systeme ist der Messaufbau jedoch zu unempfindlich (s. Torsionspendel).

Die bei dem zweidimensionalen COUETTE-Experiment auftretenden zweidimensionalen rheologischen Größen wie z.B. die zweidimensionale Scherviskosität, hängen nur von dem Drehmoment M , der Winkelgeschwindigkeit ω des äußeren und des inneren Zylinders, sowie von deren Radien ab. Die zweidimensionalen Schermoduln werden mit μ' [mN/m] und μ'' [mNs/m] bezeichnet.

Theoretisch leitet sich das zweidimensionale COUETTE-System vom dreidimensionalen Fall ab. Im dreidimensionalen Fall gilt für die Schubspannung τ näherungsweise:

$$\tau(r_i, L, M) = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot L \cdot r_i^2} \quad (32)$$

mit der Länge des Zylinders L .

Und für die Scherrate $\dot{\gamma}$:

$$\dot{\gamma}(r_i, r_a, \omega) = 2 \cdot \frac{r_a^2}{r_a^2 - r_i^2} \cdot \omega \quad (33)$$

Für ein zweidimensionales Messsystem gilt dann analog:

$$\tau_{2d}(r_i, M) = \frac{M}{2 \cdot \pi \cdot r_i^2} \quad (34)$$

Für die Messtechnik hat diese Betrachtung zur Folge, dass man mit den Einstellungen für eine standardmäßige 3d-COUETTE-Messung auch 2d-COUETTE-Systeme vermessen kann. Es muss lediglich darauf geachtet werden, dass die Länge des Zylinders $L = 1$ m gesetzt wird, sodass sich diese Größe aus der Gleichung herauskürzt.

2.4.2 Torsionspendel

Eine weitere Messanordnung für die Erfassung grenzflächenscherrheometrischer Daten ist das Torsionspendel [175-177] (auch engl. *Interfacial Shear Rheometer*, ISR genannt). Das Torsionspendel ermöglicht die Messung von sehr niedrigen Oberflächenviskositäten (bis zu etwa $1 \mu\text{Ns/m}$). Die Methode basiert auf der Dämpfung der Torsionsschwingung eines Messkegels durch die Grenzfläche. Abbildung 46 zeigt den schematischen Aufbau eines Torsionspendels:

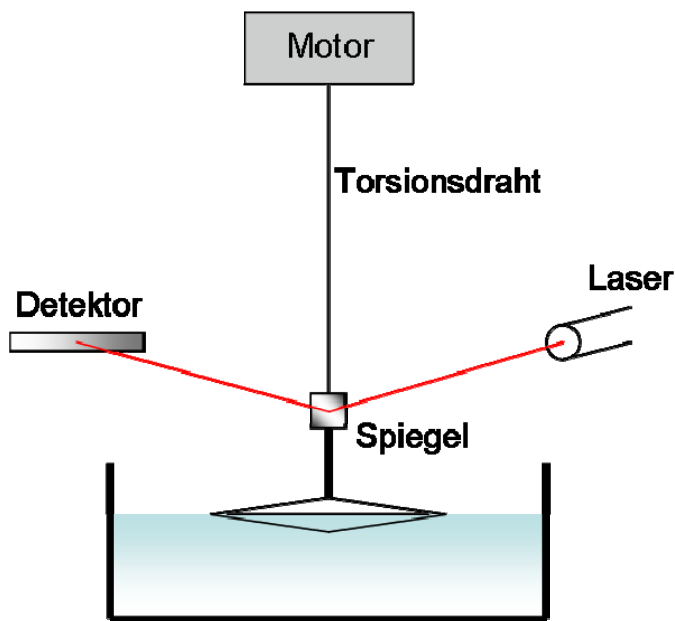


Abbildung 46: Schematischer Aufbau eines Torsionspendels.

Wie bei der zweidimensionalen COUETTE-Methode wird eine bikonische Messgeometrie auf der Grenzfläche positioniert. Die Messgeometrie ist über einen dünnen Draht (Durchmesser = $0,1 \text{ mm}$) mit einem Schrittmotor verbunden. Zu Beginn einer Messung lenkt der Motor das Pendel einmalig um etwa 1° aus und die resultierende Schwingung des Bikonus wird über einen Laser, der von einem Spiegel an der Messgeometrie auf einen Photodetektor gelenkt wird, registriert. Es dauert je nach Viskosität des Films etwa 10 min bis sich das Pendel soweit beruhigt hat, dass eine weitere Messung durchgeführt werden kann. Somit können mit dem Torsionspendel nur Experimente auf einer relativ langen Zeitskala durchgeführt werden.

Ist die Viskosität der Grenzfläche hinreichend gering, so ergibt sich eine gedämpfte Schwingung (Abbildung 47):

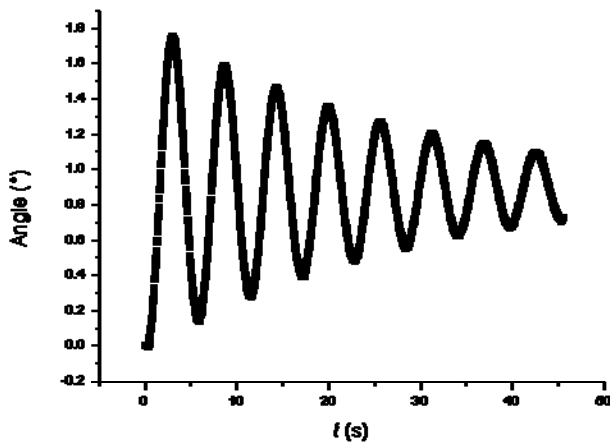


Abbildung 47: Gedämpfte Schwingung aus einem Torsionspendel-Experiment.

Die gedämpfte Schwingung kann theoretisch mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$y(t) = y_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{a}\right) \cdot \sin(\omega \cdot (t - t_0)) + c \quad (35)$$

mit der Amplitude der Schwingung y_0 ; der Abklingzeit a ; der Schwingungsfrequenz ω ; der Phasenverschiebung t_0 ; und dem Offsetwert c .

Unter der Annahme, dass $\alpha = a^{-1}$, $\omega = \beta$ und φ die Phasenverschiebung beschreibt, erhält man Gleichung 36:

$$y(t) = y_0 \cdot \exp(-\alpha t) \cdot \sin(\beta t - \varphi) + c \quad (36)$$

Durch anfitzen von Gleichung 36 an die Messkurve erhält man die Parameter α und β . Aus α und β berechnen sich die zweidimensionale Scherviskosität η_s und Scherelastizität G_s :

$$\alpha = \frac{F_r + \frac{\eta_s}{H_s}}{2 \cdot I_r}, \quad \beta = \sqrt{\frac{E_r + \frac{G_s}{H_s}}{I_r} - \alpha^2} \quad (37)$$

Die Konstanten H_s , I_r , E_r und F_r ergeben sich entweder aus der Messgeometrie (H_s) oder können durch Kalibrierungsmessungen bestimmt werden.

Ist die Viskosität, vor allem aber die Elastizität des Oberflächenfilms zu hoch, ergibt sich eine Kriechkurve (Abbildung 48).

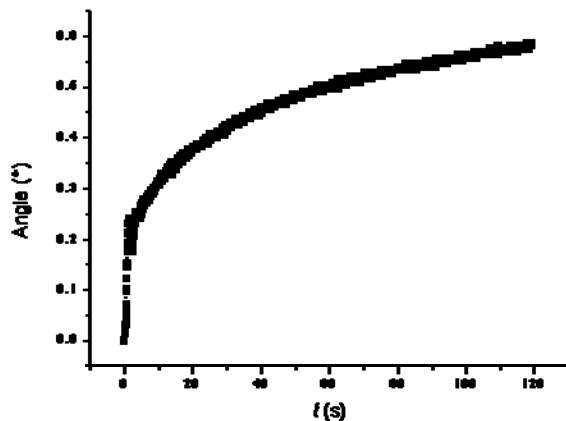


Abbildung 48: Kriechkurve aus einem Torsionspendel-Experiment.

Für die Kriechkurve ergibt sich folgende Gleichung:

$$y(t) = y_0 \cdot \exp(-\gamma t) + c \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{E_r + \frac{G_s}{H_s}}{F_r + \frac{\eta_s}{H_s}} \quad (38)$$

In dem Kriechfall können η_s und G_s nur noch gemeinsam bestimmt werden. Für die Oberflächenscherviskosität ergibt sich so z.B.:

$$\eta_s = H_s \left(\frac{E_r + \frac{G_s}{H_s}}{\gamma} - F_r \right); \quad (39)$$

η_s ließe sich dann also nur noch bestimmen, wenn $G_s = 0$ ist, wovon im Kriechfall aber keineswegs ausgegangen werden kann.

Aus dieser Betrachtung ergibt sich auch, dass der Messbereich für Torsionspendelmessungen sehr eng begrenzt ist. Am besten geeignet sind Tensidfilme wie LANGMUIR-Filme oder GIBBS-Adsorptionsschichten. Analog zum zweidimensionalen COUETTE-System darf die Volumenphase so gut wie gar nicht mit der Messgeometrie oder dem Film wechselwirken.

2.4.3 Pendant Drop

Die Pendant-Drop-Methode (Pendant Drop = hängender Tropfen) ist ein leistungsstarkes Verfahren zur Messung der Grenzflächenspannung zwischen zwei Flüssigkeiten bzw. einer Flüssigkeit und einem Gas. Das Prinzip beruht auf der Deformation eines Tropfens im Schwerfeld der Erde. Da die Deformation des Tropfens eine Funktion der Grenzflächenspannung zwischen dem Tropfen und dem ihn umgebenden Medium ist, kann über die graphische Analyse der Tropfenkontur die Grenzflächenspannung errechnet werden. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\Delta\rho g z_0 = \sigma \left(\frac{1}{r_{B,2}} + \frac{1}{r_{B,1}} + \frac{1}{r_A} \right) \quad (40)$$

mit dem Radius am Punkt B(x,z) $r_{B,1}$ und dem gegenüberliegenden Punkt $r_{B,2}$; dem Radius am Punkt A(0,0) r_A ; dem Dichteunterschied zwischen Tropfen und Subphase $\Delta\rho$; der Gravitationskonstante, g; und der Grenzflächenspannung σ . Die Größen ergeben sich nach einiger geometrischer Betrachtung aus der Tropfengeometrie, wie in Abbildung 49 verdeutlicht wird:

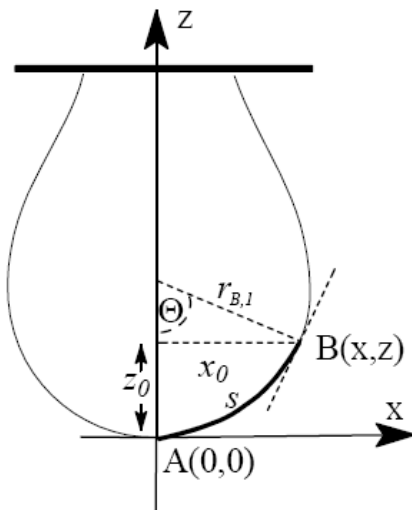


Abbildung 49: Tropfenkontur [94].

Durch das computergesteuerte Anfitten der Tropfenform erhält man die zur Auswertung von Gleichung 40 benötigten geometrischen Variablen.

Aus dem Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung σ und der GIBBS-Elastizität E (Gleichung 41) ergibt sich die Möglichkeit die Methode des hängenden Tropfens für dehnreologische Experimente zu nutzen.

$$d\sigma = E \frac{dA}{A} = E d \ln A \quad (41)$$

Hierfür wird die Oberfläche des Tropfens und somit das Volumen des Tropfens oszillierend vergrößert und verkleinert. Die mit der Oszillation verbundene sinusförmige Änderung der Tropfenoberfläche $A(t)$ führt zu einem ebenfalls sinusförmigen Verlauf der Oberflächenspannung $\sigma(t)$. Die Amplitude der Oberflächenspannung ist dabei proportional zur Grenzflächenelastizität.

$$A(t) = A_0 \sin(\omega t) \quad (42)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (43)$$

mit der Oberflächenamplitude A_0 ; der Oberflächenspannungsamplitude σ_0 ; der Frequenz ω und der Phasenverschiebung δ .

Analog zur Scherrheologie zeigt die Oberfläche rein elastisches Verhalten, wenn die Kurven von Tropfenoberfläche und Oberflächenspannung keine Phasenverschiebung aufweisen. Substanzen, deren Oberfläche sich rein viskos verhält, zeigen einen Phasenverschiebungswinkel von $-\pi/2$.

Die Berechnung der Oberflächenelastizität E nach Gibbs (Gleichung 49) gilt nur für Flüssigkeitsoberflächen mit ausschließlich elastischen Eigenschaften. Weist die Flüssigkeitsoberfläche neben elastischen auch viskose Anteile auf, so muss der komplexe Oberflächendilatationsmodul E^* zur Charakterisierung herangezogen werden. Diese Größe setzt sich, wie bei den Scherversuchen, aus Speichermodul E' und Verlustmodul E'' zusammen.

$$E^* = E' + iE'' = E' + i\omega\eta \quad (44)$$

2.5 Filmcharakterisierung

2.5.1 Π -A-Isothermen

Wie schon in Kapitel 1.7.1 beschrieben, ist eine der wichtigsten Größen zur Charakterisierung von schwerlöslichen Monofilmen der Oberflächendruck Π , welcher als Funktion der Fläche eines LANGMUIR-Troges, bzw. des Raumbedarfs eines Moleküls gemessen wird.

Die zu untersuchende Substanz wird auf der Subphase gespreitet. Die Belegung der Wasseroberfläche mit amphiphilen Molekülen führt zur Bildung eines Oberflächendrucks Π , welcher mit einer WILHELMY-Platte gemessen wird. Diese ist eine elektronische Feinwaage, die mit einer entsprechenden Software auf relative Änderungen der Oberflächenspannung, bzw. des Oberflächendrucks kalibriert ist. Absolutwerte des Oberflächendrucks ergeben sich erst, wenn der Nullpunkt durch die filmfreie Oberfläche definiert wird.

Wenn für die Spreitung ein Lösungsmittel als Hilfsmittel verwendet wird, muss gewartet werden, bis dieses verdampft ist (mind. 10 min im Fall von Chloroform). Die Menge der Substanz sollte so gewählt werden, dass die Moleküle nach dem Spreiten keine oder nur sehr geringe Wechselwirkung untereinander erfahren. In diesem Fall liegt der gas-analoge Zustand vor und der Oberflächendruck beträgt annähernd 0 mN/m. Nun wird die gespreitete Substanz durch die Bewegung der Schubbarriere komprimiert. Da sich, wie in Kapitel 1.7 erwähnt, schwerlösliche Monofilme nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, müssen verschiedene Maßnahmen ergriffen werden, um die Reproduzierbarkeit der Isothermen zu gewährleisten. Die Menge und die Konzentration der Substanz im Spreitungshilfsmittel sollten konstant sein, vor allem, wenn es nicht möglich ist, zunächst einen gas-analogen Film zu erzeugen. Weiterhin sollte die Komprimierung möglichst langsam von statten gehen, damit der Film gleichmäßig komprimiert werden kann und es nicht zu Ungleichgewichtserscheinungen kommt.

2.5.2 Oberflächenpotential

Eine weitere Methode zur Untersuchung von LANGMUIR-Filmen ist die Messung des Oberflächenpotentials. Amphiphile Moleküle weisen aufgrund ihrer besonderen Struktur und ihren vorhandenen Ladungen zwangsläufig ein permanentes Dipolmoment auf. Die relative Potentialänderung bezogen auf die filmfreie Wasseroberfläche wird als Oberflächenpotential ΔV bezeichnet. Es lässt sich durch die HELMHOLTZ-Gleichung beschreiben.

$$\Delta V = \frac{n\bar{\mu}}{\varepsilon_0\varepsilon_M} \quad (45)$$

mit der Moleküldichte n ; der Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül $\bar{\mu}$; der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ε_0 und der lokalen Dielektrizitätskonstante ε_M .

Da eine direkte Messung von ε_M und $\bar{\mu}$ nicht möglich ist, wird das effektive Dipolmoment μ definiert:

$$\mu = \frac{\bar{\mu}}{\varepsilon_M} \quad (46)$$

Setzt man das effektive Dipolmoment in die HELMHOLTZ-Gleichung ein, vereinfacht sich dieses zu:

$$\Delta V = \frac{n\mu}{\varepsilon_0} = \frac{\mu}{\varepsilon_0 A} \quad (47)$$

mit der molekularen Fläche $A = 1/n$.

Neben der Anzahl an Molekülen pro Fläche und dem Dipolmoment der Moleküle, ist das Oberflächenpotential von weiteren Faktoren abhängig, wie der Orientierung der Dipolmomente, der Hydratisierung der Tensid-Kopfgruppen, der Ionenkonzentration in der Subphase und dem pH-Wert

Das Oberflächenpotential kann mit der Schwingkondensatormethode gemessen werden. Die Messanordnung besteht aus einer Metallplatte (Gegenelektrode) die sich unterhalb der

Oberfläche befindet und einer Elektrode, welche aus einer schwingenden Platinplatte besteht, die sich etwa 2 mm oberhalb der Oberfläche befindet (s. Abbildung 50).

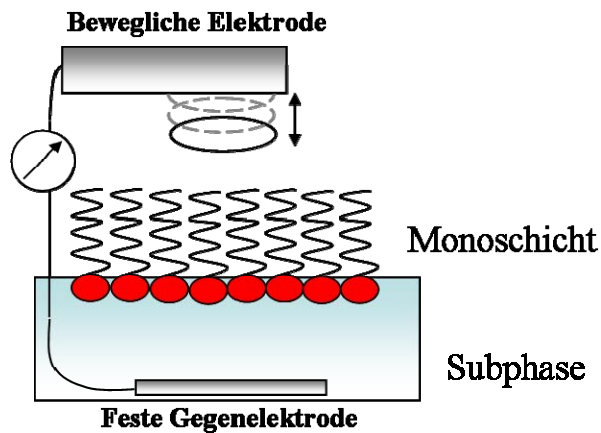


Abbildung 50: Schematischer Aufbau einer Oberflächenpotentialsonde mit Schwingplattenkondensator.

Zusammen bilden Metallplatte und Sonde einen Kondensator. Durch die Schwingung der Elektrode im elektrischen Feld der Grenzfläche wird im Kondensator ein Strom induziert. Da die Kapazitätsänderung eines Mediums (hier: die Oberfläche) proportional zur mittleren Polarisierbarkeit und somit zum Dipolmoment des Mediums ist, ist die gemessene Spannung ein Maß für das Oberflächenpotential. Diese wird durch eine Regelelektronik vorzeicheninvertiert als Gegenspannung auf die unbewegliche Kondensatorplatte in der Subphase geleitet, wodurch der Raum zwischen den Kondensatorplatten feldlos bleibt. Diese notwendige Gegenspannung ist das eigentliche Messsignal. Die feldfreie Messung ermöglicht eine nicht-invasive Messung und bewirkt, dass der Abstand der Elektroden innerhalb einiger Millimeter vernachlässigt werden kann.

Eine Absolutmessung des Oberflächenpotentials ist aufgrund der vielen Faktoren, die das Potential und auch das Dielektrikum zwischen den Kondensatorplatten beeinflussen, nur schwierig möglich. Daher wird als Bezugspunkt des Oberflächenpotentials die filmfreie Oberfläche genommen, für die das Oberflächenpotential als Null definiert wird.

2.5.3 LANGMUIR-BLODGETT-Technik

Die LANGMUIR-BLODGETT-Technik ist ein einfaches Verfahren um schwerlösliche Monofilme von der Oberfläche eines LANGMUIR-Trogs auf einen festen Träger, genannt Substrat, zu transferieren. Der entsprechende Aufbau besteht aus einer Art Kran, genannt Dipper, an dem das gewünschte Trägermaterial über eine Klemme befestigt ist. Mithilfe eines sehr langsam laufenden Motors (etwa 1 mm/min), kann das Trägermaterial langsam in die wässrige Phase hinein oder aus der wässrigen Phase hinaus gezogen werden (s. Abbildung 51).

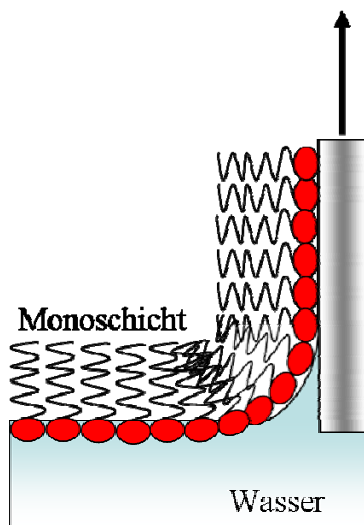


Abbildung 51: Langmuir-Blodgett-Technik.

Möchte man eine Fettsäure-Monoschicht auf einen hydrophoben Träger wie Graphit aufbringen, taucht man das Graphit-Substrat in das Wasser hinein, sodass die hydrophoben Ketten mit der Graphit-Oberfläche in Kontakt kommen. Sollen die hydrophilen Kopfgruppen auf das Substrat gerichtet sein, benötigt man ein Substrat mit einer hydrophilen Oberfläche. Das Substrat muss dann vor dem Auftragen und Komprimieren des Films in der Subphase positioniert werden. Nach abgeschlossener Komprimierung des Films wird der Träger dann durch die Oberfläche hindurch gezogen. Möglich ist auch das Aufbringen von Multischichten durch wiederholtes eintauchen und herausziehen des Substrats. Durch die Einstellung des Winkels, mit dem das Substrat die Oberfläche durchschreitet, können oft Verbesserungen bei der Filmübertragung erzielt werden. Es gibt eine große Auswahl an Trägermaterialien wie z.B. Glimmer, Graphit, Silizium oder Quarzglas, welche je nach Beschaffenheit der Filme und der sich anschließenden Messmethoden Vor- und Nachteile mit sich bringen können.

Eine Methode um die Hydrophobizität von siliziumhaltigen Substraten (Siliziumwaver, Quarzglas) einzustellen, ist die so genannte Silanisierung. Hier wird das Substrat einige Zeit dem Dampf von Dimethyldichlorsilan oder einer ähnlichen Substanz ausgesetzt. Die Moleküle des Dimethyldichlorsilans bilden einen Film auf der Substratoberfläche und erhöhen ihre Hydrophobizität durch die Methylgruppen des Silans, welche von der Substratoberfläche weg weisen.

Ist die Schicht, die übertragen werden soll, hinreichend stabil, reicht es oft aus, das Substrat mit einer Pinzette durch die Grenzfläche zu ziehen und so die Schicht auf das Substrat zu übertragen. Dies ist gerade dann von Bedeutung, wenn der Übertragungsvorgang schnell stattfinden muss. Z.B. kann man bei der Übertragung eines Films an einer Öl/Wasser-Grenzfläche nicht sicher sein, wie sich der Film bei einem längeren Aufenthalt in der Öl-Phase verhält.

Weiterhin muss die Artefaktbildung auf der Substratoberfläche durch Tropfenbildung und dem Eintrocknen von Subphasenrückständen berücksichtigt werden. Auch ist es möglich, dass sich die aufgetragenen Filme beim Anlagern auf der Substratoberfläche oder beim Eintrocknen umlagern können. Somit kann nicht immer direkt von dem Film auf dem Substrat auf den Oberflächenfilm *in situ* geschlossen werden. Das Erkennen von Artefakten, vor allem in Verbindung mit mikroskopischen Methoden erfordert ein gutes Augenmass und Erfahrung seitens des Experimentators, sowie eine ausreichende Anzahl an Kontrollexperimenten.

2.6 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung ist eine Methode, die hauptsächlich zur Partikelgrößenbestimmung von kolloidalen Partikeln in Lösung eingesetzt wird. Da eine erschöpfende theoretische Beschreibung an dieser Stelle den Rahmen sprengen würde, sei auch hier auf die einschlägige Literatur verwiesen [172, 178, 179].

Trifft Licht auf ein Molekül, so werden die Elektronen des Moleküls zum Schwingen angeregt. Aus der Schwingung der Elektronen resultiert ein fluktuierendes Dipolmoment, welches wiederum Licht aussendet. Dieses Licht bezeichnet man als Streulicht. Die Streuung von Licht an Molekülen und Partikeln, die wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts sind, wurde theoretisch von RAYLEIGH beschrieben.

Ist die Lichtquelle monochromatisch und kohärent, wie es auf einen Laser zutrifft, so ist es möglich, zeitabhängige Fluktuationen der Lichtstreuung zu messen. Diese Fluktuationen sind in der BROWN'schen Molekularbewegung der Teilchen begründet. Aufgrund der Wärmebewegung der Teilchen kommt es durch den DOPPLER-Effekt zu geringen Verschiebungen der Frequenzen des gestreuten Lichts. Da die Frequenzverschiebungen allerdings sehr gering gegenüber der eigentlichen Frequenz des Streulichts sind ($10 - 1000$ Hz gegenüber der Frequenz des Streulichts um etwa 10^{14} Hz), misst man nicht in der Frequenzdomäne, sondern ermittelt die Intensität des Streulichts als Funktion der Zeit. Dabei wird die Fluktuation der Intensität zeitlich sehr hoch aufgelöst von einem Korrelator detektiert. Ein allgemeiner Aufbau einer Lichtstreuapparatur ist in Abbildung 52 dargestellt.

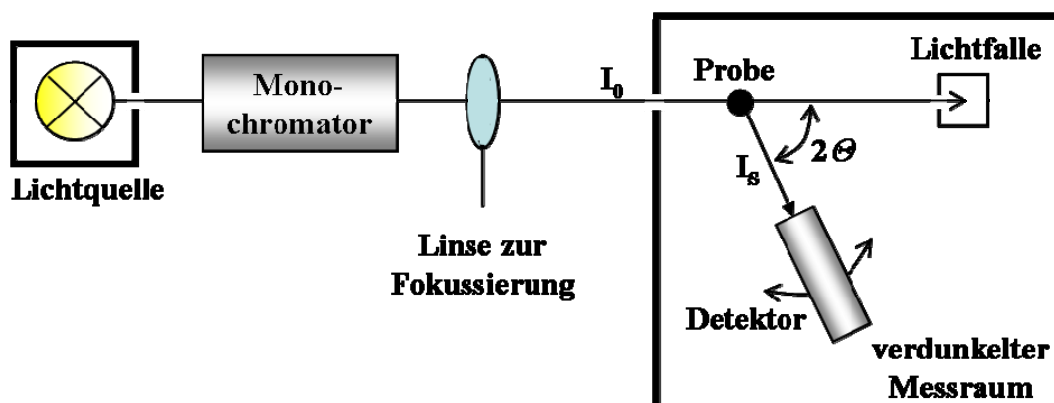


Abbildung 52: Schematischer Aufbau einer Lichtstreu-Apparatur [172].

Die Intensität des Streulichts ist bei monochromatischem Licht bei einem Winkel von $2\Theta = 90^\circ$ maximal und bei $2\Theta = 180^\circ$ Null. Um Mehrfachstreuungen von größeren Molekülen zu vermeiden, wählt man für die Messung normalerweise einen Winkel nahe bei 180° .

Aus der Intensitätsmessung $I(t)$ ermittelt man die Autokorrelationsfunktion $g(t)$ der Intensitätsfluktuation zum Zeitpunkt $t+\tau$. Die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung lautet:

$$g^2(q, \tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (48)$$

mit der Korrelationszeit τ und dem Streuvektor q .

Bei kurzen Korrelationszeiten ist die Korrelation hoch, da sich die Moleküle nur sehr wenig bewegen können und somit die Intensität zum Zeitpunkt t kaum von der Intensität zum Zeitpunkt $t+\tau$ abweicht. Bei höheren Korrelationszeiten geht die Korrelation verloren, da hier größere Entfernungen von den Teilchen zurückgelegt werden. Mit steigender Korrelationszeit fällt die Korrelation exponentiell ab.

Je langsamer sich die Streuelemente bewegen, umso länger bleibt die Ähnlichkeit bezüglich der Position, Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung der Teilchen und damit auch die Ähnlichkeit der jeweils gemessenen Intensitäten erhalten. Somit kann, bei Kenntnis der Viskosität des umgebenen Mediums, aus dem Abfall der Autokorrelationsfunktion auf die Größe der streuenden Teilchen geschlossen werden.

An die gemessene Autokorrelationsfunktion wird eine theoretische Korrelationsfunktion $g(\tau)$ angepasst, aus der dann der Diffusionskoeffizient D bestimmt werden kann. Der Partikelradius wird dann aus der STOKES-EINSTEIN-Gleichung zugänglich:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (49)$$

mit dem Partikelradius r ; der BOLTZMANN-Konstante k ; der der Viskosität des Lösungsmittels η und dem Diffusionskoeffizienten der Partikel D .

Die STOKES-EINSTEIN-Gleichung gilt streng genommen nur für sphärische Partikel und der Radius bezieht sich auf den hydrodynamischen Radius. Bei nichtsphärischen Partikeln wird somit ein Radius gemessen, der dem hydrodynamischen Radius einer Kugel mit gleichen Diffusionskoeffizienten entspricht.

Es existieren verschiedene Ansätze, um den Diffusionskoeffizienten aus der Autokorrelationsfunktion zu ermitteln. Im einfachsten Fall einer monodispersen, verdünnten Lösung, in der es keine Überlagerung von mehreren Korrelationsfunktionen gibt (das System ist monomodal) ist es möglich, die Kumulanten-Methode nach KOPPEL anzuwenden. Es ergibt sich folgende Reihenentwicklung:

$$g^1(q, \tau) = \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \left(1 + \frac{\mu_2}{2!} \tau^2 - \frac{\mu_3}{3!} \tau^3 + \dots \right) \quad (50)$$

mit der mittleren Relaxationsrate, $\bar{\Gamma}$ und dem zweiten Polydispersitätsindex, $\frac{\mu^2}{\bar{\Gamma}}$. Der dritte Polydispersitätsindex muss nur bei polydispersen Systemen ermittelt werden. Der über die z-Achse gemittelte Diffusionskoeffizient für einen bestimmten Streuvektor ergibt sich aus:

$$\bar{\Gamma} = q^2 D_z \quad \text{mit} \quad q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin\left(\frac{\Theta}{2}\right) \quad (51)$$

mit der Wellenlänge des einfallenden Lichts, λ ; dem Brechungsindex des umgebenden Mediums, n_0 ; und dem Winkel des Detektors bezogen auf die Messzelle, Θ .

Durch die Variation des Streuvektors ist es möglich, Anisotropien der Partikel zu bestimmen.

Bei komplexeren Systemen besteht die Autokorrelationsfunktion aus einer Überlagerung mehrerer Relaxationskurven. Zwar ist es theoretisch möglich, auch komplexere Autokorrelationsfunktionen durch die Kumulantenfunktion mit weiteren Reihengliedern anzufitten, allerdings werden dann die eigentlich wichtigen ersten beiden Reihenglieder ungenau.

Ein weit verbreiteter Algorithmus zum Anfitten der Korrelationsfunktion ist die CONTIN-Methode, welche auf einer inversen LAPLACE-Transformation beruht. Der CONTIN-Fit ist besonders für komplexe, multimodale Systeme geeignet. Die beim CONTIN-Verfahren erhaltene intensitätsgewichtete Verteilung kann auch in eine volumengewichtete oder anzahlgewichtete Verteilung umgerechnet werden. Der Nachteil einer intensitätsgewichteten

Verteilung ist, dass schon wenige große Teilchen (z.B. Staubpartikel) mit ihrer sehr großen Streuintensität einen sehr großen Einfluss auf den mittleren Partikeldurchmesser ausüben. In der volumen- und besonders in der anzahlgewichtete Verteilung haben wenige große Teilchen jedoch weitaus geringere Bedeutung. Bei der Umrechnung muss jedoch beachtet werden, dass es zu Verfälschungen und Fehlinterpretationen der tatsächlichen experimentellen Daten (der Intensitätsverteilung) kommen kann.

2.6.1 Messung des Zeta-Potentials

Das Zeta-Potential (s. 1.8 und 1.9) kann ebenfalls mithilfe der Lichtstreuung bestimmt werden. Das entsprechende Verfahren wird als Laser-DOPPLER-Elektrophorese bezeichnet.

Wohingegen bei der DLS normalerweise Partikelgrößen im Gleichgewicht bestimmt werden, legt man für die Zeta-Potential-Messungen ein elektrisches Feld an die Probe an. In diesem Feld wandern die Teilchen gemäß ihrer Oberflächenladung (bzw. dem Zeta-Potential) und ihrem Diffusionskoeffizienten (bzw. dem Partikelradius). Es gilt:

$$U_e = \frac{2\varepsilon\zeta \cdot f(ka)}{3\eta} \quad (52)$$

mit der elektroforetischen Mobilität, U_e ; der Dielektrizitätskonstanten, ε ; dem Zeta-Potential ζ ; der dynamischen Viskosität, η und der HENRY-Funktion $f(ka)$.

Wie auch bei der dynamischen Lichtstreuung wird die Bewegung der Teilchen über den DOPPLER-Effekt mittels eines Korrelators erfasst und mit speziellen Algorithmen ausgewertet.

2.7 Substanzen

Die verwendeten organischen Lösungsmittel Toluol, *n*-Dodecan, Chlorcyclohexan, Aceton und Chloroform wurden von Sigma-Aldrich mit einer Reinheit > 99 % direkt, bzw. das Aceton und Chloroform nach nochmaliger Destillation verwendet.

Die verwendeten Feststoffe und Flüssigkeiten (z.B. Calciumcarbonat, Eisensalze und Lipide) wurden von VWR in p.A. Qualität bezogen und unverändert eingesetzt.

Die Lipide wurden mit einer Konzentration von 1 mM oder 0,1 mM in Chloroform gelöst.

Das verwendete Wasser wurde mit einer Reinstwasseranlage von Elga (Purlab-Ultra) bzw. Millipore (Synergy 185) bereitgestellt. Der Widerstand des so gewonnenen Wassers betrug 18,2 MΩ.

2.7.1 Herstellung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung

Für die Herstellung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösungen wurden einige Gramm CaCO_3 in 0,5 L Wasser gegeben und in einer Gaswaschflasche ca. 2 h mit CO_2 durchspült. Um überschüssiges CaCO_3 zu entfernen wurde die Lösung filtriert. Zusätzlich wurde die Lösung erneut vor jeder Verwendung filtriert. Die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration der nach dieser Methode angesetzten Lösungen beträgt ca. 8 mmol/L (ermittelt mittels EDTA-Titration).

2.8 Apparaturen

Es folgt eine Aufzählung der in dieser Arbeit verwendeten Geräte mitsamt apparativen Besonderheiten und allgemeinen Hinweisen zur Probenpräparation.

2.8.1 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie wurde vor allem für die Durchführung von Vorproben genutzt. Dafür wurden entweder die Filme auf einen Objektträger übertragen oder es wurden einige Tropfen Salzlösung auf einen Objektträger mit konkaven Vertiefungen aufgetragen und eine geringe Menge (wenige μL) Lipidlösung in Chloroform darauf gespreitet. Es wurde ein Mikroskop des Typs BX50 der Firma Olympus genutzt.

2.8.2 Long-Distance-Mikroskopie

In dieser Arbeit wurde das Long-Distance-Mikroskop QM 100 der Firma Questar verwendet.

2.8.3 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Bei allen Experimenten wurde ein LANGMUIR-Trog (NIMA-Technology, Coventry, England, Typ 601 BAM) mit 200 mL Subphasenlösung gefüllt. Anschließend wurde die Lipidlösung in Chloroform auf die Oberfläche gespreitet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels (etwa 10 min) wurde die Lipid-Monoschicht bis zum Entstehen eines fest-kondensierten Films mit einem Oberflächendruck von etwa 25 mN/m komprimiert. Die Subphasenoberfläche wurde mit einem BREWSTER-Winkel-Mikroskop der Firma Sinterface beobachtet.

2.8.4 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Die Proben wurden mit einem Raster-Elektronen-Mikroskop des Typs FEI ESEM Quanta 400 untersucht, das für die energiedispersive Röntgenspektroskopie ausgerüstet war (EDAX EDS Genesis 4000). Die Proben wurden grundsätzlich auf Silizium-Wafer aufgetragen, da so das Trägermaterial eindeutig im EDX-Spektrum identifiziert werden konnte. Die Proben wurden 30 s bei einer Spannung von 15 kV mit einer Mischung aus Gold und Palladium (Au₈₀/Pd₂₀-Legierung) besputtert. Die Messungen erfolgten bei einer Energie des Elektronenstrahls von 15 keV und einer Spot-Size von 1,5 nm. Diese Werte wurden jedoch je nach Probe angepasst.

2.8.5 Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Proben wurden mit einem Raster-Kraft-Mikroskop (Dimension™ 3100, Digital Instruments) im *tapping mode* untersucht, wobei eine Cantileverspitze aus Silikon mit einer Federkonstante von 29-61 N/m (Herstellerangabe; Nanosensors, Schweiz) eingesetzt wurde, die nahe ihrer Resonanzfrequenz oszillierte (302-382 kHz). Die Scangeschwindigkeit betrug 1 Hz und die angewandte Kraft wurde auf ihrem Minimum gehalten.

2.8.6 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen wurden mit einem Bruker Vertex 70 durchgeführt. Nachdem die Proben auf Deckgläschen gesammelt wurden, wurde das Probenmaterial von den Deckgläschen heruntergekratzt und in einem Mörser mit KBr vermischt. Daraus wurde mit einer hydraulischen Presse bei einem Druck von 10 t Presslinge hergestellt. Die Presslinge wurden bei Wellenzahlen von 400-4000 cm^{-1} im Transmissionsmodus vermessen.

2.8.7 RÖNTGEN-Diffraktometrie

Das Probenmaterial wurde durch Abkratzen der Proben von (hydrophobisierten) Silizium-Wafern oder Deckgläschen gesammelt (s.o.) und anschließend auf einer Kapton-Folie oder mittels Petrolatum (Vaseline) an einem Glasträger angebracht und mit einem Siemens D500 Diffraktometer mit BRAGG-BRENTANO-Optik im Transmissionsmodus vermessen. Es wurde CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) bei einer Spannung 40 kV und einem Strom von 20 mA verwendet.

2.8.8 2d-COUETTE-Rheometer

Die oberflächenrheologischen Eigenschaften der Filme wurden mit einem Rheometrics Fluid Spectrometer (RFSII) durchgeführt, welches mit einem modifizierten Schersystem ausgerüstet war [180]. Die Messzelle bestand aus einer zylindrischen Schale aus Quarzglas (Durchmesser = 83.6 mm) und einer dünnen bikonischen Titanplatte (Winkel des Konus = 2° , Durchmesser = 60 mm), welche exakt an der Grenzfläche zwischen Öl und Wasser positioniert werden konnte. Die Schale wurde zunächst mit der wässrigen Phase befüllt (100 mL). Die bikonischen Platte wurde anschließend auf der Wasseroberfläche positioniert und die organische Lösung hinzugefügt (40 mL). Es wurde die Schubspannung gemessen, die benötigt wurde, um die Platte stationär zu halten, während die Schale mit einer sinusoidalen Winkelgeschwindigkeit ω rotiert wurde. In diesen Experimenten konnten der zweidimensionalen Speichermodul $\mu'(\omega)$ und der zweidimensionale Verlustmodul $\mu''(\omega)$ aus den Phasenwinkeln der Schubspannungs- und Deformationssignale ermittelt werden.

2.8.9 Torsionspendel

Die oberflächenscherreologischen Messungen an empfindlichen Filmen erfolgten mit dem Torsionspendel ISR-1 der Firma Sinterface. Die Messungen wurden mit einer bikonischen Platte sowohl an der Öl/Wasser als auch an der Wasser/Luft-Grenzfläche durchgeführt. Das Gerät wurde mit einer Messung an Luft, einer Messung an Luft mit einem zusätzlichen Gewicht auf der Messgeometrie und einer Messung an dem reinen Lösungsmittel an der entsprechenden Grenzfläche kalibriert. Als Messwerte erhält man hier die Oberflächenviskosität η und die Oberflächenelastizität G .

2.8.10 Pendant Drop

Die Pendant-Drop-Apparatur (OCA20, Dataphysics) besteht im Wesentlichen aus einer Kapillare, die über einen Teflonschlauch mit einer Spritze verbunden ist, einer Lichtquelle und einer CCD-Camera. Lichtquelle und Kamera sind so positioniert, dass das Bild des Tropfens im Gegenlicht aufgenommen wird. Mit einer Spritze, die die entsprechende Subphase enthält, wurde ein Tropfen mit einem Volumen von etwa 20 μl erzeugt. Es sind Messungen sowohl an der Luft/Wasser- als auch an der Öl/Wasser-Grenzfläche möglich, wobei die Tropfenphase frei wählbar ist. Durch einen Piezokristall, der sich oberhalb der Kapillare befindet, kann der Tropfen zum Schwingen angeregt werden. Daraus ergeben sich drei Parameter: die Dauer der Messung, die Frequenz und die Amplitude der Schwingung. Abhängig vom variablen Parameter ergeben sich unterschiedliche Messreihen: Zeit-, Frequenz-, und Amplitudentest. Aus diesen Messreihen können dann die oberflächenrheologischen Daten ermittelt werden (s. 1.10.6 und 2.4.3).

2.8.11 LANGMUIR-Trog

Zum Aufnehmen der Π/A -Isothermen wurde der Trog (NIMA-Technology, Coventry, England, Typ 601 BAM und Typ 611) so weit mit der entsprechenden Subphase befüllt, bis ein Meniskus auftrat. Anschließend wurden durch Komprimieren und Absaugen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt. Danach wurde die entsprechende Menge Lipidlösung in Chloroform auf die Wasseroberfläche gespreitet. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde über den Filmkollaps hinaus komprimiert und der Oberflächendruck als Funktion der Fläche pro Molekül aufgenommen. Während des Komprimierens wurde der Flüssigkeitspegel mit einem Photosensor (Level-O-Matic, NIMA-Technology) kontrolliert, und abweichende Pegelstände durch Absaugen oder Zugeben von Wasser ausgeglichen.

2.8.12 LANGMUIR-BLODGETT-Technik

Die LANGMUIR-BLODGETT-Technik wurde ebenfalls mit dem Trog Typ 611 der Firma Nima durchgeführt. Das entsprechende Substrat wurde in einem Winkel von 50° an den Dipper angebracht, welcher an den Trog angeschlossen war, und mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min in die Subphase eingetaucht. Anschließend wurde die Oberfläche abgesaugt und das Substrat schnell herausgenommen und von Lösungsmittelresten befreit. Je nach Art der Probe ist es sinnvoll, das Substrat kurz mit Wasser abzuspülen oder unter einem Argon- oder Stickstoffstrom zu trocknen. Als Substrate wurden für die unter dem Elektronenmikroskop untersuchten Proben silanisierte Silizium-Wafer verwendet.

2.8.13 Oberflächenpotential

Die Oberflächenpotentiale der Lipid-Monoschichten auf Wasser und verschiedenen Salzlösungen wurden mit einem Oberflächenpotentialsensor (NFT, Kelvin Probe SP1) gemessen. Die Messungen wurden in einer Teflonschale mit einem Durchmesser von 7 cm durchgeführt. Es wurde eine bestimmte Menge an Lipid aufgespreitet, sodass ein fest-kondensierter Film ohne Komprimieren entstand. Trotz der Unwägbarkeiten beim direkten Herstellen von fest-kondensierten Filmen ohne Komprimieren (Möglichkeit der Multischichtbildung) hat das Messen in einer kleinen Schale einen geringeren Stoffverbrauch und eine wesentlich schnellere Messung zur Folge.

2.8.14 Dynamische Lichtstreuung

Die Lichtstreu-Experimente wurden mit einem Malvern Nano-ZS durchgeführt und mit einem Brookhaven BI-200SM überprüft. Bei dem Malvern-Gerät wurde ein 4 mW He-Ne Laser (Wellenlänge: $\lambda = 633$ nm) mit einem festen Detektorwinkel von 173° für die Messungen genutzt. Das Brookhaven-Gerät verfügt über einen variablen Detektor und einen Laser mit einer Wellenlänge von 636 nm. Die Messungen wurden sowohl in der organischen als auch in der wässrigen Phase durchgeführt. Sowohl Glas- als auch Plastik-Küvetten wurden genutzt um Wandeffekte auszuschließen. Die Autokorrelationsfunktionen der Streuintensitäten wurden mit dem inversen LAPLACE-Transformationsprogramm CONTIN ausgewertet. Das Zeta-Potential wurde ebenfalls mit dem Malvern Nano-ZS gemessen.

3 Ergebnisse

Es folgt die Behandlung der Ergebnisse bezüglich der Untersuchung der biomimetischen Bildung von Dünnschichten an Lipid-Monoschichten.

Die Diskussion der Ergebnisse wird in drei Teile unterteilt. Als erstes wird das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat an Lipid-Monofilmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche diskutiert. Der Schwerpunkt dieser Betrachtungen liegt in dem Nachweis einer Nanopartikel-gesteuerten Kristallisation. Weiterhin wird der Einfluss von Zusätzen wie Polyacrylsäure und Alginat auf das Kristallisationsverhalten diskutiert.

Als zweites wird die Bildung von geschlossenen Calciumcarbonat-Dünnschichten, welche an der Öl-Wasser-Grenzfläche entstehen, behandelt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen liegt vor allem in dem Verständnis der Prozesse, die zu der Bildung der Filme führen. Das Wissen, das aus der Betrachtung der Kristallisationsprozesse an Luft/Wasser-Grenzflächen hervorgegangen ist, dient dazu als Grundlage.

Als letztes wird auf die Bildung von Eisenoxid-Filmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche eingegangen. Trotz der unterschiedlichen Ausgangsstoffe, finden sich viele Analogien zu den vorherigen beiden Systemen, vor allem unter mechanistischen Aspekten.

Den Ausgangspunkt der Auswertung stellt jeweils die Raster-Elektronen-Mikroskopie dar, welche durch geeignete Methoden der Grenzflächen- und Kolloidchemie bzw. der Rheologie ergänzt wird. Basierend auf der Diskussion der so gewonnenen Erkenntnisse wird ein theoretisches Modell erstellt, welches die Ergebnisse zusammenfasst und in einen gemeinsamen Kontext einordnet.

3.1 Zusammenfassung der Diplomarbeit

Da schon im Rahmen meiner Diplomarbeit [181] die Kristallisation von Calciumcarbonat-Filmen an LANGMUIR-Schichten untersucht wurde, sollen die für diese Arbeit relevanten Erkenntnisse kurz zusammengefasst werden. Dabei handelt es sich vor allem um Ergebnisse aus der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und verschiedenen Erkenntnisse aus der Betrachtung von Π/A - und V/A -Isothermen.

3.1.1 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

In einer Reihe verschiedener Experimente konnte die Bildung von Dünnschichten unter fest-kondensierten LANGMUIR-Filmen beobachtet werden. Dabei wurde festgestellt, dass die Art der Tensid-Kopfgruppe einen starken Einfluss auf die Bildung von CaCO_3 -Kristallen hat [96, 171].

Die Bildung dieser Dünnschichten kann besonders gut mit der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie untersucht werden. Abbildung 53 zeigt exemplarisch das Wachstum eines solchen Films unter einer Stearinsäure-Monoschicht. In diesem Experiment wurden 50 mL einer 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung über zwei Stunden in eine wässrige Subphase unter einer fest-kondensierten Stearinsäure-Monoschicht eingeleitet (daraus ergibt sich eine Anfangskonzentration der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung von 0 und eine Endkonzentration von 2 mM).

Direkt zu Beginn des Experiments können erste Partikel mit einem Radius von etwa 200 nm an Defekten der Monoschicht beobachtet werden. Diese Defekte können durch minimale Verunreinigungen oder durch dreidimensionale Kristallisationskeime aus Stearinsäure entstanden sein (s. Abbildung 53a). Die Defekte erscheinen als helle Punkte, die schon vor dem Einleiten der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung in die Subphase vorhanden waren. Der Partikelradius von 200 nm ergibt sich aus der maximalen lateralen Auflösung der BAM. Die Partikel können also auch um ein Vielfaches kleiner sein. Die Calciumcarbonat-Partikel erscheinen ebenfalls als helle Punkte und können nur durch ausführliche Vergleichstests mit reinem Wasser oder Calciumchlorid als Subphase identifiziert werden. Anschließend bilden die Partikel fraktale Aggregate (s. Abbildung 53b). Mit fortschreitender Zeit (bzw. ansteigender $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration) verdichten sich die Aggregate (s. Abbildung 53c), bis sich schließlich ein geschlossener Film bildet (s. Abbildung 53d). Die feine Struktur des Films, wie sie in Abbildung 53d sichtbar ist, ergibt sich aus der Überlagerung der Partikel, die im Rahmen der lateralen Auflösung des BAMs von 0,2 μm regulär dargestellt werden können und der NEWTON'schen Ringe, die sich aus der Darstellung von Partikeln kleiner als die laterale

Auflösung ergeben. Es ist hier somit nicht angebracht, von den Graustufenunterschieden, die sich aufgrund dieser Überlagerung ergeben, auf die Schichtdicke zu schließen.

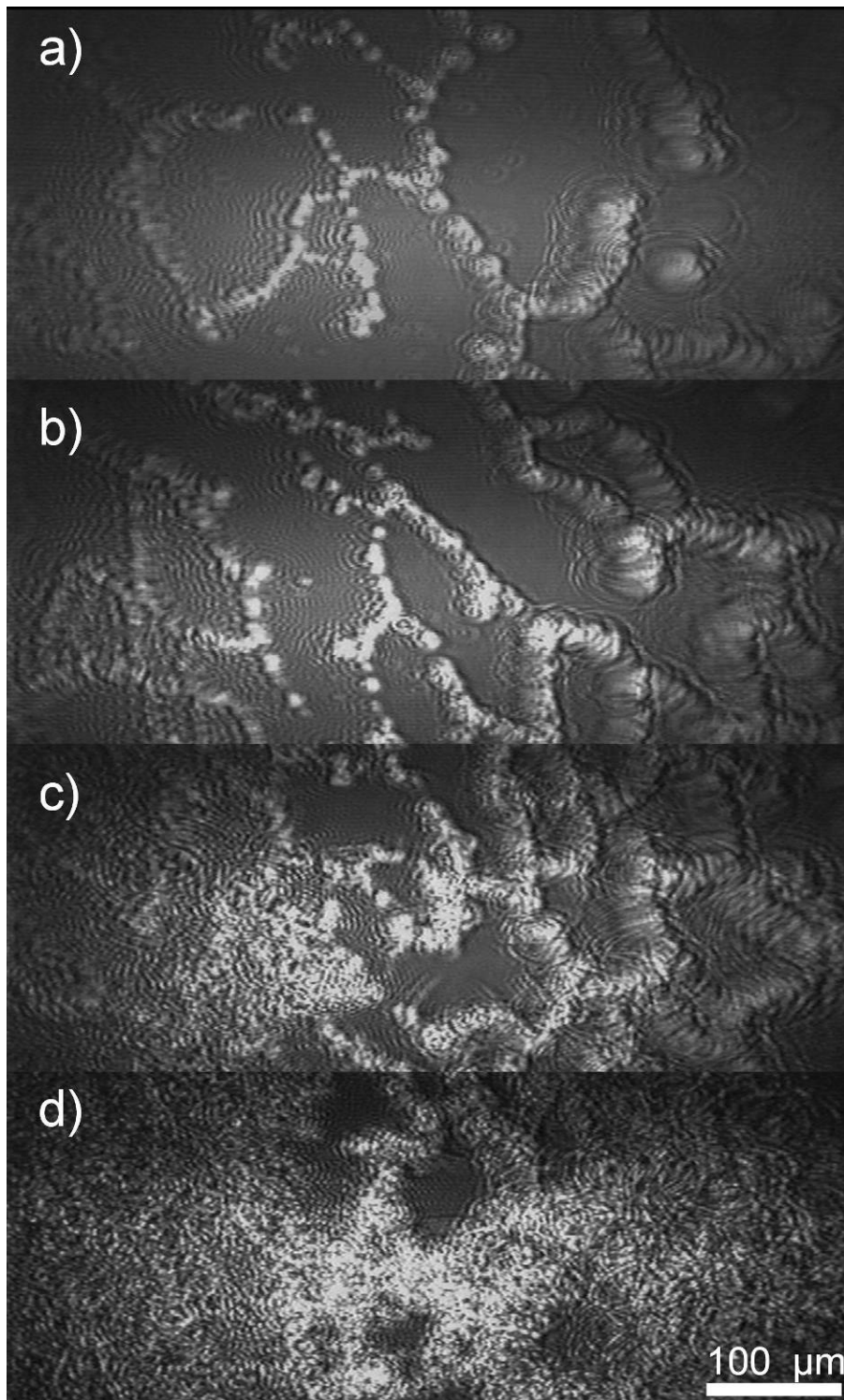


Abbildung 53: Wachstum eines CaCO₃-Films unter einer Stearinsäure-Monoschicht ($\Pi = 35 \text{ mN m}^{-1}$, $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$); a) 0 min, b) 3 min, c) 6 min, d) 12 min.

Aus den mit der BAM beobachteten Filmen bilden sich nach kurzer Zeit einzelne Kristalle, die aufgrund ihrer starken Reflexionen nicht mit der BAM untersucht werden können. Die Filme sind somit nicht stabil, sondern stellen einen Zwischenschritt für die Bildung von Calciumcarbonat-Kristallen an LANGMUIR-Filmen dar.

Durch den Vergleich verschiedener Lipide wurde gefunden, dass für die Bildung von Calciumcarbonat-Filmen Carboxylgruppen als Kopfgruppen vorhanden sein müssen. Somit konnte die Entstehung von Filmen unter Stearinsäure-Schichten beobachtet werden, nicht aber unter Stearylalkohol (hier wurde das direkte Entstehen einzelner Kristalle beobachtet) oder Stearylamin (hier wurde das Kristallwachstum komplett inhibiert).

3.1.1.4 Weitere Ergebnisse

Aus den Untersuchungen von Π/A - und V/A -Isothermen wurde geschlossen, dass sich Calcium-Ionen in der Nähe der Lipid-Schichten anreichern. Weiterhin ist es wichtig zu beachten, dass die Protonen-Konzentration, also der pH-Wert, sich in der Nähe der Lipid-Schicht verändert. Dies führt dazu, dass, je nach Umgebungs-Bedingungen im Umfeld des LANGMUIR-Films, die Bildung von CaCO_3 -Precursor-Partikeln (heterogene Kristallisation, Stearinsäure), einzelner Kristalle (homogene Kristallisation, Stearylalkohol) oder gar keiner Kristalle (Inhibierung, Stearylamin) gefördert wird. Neben den drei genannten Lipiden wurden auch andere schwerlösliche Tensidmoleküle in Hinblick ihres Einfluss auf das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat untersucht. Das aus grenzflächen- und kolloidchemischer Sicht am besten für die Untersuchung geeignete System stellt jedoch die Kristallisation von Calciumcarbonat unter einem Stearinsäure-LANGMUIR-Film dar.

3.2 Mineralisierung von CaCO_3 an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Im Folgenden wird die Untersuchung der Kristallisation von Calciumcarbonat an der Luft/Wasser-Grenzfläche an Stearinsäure-LANGMUIR-Filmen behandelt. Die gewonnenen Erkenntnisse sind unter [182] veröffentlicht. Den Untersuchungen liegen die Ergebnisse der Diplomarbeit [181] (s.o.) zugrunde. Den Schwerpunkt der Experimente stellten raster-elektronen-mikroskopische Untersuchungen von LANGMUIR-BLODGETT-Schichten dar, welche durch Ergebnisse der RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie, der Lichtstreuung und durch Experimente mit dem Torsionspendel ergänzt werden.

Dabei wird besonderes Augenmerk auf den Entstehungsmechanismus der Kristalle, verbunden mit dem Nachweis einer kolloidalen Precursor-Phase, gelegt. Die Faktoren, welche zu der Bildung der verschiedenen Calciumcarbonat-Modifikationen führen, sind schon ausführlich in der Literatur behandelt worden [30, 61, 62, 129, 183, 184] und sollen hier nicht weiter vertieft werden.

3.2.1 Experimentelles

Das grundlegende Experiment bestand darin, Stearinsäure (100 μL einer 1mM Stearinsäure-Lösung in Chloroform) auf einer Calciumhydrogencarbonat-Subphase zu spreiten. Der Stearinsäure-LANGMUIR-Film wurde auf einen Oberflächendruck von 30 mN/m komprimiert, sodass ein fest-kondensierter Film entstand. Anschließend wurde eine bestimmte Zeit (t_{Wachstum}) gewartet, bis der Stearinsäure-Film mitsamt anhängender Calciumcarbonat-Kristalle mittels LANGMUIR-BLODGETT-Technik auf einen silanisierten Silizium-Wafer übertragen wurde. Die so gewonnenen Schichten konnten mittels RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie und Raster-Elektronen-Mikroskopie mit angeschlossener energiedispersiver RÖNTGEN-Spektroskopie untersucht werden.

3.2.2 RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie

Für die RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie wurden mehrere Silizium-Substrate gesammelt und die Schichten mit einem Spatel abgekratzt. Die Menge des so gewonnenen Materials ist extrem gering und die Messungen finden somit an der Nachweisgrenze dieser Methode statt. Abbildung 54 zeigt ein auf diese Weise erhaltenes Diffraktogramm. Neben einem breiten amorphen Bereich, der hauptsächlich in der geringen Probenmenge und dem Vorhandensein von Rückständen der Stearinsäure- sowie der Silanisierungs-Schicht begründet liegt, findet man Reflexe der beiden Calciumcarbonat-Modifikationen Calcit und Vaterit. Dabei sind die Reflexe des Calcits wesentlich intensiver als die des Vaterits, was auf ein erhöhtes Vorkommen von Calcit-Kristallen gegenüber Vaterit-Kristallen schließen lässt. Die Diffraktogramme lassen sich jedoch aufgrund des großen amorphen Anteils nicht quantitativ auswerten. Unter verschiedenen Bedingungen (Wachstumszeit, Temperatur) aufgenommene Diffraktogramme unterscheiden sich lediglich im Verhältnis der beiden Calciumcarbonat-Modifikationen zueinander. Somit kann angenommen werden, dass alle Objekte, die unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop als CaCO_3 identifiziert wurden, entweder aus Calcit, Vaterit oder möglicherweise RÖNTGEN-amorphem Calciumcarbonat (ACC) bestehen.

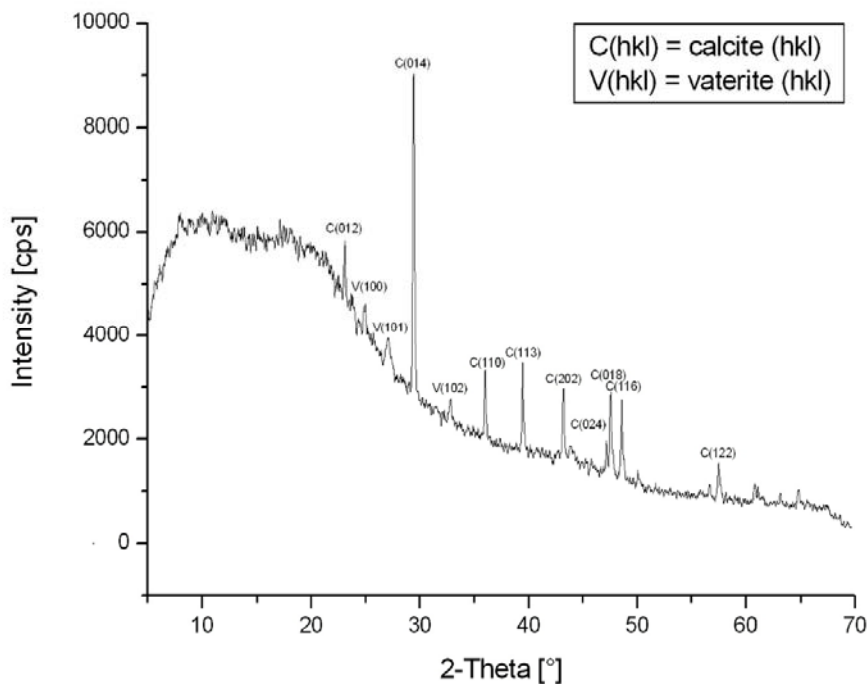


Abbildung 54: RÖNTGEN-Pulver-Diffraktogramm; die zugehörige Probe wurde bei $T = 20\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1.5\text{ h}$, $II = 30\text{ mN m}^{-1}$ unter einer Monoschicht aus Stearinsäure hergestellt.

3.2.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Für die Raster-Elektronen-Mikroskopie wurden grundsätzlich fest-kondensierte LANGMUIR-Filme aus Stearinsäure (30 mN/m) auf einer Calciumhydrogencarbonat-Subphase hergestellt. Die Konzentration der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung ($[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$), die Wachstumszeit (t_{Wachstum}), die Temperatur und der pH-Wert wurden variiert. Die Angabe der Wachstumszeit bezieht sich auf die Zeit vom Abschluss der Komprimierung des Stearinsäure-Films bis zur Beschichtung des Substrates mit der LANGMUIR-BLODGETT-Technik.

Mit der Ausnahme von Abbildung 57 sind alle gezeigten Filme auf silanisierte Silizium-Wafer übertragen worden. Aus der Eintauchrichtung des Substrats von der Gasphase in die Subphase und der hydrophoben Oberfläche des Substrats ergibt sich, dass die hydrophoben Ketten der Stearinsäure-Moleküle zur Substratoberfläche hinzeigen. Diese Versuchsanordnung erlaubt somit die Betrachtung der Seite der Grenzfläche, die zur wässrigen Phase hin gerichtet ist (s. Abbildung 55).

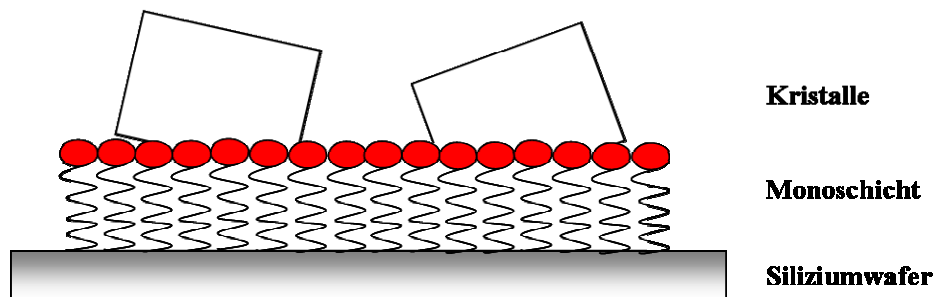


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Substratoberfläche eines silanisierten Silizium-Wafers.

Es wurden auch Versuche durchgeführt, bei denen die Filme auf unbehandelte Siliziumsubstrate (ohne Silanisierungsschicht, hydrophile Oberflächen) übertragen wurden (s. Abbildung 57). Hierfür muss das Substrat schon vor der Herstellung des LANGMUIR-Films in der Subphase eingetaucht sein. Zum Abschluss des Kristallisationsexperiments wird dann das Substrat durch die Grenzfläche aus der wässrigen Phase hinaus gezogen. Somit kann nun die zur Gasphase gewandte Seite der Grenzfläche unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop betrachtet werden. Der Nachteil dieser Vorgehensweise ist, dass nicht ausgeschlossen werden kann, ob nicht schon während sich das Substrat in der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung befindet heterogene Kristallisation an der Substratoberfläche stattfindet. Aus diesem Grund wurde das Übertragen der Filme auf silanisierte Silizium-Wafer letzterer Methode vorgezogen.

Als erstes Beispiel eines auf diese Weise hergestellten Films soll Abbildung 56 einen Überblick über das allgemeine Aussehen einer Substratoberfläche unter dem Raster-Elektronen-Mikroskop geben. Bei niedriger Vergrößerung erkennt man auf allen Substratoberflächen eine lose Ansammlung von einzelnen Calciumcarbonat-Kristallen und Kristallaggregaten. Man erkennt quaderförmige Kristalle, welche an einer oder mehreren Seiten abgeflacht sind und die in einem beliebigen Winkel auf der Oberfläche liegen. Nach der Morphologie dieser Kristalle handelt es sich um Calcit-Kristalle. Weiterhin sind runde Kristalle auszumachen, welche häufig eine sechszählige Geometrie aufweisen. Hierbei handelt es sich nach der Morphologie um Vaterit-Kristalle.

Der Stearinsäure-LANGMUIR-Film ist auch bei höchster Vergrößerung nicht zu erkennen. Dies ist zum Einen darin begründet, dass die Auflösung des REMs (ca. 2 nm) nicht hoch genug ist, um einzelne Moleküle darstellen zu können. Zum Anderen besteht die Möglichkeit, dass die Stearinsäure-Moleküle der hohen Energie des Elektronenstrahls nicht standhalten und während der Messung in die Gasphase übergehen.

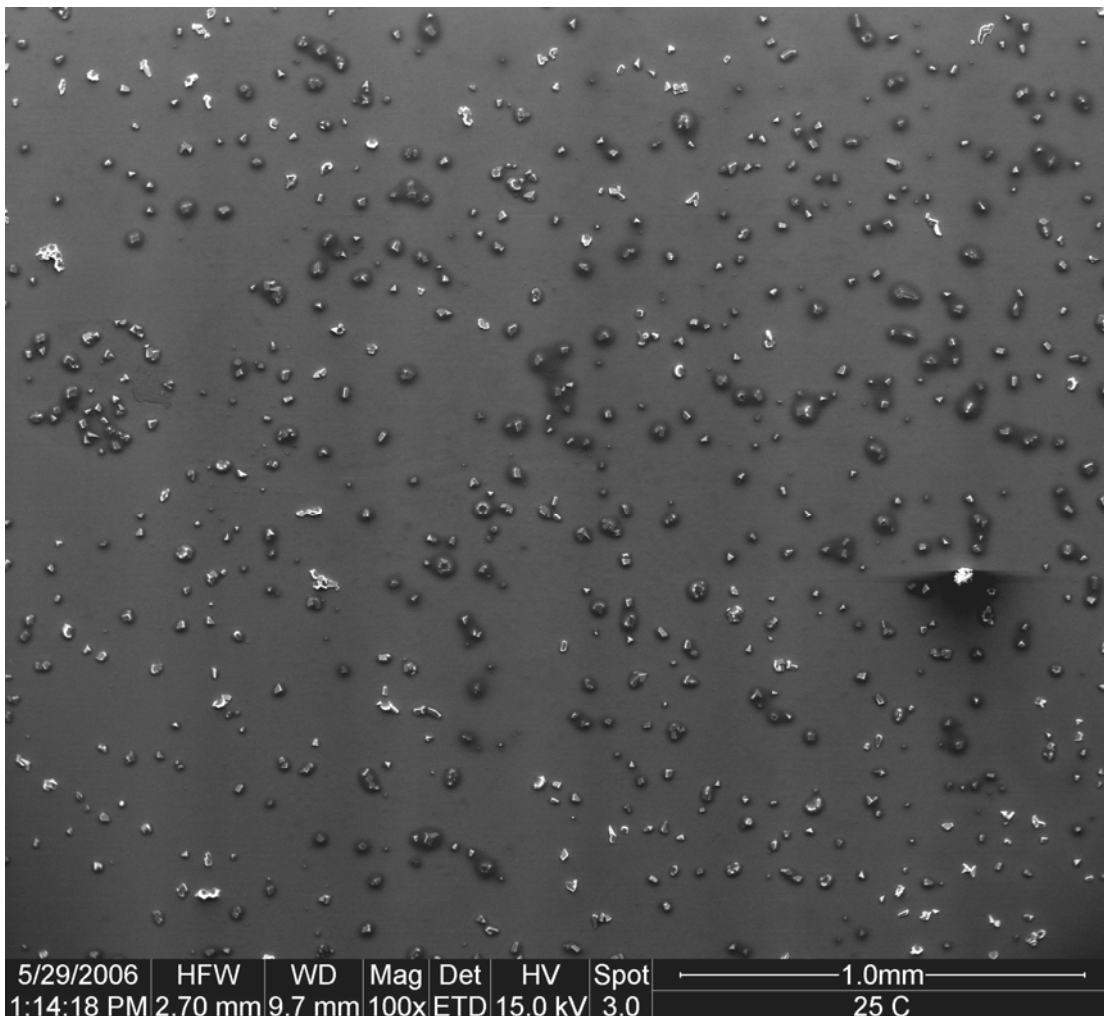


Abbildung 56: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Abbildung 57 zeigt einen Calcit-Kristall eines Films, der auf einem unbehandelten (hydrophilen) Silizium-Wafer präpariert wurde. So ist es möglich, dass die Seite des Kristalls, welche während dem Wachstum den Stearinsäure-Kopfgruppen zugewandt war, sichtbar wird. Die Kristallflächen, welche zur Subphase ausgerichtet sind, erscheinen fast perfekt eben. Im Gegensatz dazu ist die Kristallfläche, an der der Kristall an dem Stearinsäure-Monofilm anhaftete, sehr rau. Die runden Vertiefungen, die man auf Abbildung 57, rechts erkennen kann, sind zu groß, um von einzelnen Stearinsäure-Molekülen zu stammen, es könnte sich aber sehr gut um einen Abdruck der Domänenstrukturen des LANGMUIR-Films handeln. Es ist möglich, dass sich dieser Abdruck gebildet hat, weil entweder das Kristallwachstum unmittelbar an dem Stearinsäure-Film begonnen hat und durch die Grenzfläche vorgegeben wurde (Epitaxie) oder sich der Kristall aus einem amorphen Precursor-Material gebildet hat und sich im Verlauf des Wachstums an die Feinstruktur des LANGMUIR-Films angepasst hat (s. 1.3.7).

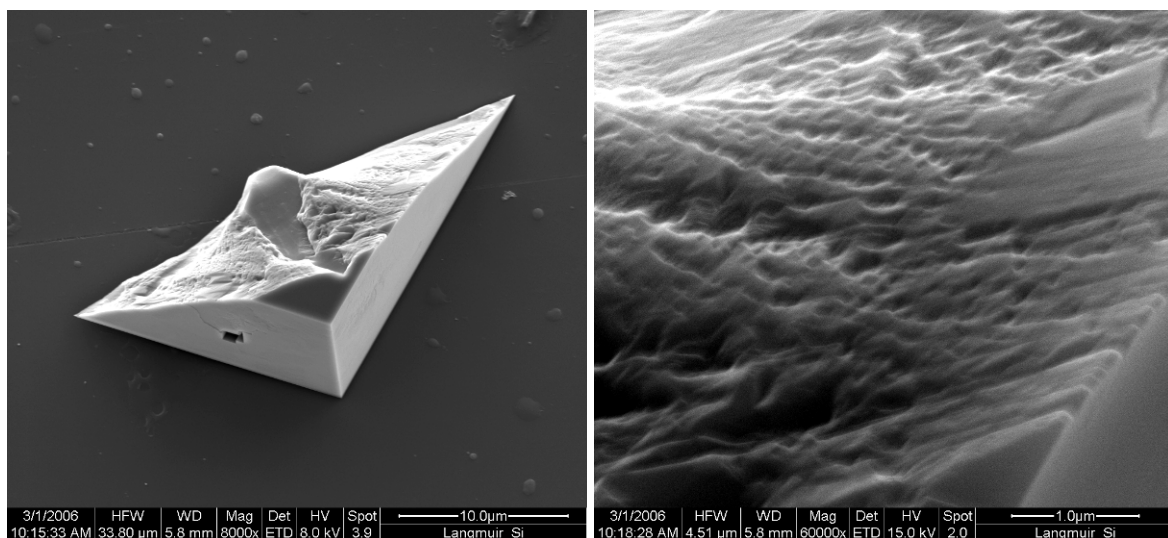


Abbildung 57: Substrat: Silizium-Wafer, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

3.2.4 EDX

Dass es sich bei den gezeigten Objekten wirklich um Calciumcarbonat handelt, kann mit der energiedispersiven RÖNTGEN-Spektroskopie gezeigt werden. Ein typisches Beispiel eines EDX-Spektrums ist in Abbildung 58 gezeigt. Man erkennt die K_α -Linien von Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium, welche zu dem untersuchten Objekt gehören. Weiterhin kann man Gold und Palladium (sehr geringe Intensität) identifizieren, welche von der Sputterschicht herrühren. Als letztes erkennt man einen Reflex von Silizium. Die Stärke des Siliziumpeaks, verglichen mit den Peaks der eigentlichen Probe, gibt einen Hinweis auf die Dicke des

untersuchten Objektes. Die Ursache für das relativ starke Siliziumsignal ist das tropfenförmige Volumen in dem die RÖNTGENstrahlung angeregt wird, und welches mehr oder weniger weit (je nach Dicke des untersuchten Objektes) durch die eigentliche Probe in den Silizium-Wafer hineinreicht.

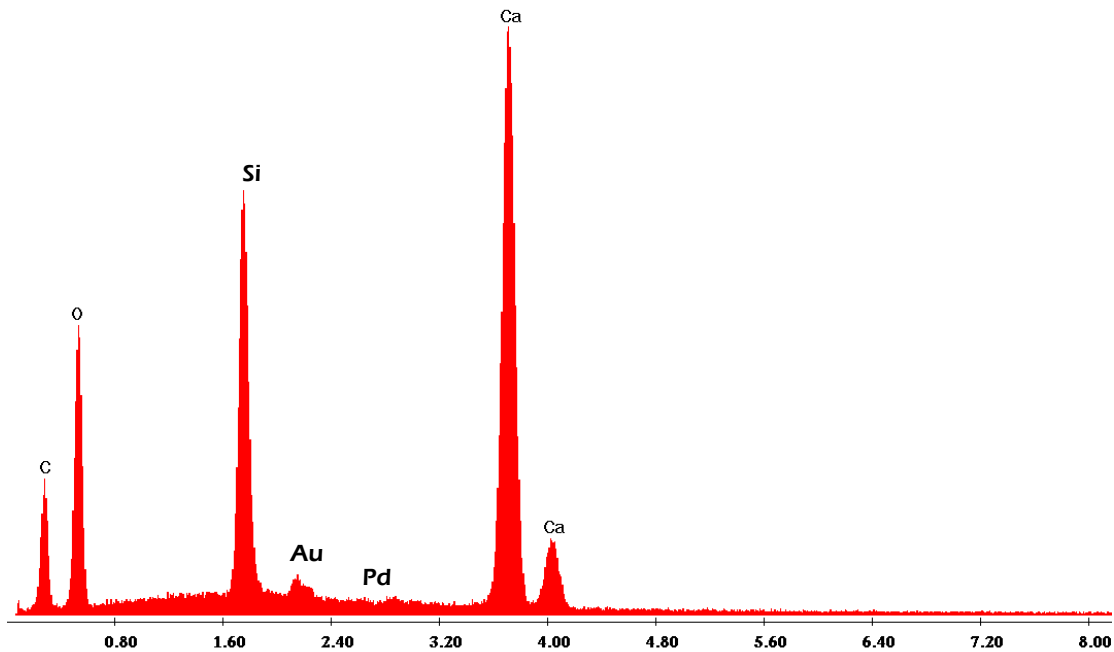


Abbildung 58: EDX-Spektrogramm des in Abbildung 65 dargestellten Objekts.

Die EDX-Messungen lassen sich durch Standards kalibrieren, wodurch eine (semi-)quantitative Auswertung der Spektrogramme möglich ist. Die Genauigkeit der Angaben liegt methodenbedingt bei 1 %. Die Genauigkeit wird allerdings durch die geringe Probenmenge, vor allem bedingt durch die geringen Probendicken, noch weiter herabgesetzt. Hinzu kommt, dass der Anteil an miterfasstem organischem Material (Stearinsäure, Silanisierungsschicht) unbekannt ist. In diesem Beispiel ergibt sich eine Zusammensetzung des untersuchten Objekts von Calcium zu Kohlenstoff zu Sauerstoff von etwa 1:1:3 (s. Tabelle 4), was der Summenformel CaCO_3 entspricht. Das untersuchte Objekt besteht also aus Calciumcarbonat. Eine ähnliche Zusammensetzung wurde für alle im Folgenden gezeigten Objekte gefunden.

Tabelle 4: Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 58 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Gew. %	Atom %
C_K	10,63	17,68
O_K	50,32	62,85
Ca_K	39,06	19,47
Total	100	100

3.2.4.5 Temperaturabhängigkeit

Im Folgenden soll der Einfluss der Temperatur auf das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat unter Stearinsäure-Monofilmen beschrieben werden. Es wurden Proben bei 5, 10, 15, 20, 25, 30 und 40 °C hergestellt und auf silanisierte Silizium-Wafer übertragen. Zu jeder Temperatur wird zunächst ein REM-Bild mit niedriger Vergrößerung (200fach) gezeigt, um die Belegung der Oberfläche abzuschätzen. Die Belegung der gesamten Substratoberflächen ist recht inhomogen, somit stellen die gezeigten Übersichtsbilder nur repräsentative Ausschnitte dar. Eine quantitative Auswertung (Abzählen der Kristalle) ist somit nicht sinnvoll.

Zusätzlich zu den Übersichtsbildern werden einzelne Objekte gezeigt, die den Temperatureinfluss auf das Kristallwachstum verdeutlichen. Wie oben erwähnt, bestehen alle gezeigten Objekte aus Calciumcarbonat, wie aus der EDX-Analyse deutlich wurde.

Abbildung 59 - Abbildung 61 zeigen Proben, die bei 5 °C hergesellt wurden ($[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6 \text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5 \text{ h}$, $\Pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$). Das Übersichtsbild (Abbildung 59, links) zeigt einen mittelmäßig stark belegten Film. Die schwarzen Flecken sind Artefakte, die durch unterschiedliches Aufladen der Probenoberfläche zustande kommen. Abbildung 59, rechts zeigt einen Calcit-Kristall, der aufgrund der durch die niedrige Temperatur verlangsamten Diffusionsprozesse nicht vollständig wachsen konnte. Weiterhin erkennt man schon hier, dass in den seltensten Fällen einzelne, isolierte Kristalle zu finden sind, sondern häufiger zusammengewachsene Aggregate aus mehreren Kristallen.

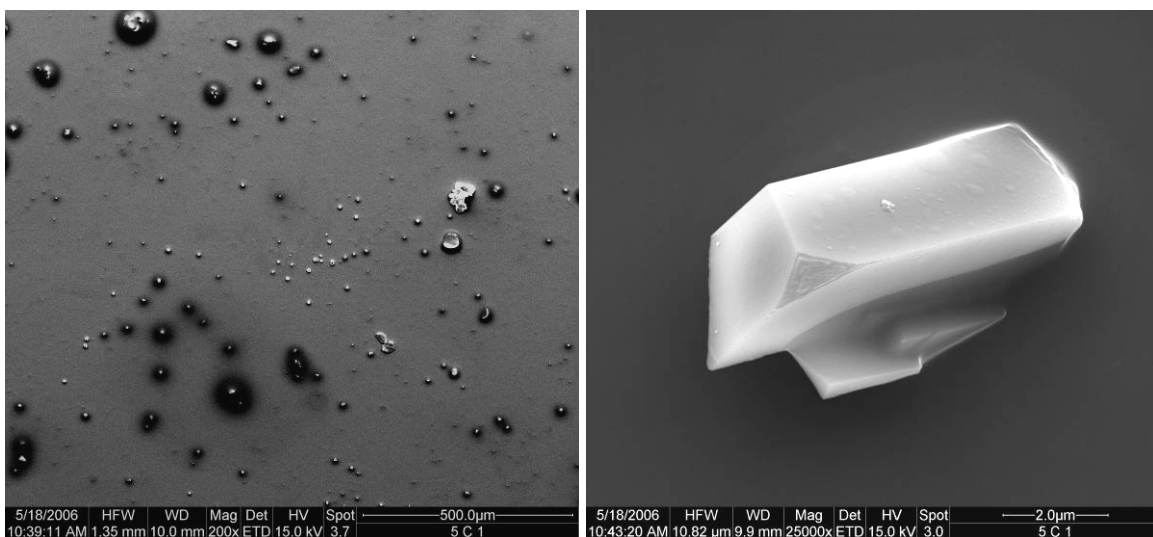


Abbildung 59: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 5 \text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6 \text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5 \text{ h}$, $\Pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

Besonders interessant sind solche Objekte, die nicht eindeutig Calcit oder Vaterit zugeordnet werden können und trotzdem reproduzierbar auf den Substratoberflächen gefunden werden. Dieses gilt vor allem für die in Abbildung 60 und Abbildung 61 gezeigten blattförmigen Strukturen. Bei dem Objekt in Abbildung 60 erkennt man deutlich, dass es sich um ein dendritisches Aggregat von Nanopartikeln mit einem Partikel-Durchmesser von etwa 100 nm handelt (s. Abbildung 60, rechts). Es ist durchaus möglich, dass es sich bei diesem Objekt um den Vorläufer eines Vaterit-Kristalls handelt. Am unteren Rand des Objekts in Abbildung 60, links, kann man einzelne „Blätter“ eines Vaterit-Florett-Kristalls erkennen (vgl. Abbildung 64, rechts).

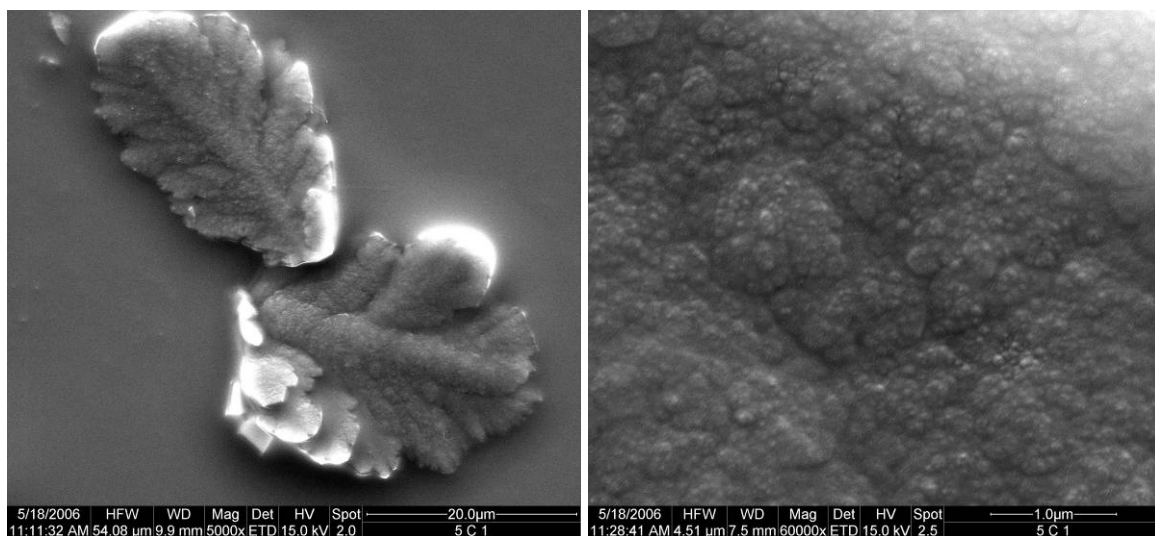


Abbildung 60: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 5\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$. Links: Vergrößerung der Oberfläche des rechten Objekts.

Auch bei den in Abbildung 61 gezeigten Objekten scheint es sich um unterschiedliche Wachstumsstufen eines Vaterit-Kristalls zu handeln. Da Vaterit allerdings nicht thermodynamisch stabil ist, ist es auch möglich, dass sich die hier gezeigten Strukturen schließlich in Calcit umwandeln. So erkennt man auf der oberen Hälfte des Objekts in Abbildung 61, links einen Calcit-Kristall der aus der blattartigen Struktur herauswächst. Letztere Beobachtung kann auch der Grund für die häufig anzutreffenden ineinander verwachsenen Kristalle sein. Es ist sehr gut möglich, dass diese ihren Ursprung in einem Nanopartikel-Aggregat haben. Somit würde es sich bei den Partikeln um Calciumcarbonat-Precursor-Partikel handeln. Ihre kristalline Phase kann nicht direkt aus den REM-Bildern entnommen werden. Somit kann lediglich vermutet werden, dass es sich bei den gezeigten Objekten um amorphes Calciumcarbonat (ACC) handelt.

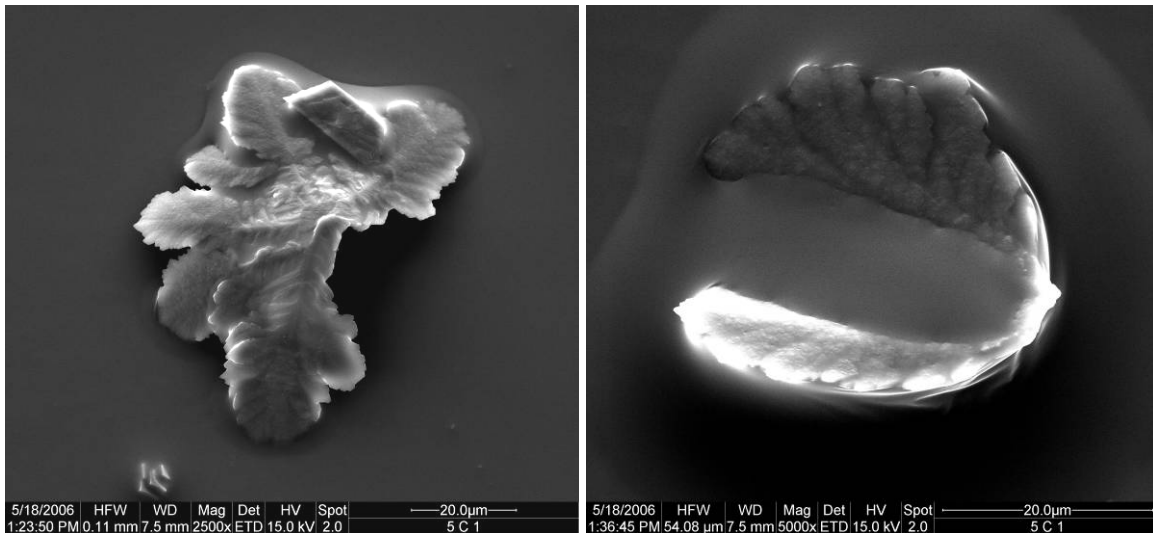


Abbildung 61: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6 \text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5 \text{ h}$, $\Pi = 30 \text{ mN m}^{-1}$.

Man findet diese dendritischen Objekte in größerer Anzahl nur bei sehr tiefen Temperaturen. Bei Temperaturen über $5 \text{ }^\circ\text{C}$ sind solche Strukturen kaum noch zu finden (vgl. aber Abbildung 65 und Abbildung 66). Diese Beobachtung lässt einige Schlüsse zu: Erstens handelt es sich bei den blattartigen Objekten nicht um Artefakte, die beim Aufziehen der Schichten oder beim Eintrocknen von Subphasenrückständen auf der Substratoberfläche entstanden sein könnten. Diese Prozesse sind unabhängig von der Temperatur (das Eintrocknen findet an Luft mit der entsprechenden Raumtemperatur statt) und sollten bei allen Proben gleich häufig auftreten. Zweitens scheinen die Nanopartikel-Aggregate bei niedrigeren Temperaturen stabiler zu sein. Wie mit der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie beobachtet werden konnte (s. Abbildung 53), tritt die Bildung von Partikel-Aggregaten unterhalb des Stearinsäurefilms *in vitro* auch bei höheren Temperaturen auf. Bei höheren Temperaturen wandeln sich die wahrscheinlich sehr instabilen Aggregate schon vor dem Übertragen der Schichten auf die Silizium-Wafer in stabile Kristalle oder Kristallhaufen um. Allerdings findet man bei kürzeren Wachstumszeiten (z.B. 10 min) und höheren Temperaturen (z.B. $20 \text{ }^\circ\text{C}$) keine erhöhte Anzahl der blattartigen Strukturen. Bei niedrigen Subphasenkonzentrationen (s.u.) treten sie aber wieder vermehrt auf.

Abbildung 62 zeigt einen Film, der bei 10°C hergestellt wurde. Die Belegung der Oberfläche mit Kristallen ist ähnlich der Belegung bei 5°C . Allerdings findet man bei 10°C wesentlich weniger unfertige Kristalle. Die meisten Objekte, die man auf der Substratoberfläche findet sind Aggregate aus wenigen (zwei oder drei) Kristallen (Abbildung 62, rechts).

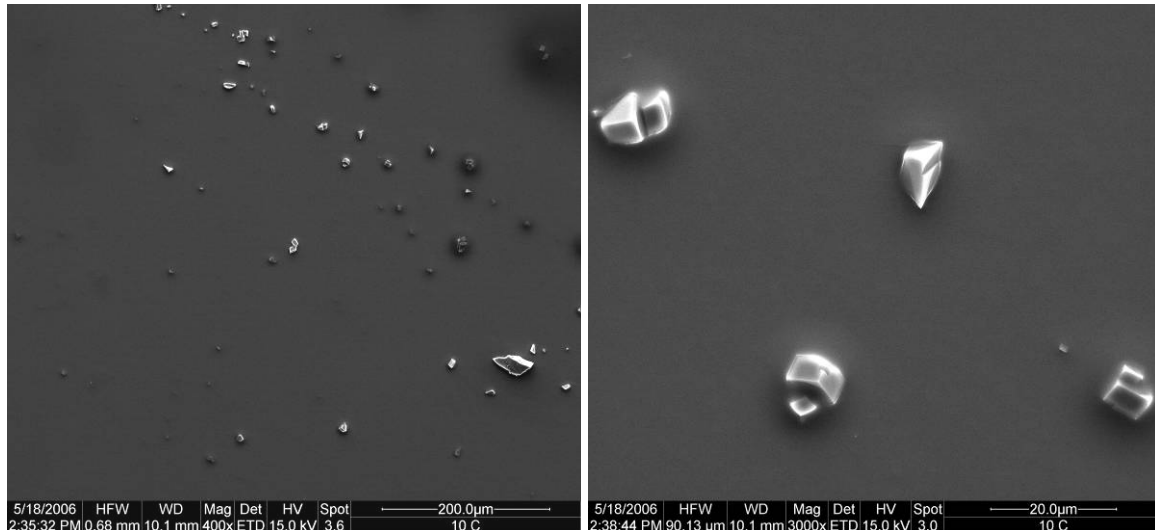


Abbildung 62: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 10^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Bei Proben, die bei 15°C hergestellt wurden (s. Abbildung 63, links), nimmt die Belegungsdichte deutlich zu. Weiterhin erhöht sich die Anzahl der Kristalle, aus denen einzelne Aggregate bestehen (s. Abbildung 63, rechts).

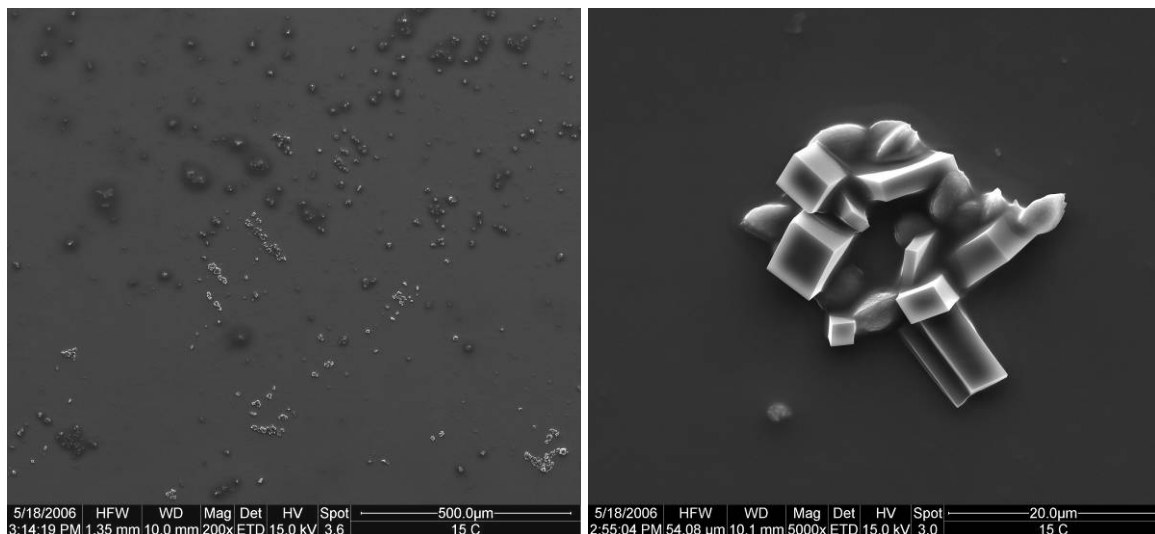


Abbildung 63: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 15^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Bei 20 °C (Abbildung 64) erhöht sich die Oberflächenbelegung nochmals. Weiterhin findet man eine erhöhte Anzahl an voll ausgebildeten Vaterit-Florett-Kristallen (Abbildung 64, rechts). Betrachtet man die Oberfläche der Vaterit-Kristalle, so erkennt man, dass diese ebenfalls aus Nanopartikeln zusammengesetzt ist.

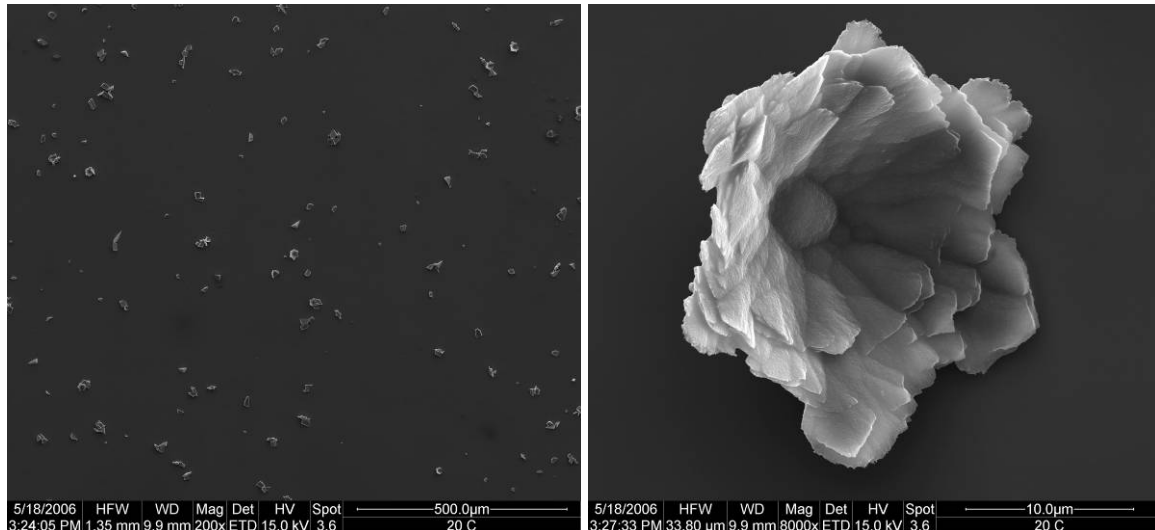


Abbildung 64: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Abbildung 65 zeigt ein Objekt, bei dem es sich wahrscheinlich um einen nicht voll ausgebildeten Vaterit-Kristall mit einem aufgewachsenen Calcit-Kristall handelt. Man erkennt sehr gut die einzelnen Schichten aus Nanopartikeln (hier mit einem Durchmesser von ca. 50 nm, s. Abbildung 65, rechts). Möglich ist auch, dass es sich bei diesem Objekt um ein Überbleibsel der mittels BAM beobachteten Nanopartikel-Schichten handelt.

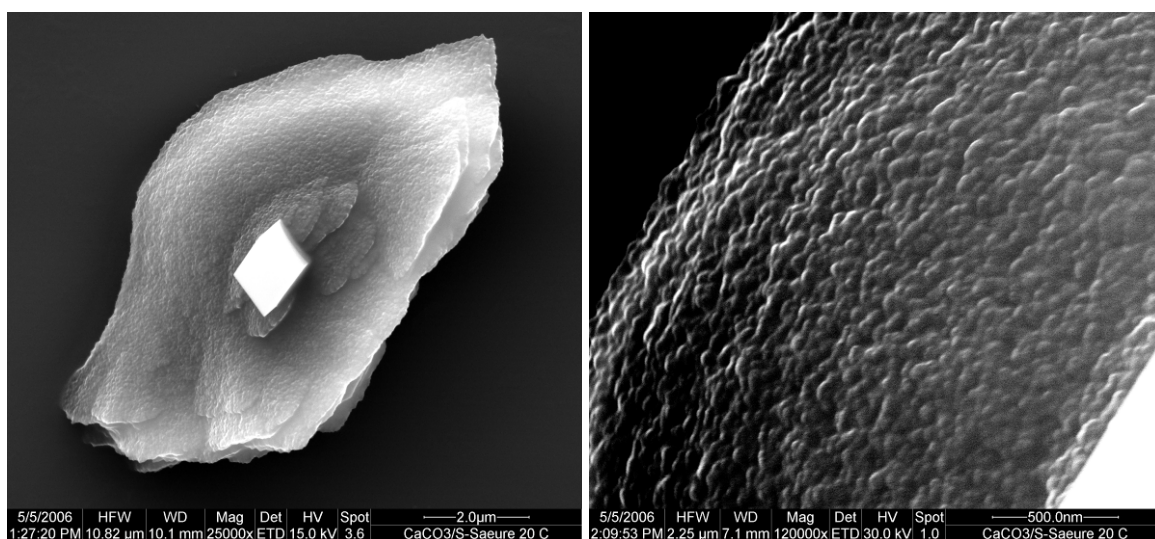


Abbildung 65: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$. Links: Vergrößerung der Oberfläche des rechten Objekts.

Abbildung 66 zeigt ein Aggregat aus ineinander verwachsenen Calcit-Kristallen. Hier kann man erkennen, dass die Kristalle aus einer dünnen Schicht aus Calciumcarbonat hervorgehen (s. Abbildung 66, rechts). Dies ist somit ein weiteres Indiz, dass zunächst ein Precursor-Film entsteht, der sich in die einzelnen Kristalle umwandelt und die Kristalle nicht zunächst epitaktisch an dem Stearinsäure-Monofilm anwachsen und anschließend zu Aggregaten verwachsen.

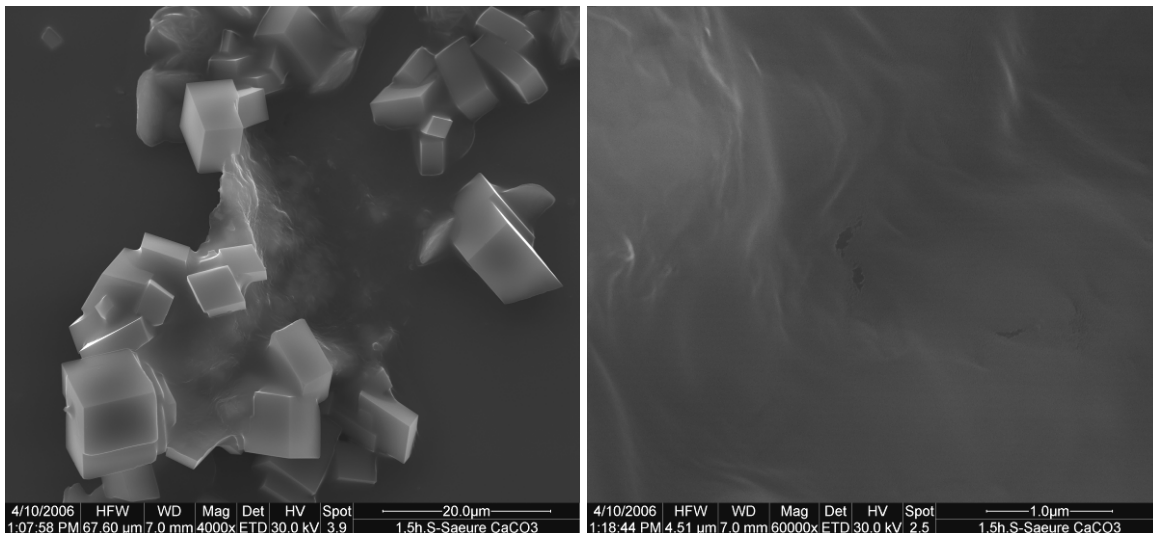


Abbildung 66: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$. Links: Vergrößerung der Oberfläche des rechten Objekts.

Bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung 67) steigt die Oberflächenbelegung weiterhin. Auch beobachtet man größere Aggregate (s. Abbildung 67, rechts).

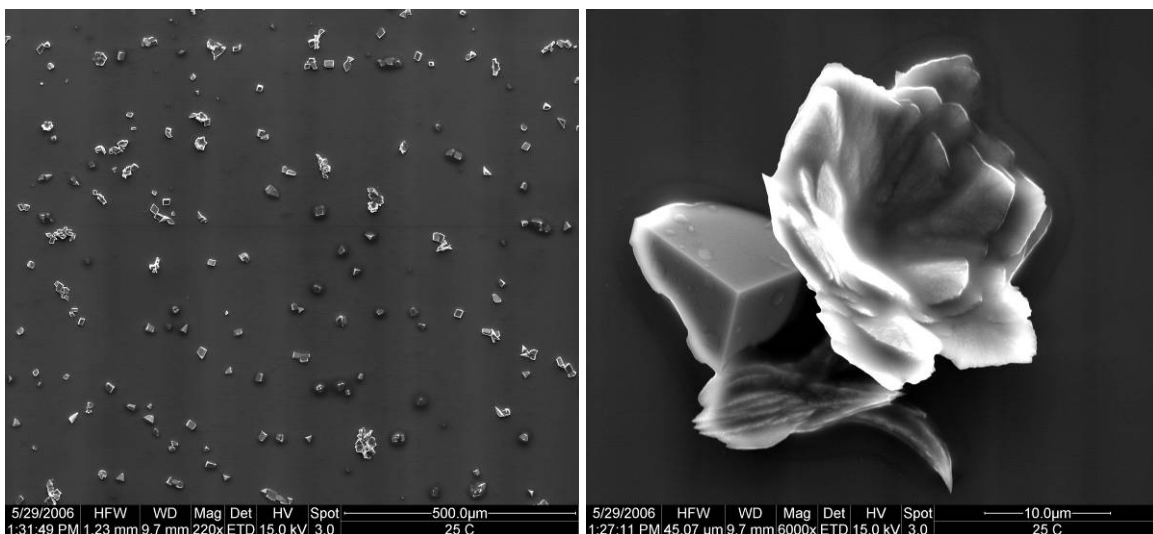


Abbildung 67: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Dieser Trend wird bei 30 °C (Abbildung 68) und 35 °C (Abbildung 69) fortgesetzt. Abbildung 68, rechts und Abbildung 69, rechts zeigen jeweils die gebildeten Aggregate. Neben den Aggregaten kommen immer auch einzelne Kristalle vor. Die erhöhte Kristallbildung ist vor allem mit der geringeren Löslichkeit von CaCO_3 (und $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) bei höheren Temperaturen zu begründen. Entsprechend erhöht sich somit die Menge des kristallinen Materials in der Nähe der Grenzschicht.

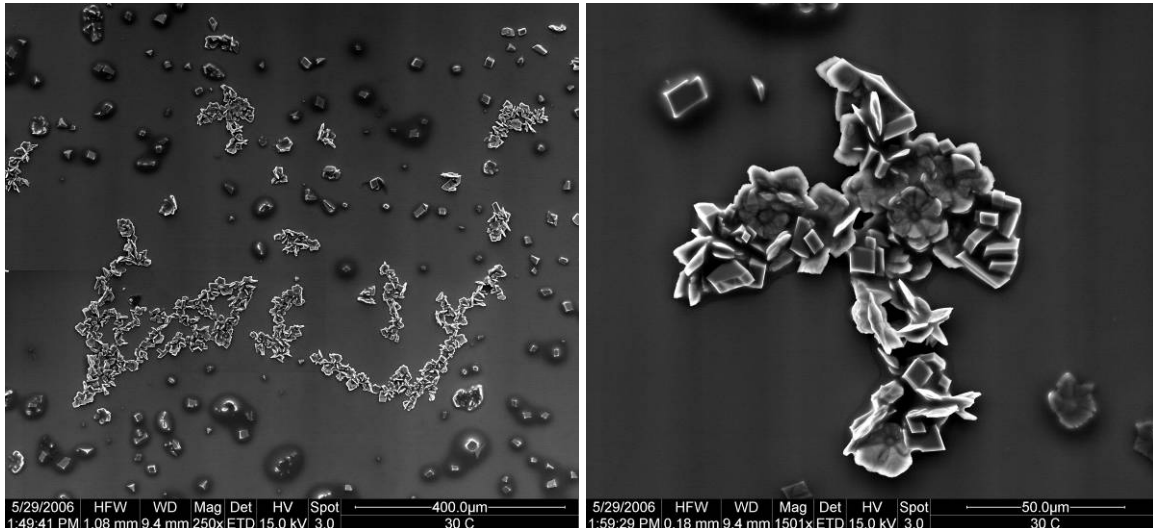


Abbildung 68: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 30\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

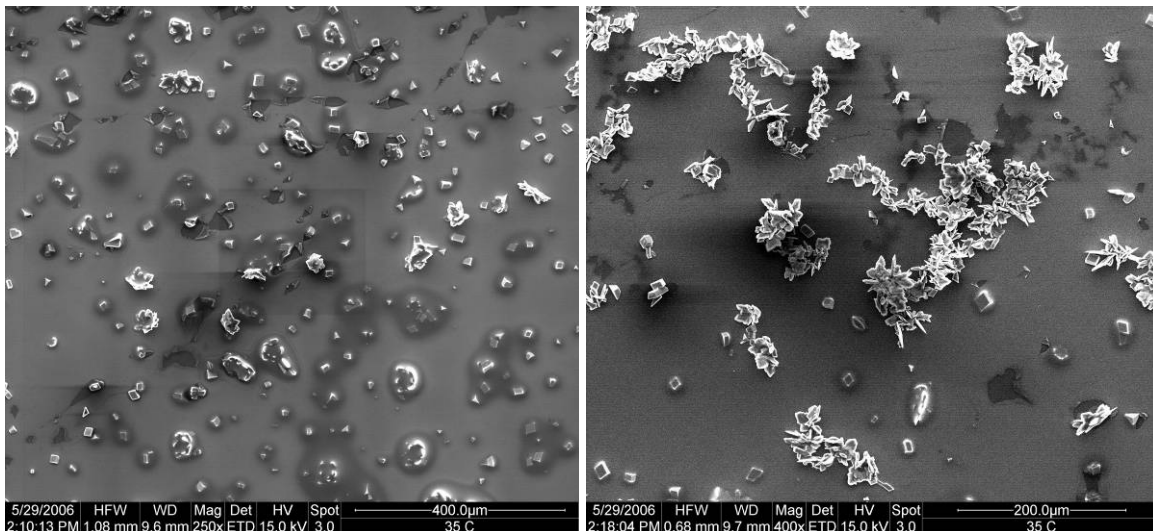


Abbildung 69: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 35\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

Bei 40 °C (Abbildung 70) findet man nur noch wenige, einzelne Kristalle. Dies kann verschiedene Gründe haben. Erstens ist es möglich, dass die Kristalle zur Zeit der Probenentnahme so weit gewachsen sind, dass sie zu groß sind und aufgrund der Schwerkraft auf den Boden des Troges sinken. Zweitens ist es möglich, dass aufgrund der Verdunstung der Subphase und der erhöhten thermischen Bewegung der Stearinsäure-LANGMUIR-Film gestört wurde. Drittens ist es möglich, dass aufgrund der schlechten Löslichkeit von Calciumcarbonat bei 40 °C ein Großteil der Ionen schon in der Subphase ausgefallen ist und so die Konzentration an der Grenzschicht erniedrigt wird.

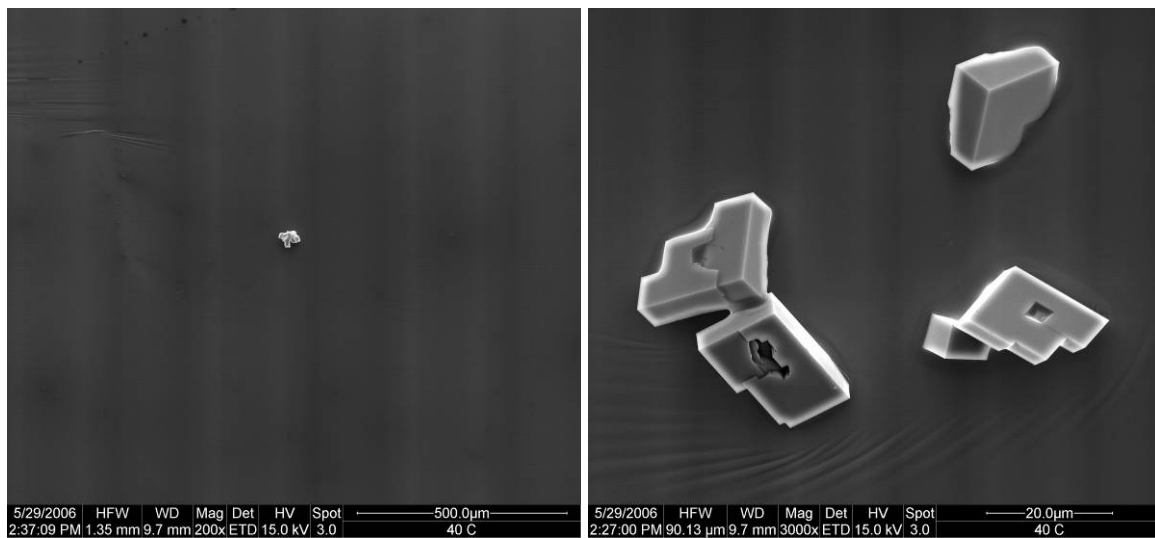


Abbildung 70: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 40\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

3.2.4.6 Konzentrationsabhängigkeit

Die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentration in der Subphase hat ebenfalls einen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat an der Grenzfläche. Grundsätzlich verhält sich die Oberflächenbelegung proportional zur Konzentration: Bei niedrigeren Konzentrationen fällt die Oberflächenbelegung geringer aus (Abbildung 71, a) und bei höheren Konzentrationen höher (Abbildung 71, b).

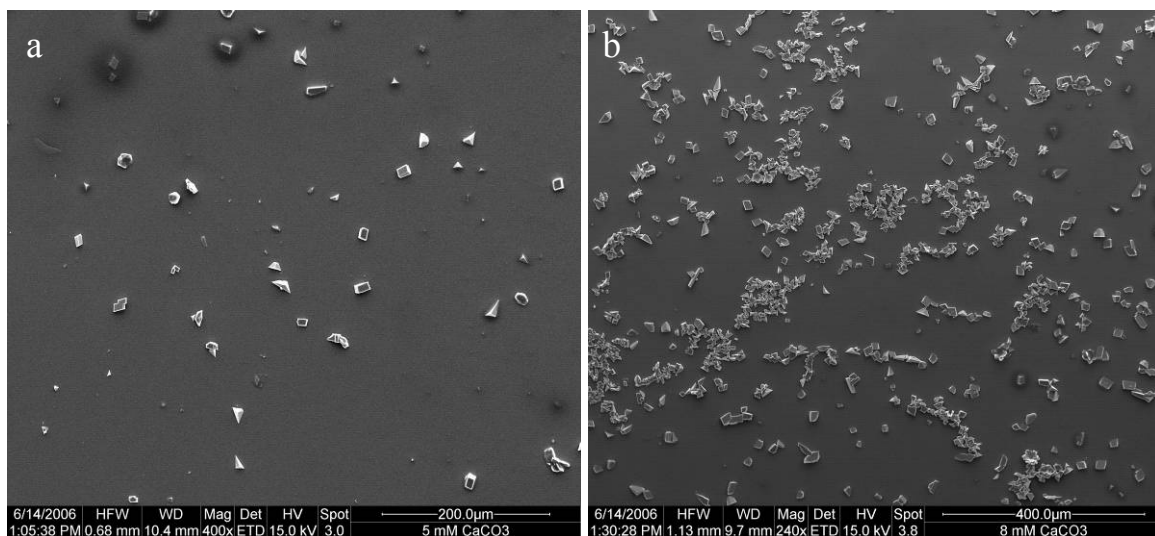


Abbildung 71: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$, a) $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 5\text{ mM}$, b) $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 8\text{ mM}$.

Bei sehr niedrigen Konzentrationen (1 mM) kann man ein Verhalten beobachten, welches dem bei sehr niedrigen Temperaturen ($5\text{ }^\circ\text{C}$) ähnelt. Hier findet man wieder blattartige Objekte (Abbildung 72). Deren Oberflächen bestehen wieder aus Nanopartikeln ($d \approx 200\text{ nm}$), die Partikel scheinen allerdings stärker ineinander verwachsen zu sein - die Oberfläche wirkt glatter (vgl. Abbildung 60).

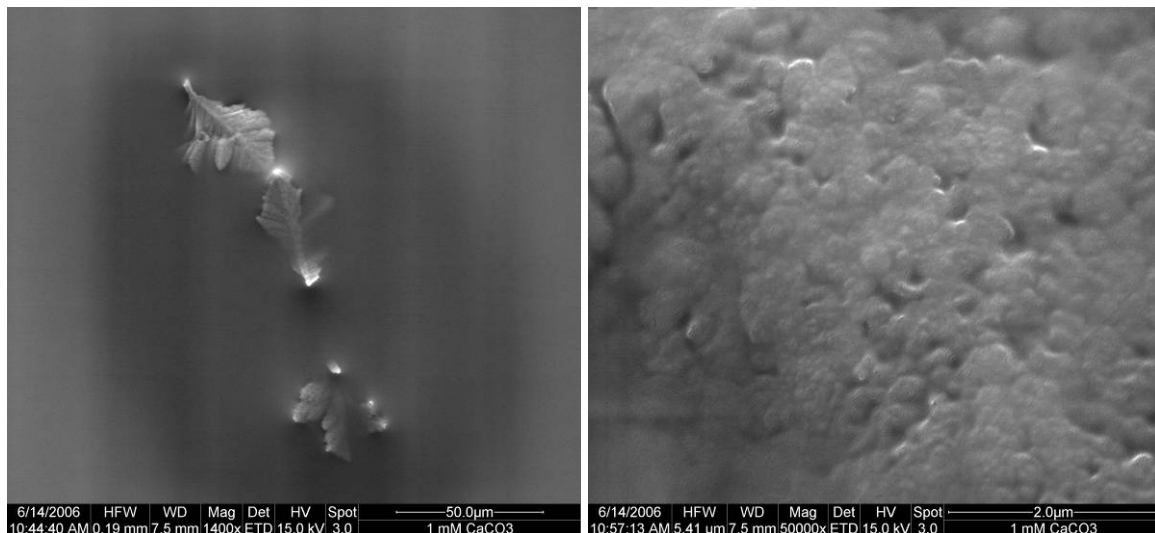


Abbildung 72: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 1\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$. Links: Vergrößerung der Oberfläche des rechten Objekts.

Auch findet man wieder unfertige Kristalle. Abbildung 73 zeigt als Beispiel einen unfertigen Calcit-Kristall. Hier kann man gut erkennen, dass der Kristall nicht aus einem kleineren, perfekten Kristall durch Vervielfältigung der Kristallstruktur wächst, sondern wahrscheinlich eher durch eine Phasenumwandlung und die Zusammenlagerung mehrerer kleinerer Kristalle zu einer mesoskopischen Überstruktur.

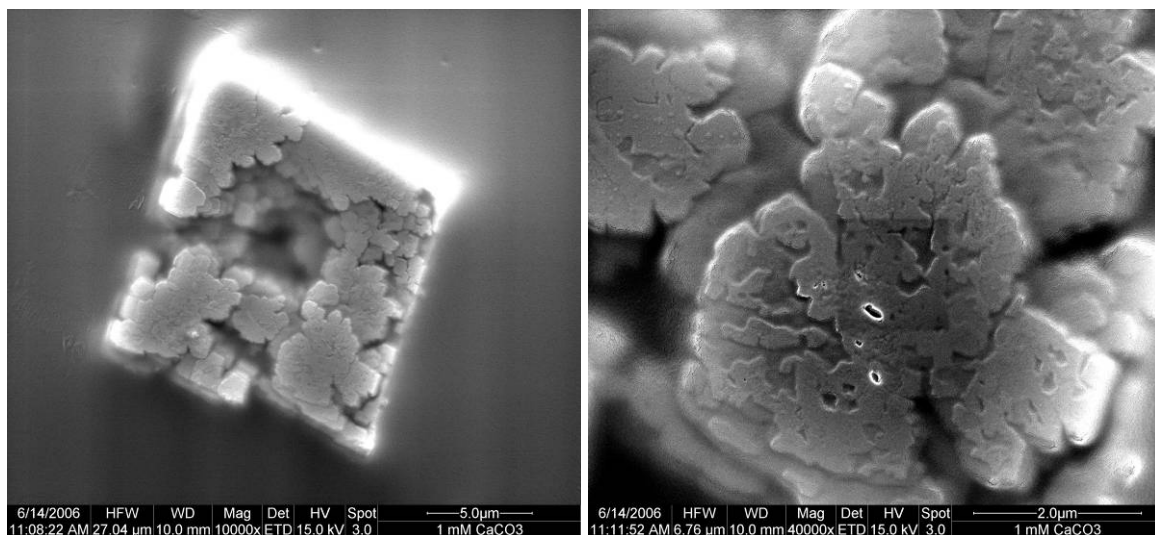


Abbildung 73: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 1\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$.

3.2.4.7 pH-Wert-Abhängigkeit

Der Einfluss des pH-Werts auf das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat an einem Stearinsäure-Film entspricht den Erwartungen: Bei erniedrigtem pH ist die Löslichkeit des Calciumcarbonats stark erhöht, sodass keine Kristallisation stattfindet (Abbildung 74, links). Bei erhöhtem pH ist die Löslichkeit des Calciumcarbonats erniedrigt und die Dichte der Oberflächenbelegung steigt (Abbildung 74, links). Interessanterweise findet man an unter den zuletzt genannten Bedingungen hergestellten Oberflächen kaum Aggregate, sondern hauptsächlich einzelne, isolierte Kristalle, trotz der hohen Anzahl von Kristallen auf der Oberfläche. Die Erhöhung des pH-Werts scheint somit die Bildung von dünnen Calciumcarbonat-Filmen, den Vorläufern der Kristall-Aggregate (s. Abbildung 66), zu erschweren. Dies kann mit dem veränderten Protonierungszustand der Stearinsäure-Kopfgruppen zusammenhängen. Auch ist es möglich, dass die Precursor-Aggregate unter erhöhtem pH zu instabil werden, bzw. es aufgrund veränderter Oberflächenladungen der Precursor-Partikel gar nicht erst zu einer Aggregatbildung kommt. Zu einer detaillierteren Diskussion des letzteren Zusammenhangs siehe [181].

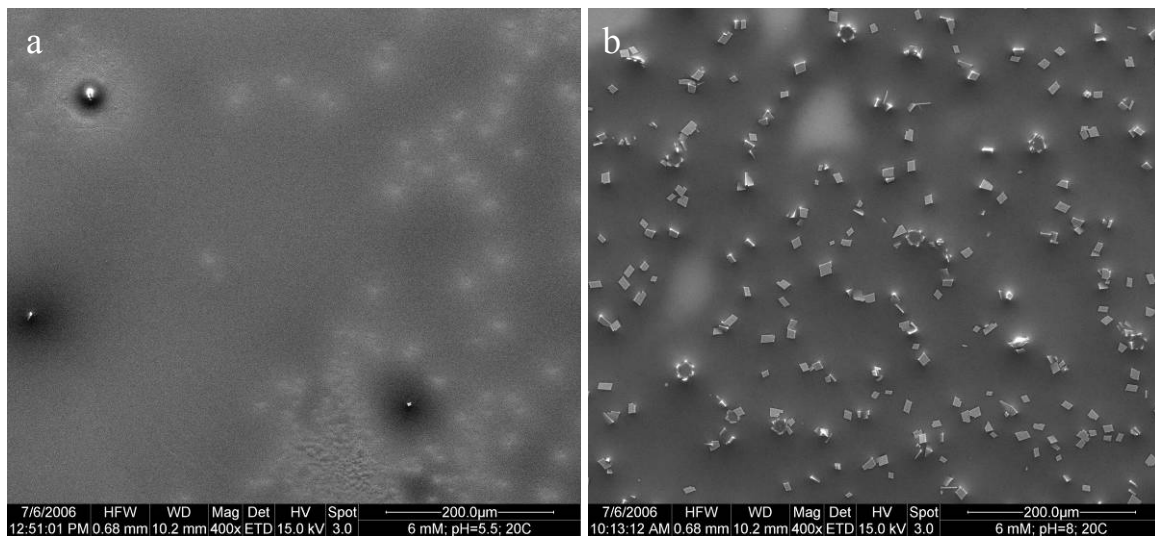


Abbildung 74: Substrat: silanisierter Silizium-Wafer, $T = 20\text{ °C}$, $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 6\text{ mM}$, $t_{\text{Wachstum}} = 1,5\text{ h}$, $\Pi = 30\text{ mN m}^{-1}$, a) $\text{pH} = 5,5$, b) $\text{pH} = 8$.

3.2.5 Torsionspendel

Die Untersuchung des Kristallisationsverhaltens von Calciumcarbonat unter einem Stearinsäure-Monofilm mit dem Torsionspendel stößt an die Grenzen der Möglichkeiten dieser Methode, deren Limitierung vor allem in dem recht engen Wertebereich von Viskosität und Elastizität der untersuchten Filme liegt.

Ein fest-kondensierter Stearinsäurefilm auf reinem Wasser lässt sich problemlos untersuchen. Es wurde zunächst die Menge an Stearinsäure berechnet, die benötigt wird um einen fest-kondensierten Film zu erzeugen (100 μL 0,1 mM Stearinsäure in CHCl_3). Die hierzu benötigten Daten wurden einer Π/A -Isotherme von Stearinsäure auf Wasser entnommen [181]. Die Auslenkung des Pendels um 2° ergibt eine gedämpfte Oszillation (Abbildung 75). Aus dieser erhält man eine Oberflächenviskosität von $\eta = 6,69 \cdot 10^{-3}$ mNs/m und eine Oberflächenelastizität von $G = 0$ mN/m (der tatsächlich gemessene Wert ist $-1,53 \cdot 10^{-3}$ mN/m; der negative Wert ergibt sich aus Ungenauigkeiten des Fitting-Algorithmus).

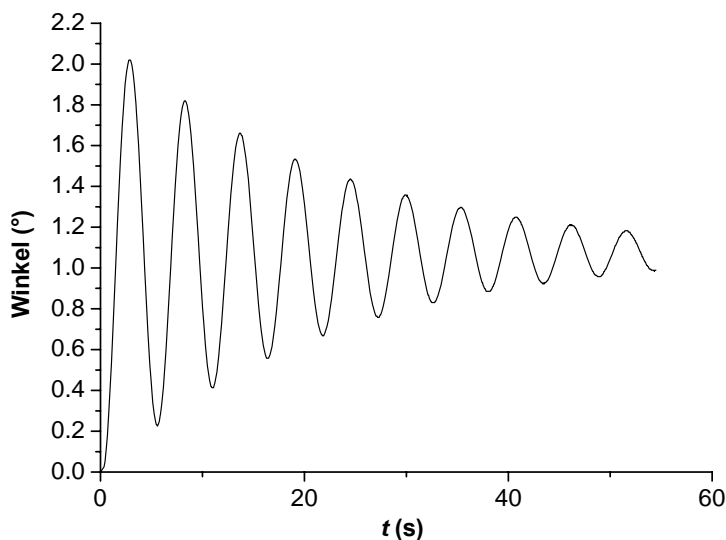


Abbildung 75: 100 μL einer 0,1 mM Stearinsäure auf Wasser, $\Pi \approx 30$ mN m^{-1} .

Tauscht man die reine wässrige Phase gegen eine 4 mM CaCl_2 -Lösung aus, steigen Viskosität und Elastizität des Stearinsäure-Films sprunghaft an. Bei der ersten Messung nach der Spreitung der Stearinsäure erhält man noch eine gedämpfte Schwingung, die durch Anfitten ausgewertet werden kann ($\eta = 2,03 \cdot 10^{-1}$ mNs/m, $G = 1,28 \cdot 10^{-2}$ mN/m). Nach etwa 10 min nach der Spreitung der Stearinsäure sind η und G so hoch, dass eine Kriechkurve entsteht. Diese ist nicht eindeutig auswertbar (s. 2.4.2). Aus der Betrachtung der Kriechkurven erkennt man, dass Viskosität und Elastizität des Films mit der Zeit stetig ansteigen (s. Abbildung 76).

Die Filme verhalten sich aber auch noch nach 60 min wie eine viskoelastische Flüssigkeit. Das ist daran zu erkennen, dass sich im Rahmen der Messgenauigkeit die Kriechkurve an den Ruhepunkt der gedämpften Schwingung annähert. Der Anstieg von Viskosität und Elastizität des Films liegt in der Anlagerung von Calcium-Ionen an die Stearinsäure begründet. Die Calcium-Ionen verbrücken bis zu vier Stearinsäure-Moleküle und erhöhen somit die Festigkeit des Films [83].

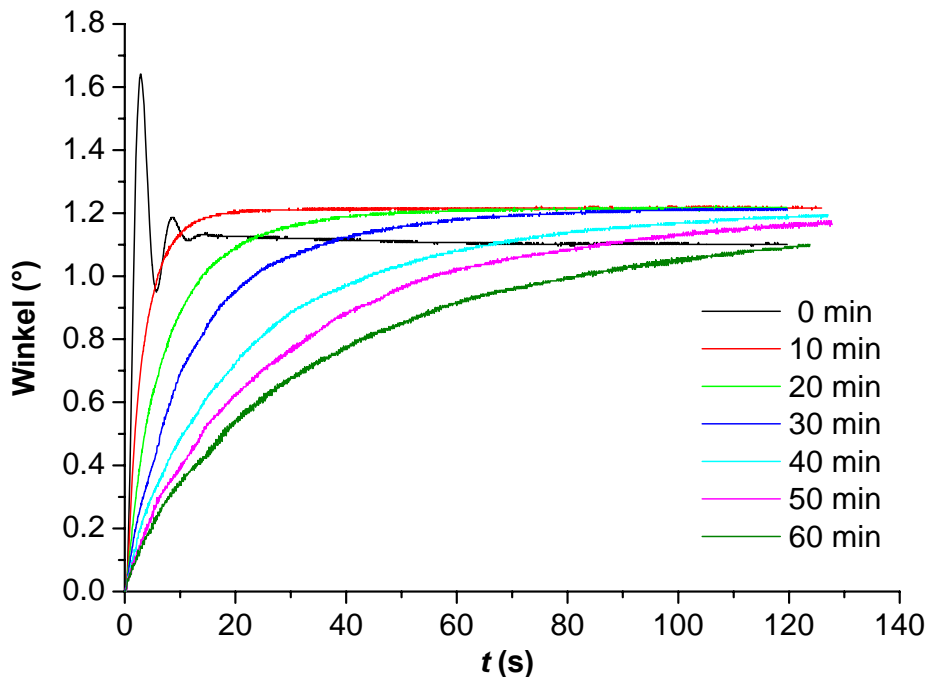


Abbildung 76: 100 μL 0,1 mM Stearinsäure auf einer 4 mM CaCl_2 -Subphase.

Verwendet man 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung als Subphase, so steigen η und G wesentlich langsamer. Erst nach 70 min entsteht eine Kriechkurve (s. Abbildung 77). Nach 80 min verhält sich der Film wie ein viskoelastischer Festkörper, d.h. die Elastizität des Films weist einen höheren Wert auf als die Viskosität. Dies ist daran zu erkennen, dass die Kriechkurven nicht den Ruhepunkt der gedämpften Schwingung erreichen, sondern das Pendel mit fortschreitender Zeit und somit steigendem elastischem Anteil einen immer kleiner werdenden Teil der durch die Auslenkung durch den Motor vorgegebenen Strecke zurücklegt. Bei einer Messzeit über 110 min ist die Auflösung des Geräts nicht hoch genug, um die Auslenkung des Pendels darzustellen. Ab dieser Zeit bewegt sich somit das Pendel so gut wie gar nicht mehr, trotz der durch den Motor vorgegebenen Torsion des Drahtes.

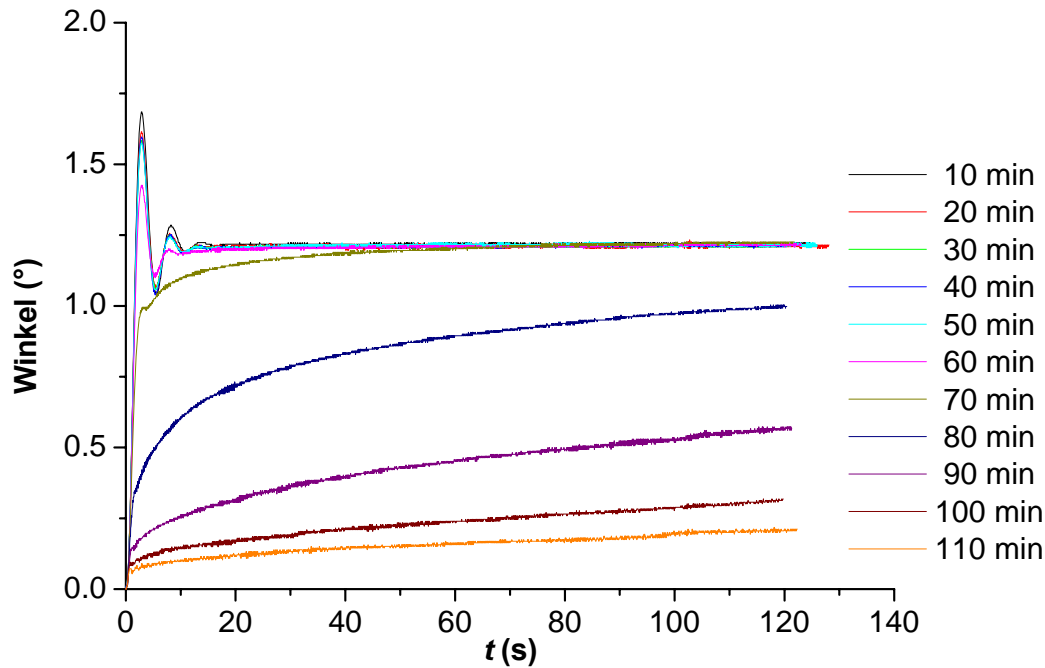


Abbildung 77: 100 μL 0,1 mM Stearinsäure auf einer 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Subphase.

Die Auftragung der Ergebnisse aus den ersten sieben Messungen ergibt einen leichten Anstieg von η und G (Abbildung 78). Man erkennt, dass sich der Film in den ersten 70 min wie eine viskoelastische Flüssigkeit verhält. Wie oben besprochen, findet der Anstieg der Elastizität erst nach dieser Zeit statt. Wahrscheinlich lagern sich zunächst Calcium-Ionen an den Stearinsäurefilm an, wodurch eine Verbrückung der Stearinsäuremoleküle stattfindet. Der starke Anstieg der Elastizität liegt möglicherweise in der Bildung eines Calciumcarbonat Precursor-Films begründet, wie man ihn unter dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop beobachten kann (s. Abbildung 53). Der mittels BAM beobachtete Zeitrahmen der Filmbildung stimmt grob mit den rheologischen Messungen überein.

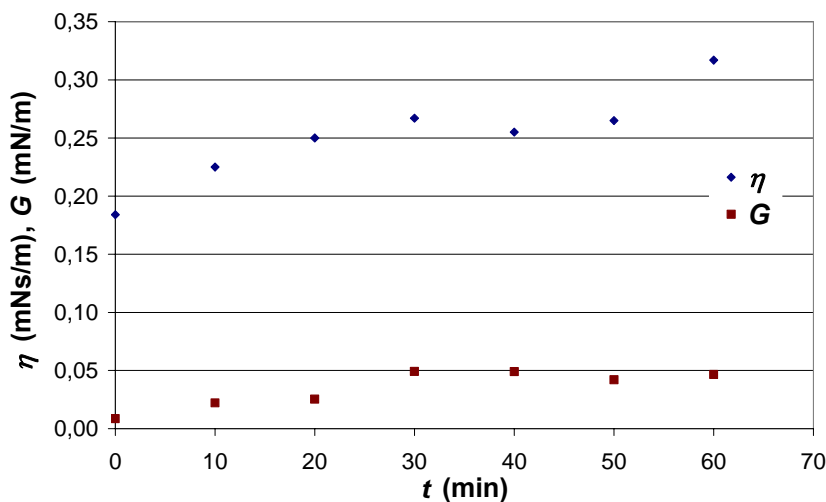


Abbildung 78: : 100 μL 0,1 mM Stearinsäure auf einer 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Subphase; Auswertung der ersten 70 min der in Abbildung 77 gezeigten Messung.

3.2.6 Dynamische Lichtstreuung

Die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Subphase wurde mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Die Grenzfläche selber konnte nicht untersucht werden, da die Größenbestimmung der Teilchen aus deren Diffusion in der Volumenphase resultiert. Es wurde eine 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung vermessen, die zuvor gefiltert wurde (Porengröße des Filters: 450 nm). In der Lösung wurden Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 284,8 nm und einer sehr breiten Größenverteilung gefunden. Die Größe der Partikel ändert sich nicht mit der Zeit. Die Nanopartikel sind etwas größer als die mittels REM gefundenen Partikel (hier wurden Nanopartikel mit Durchmessern von etwa 50 bis 200 nm beobachtet). Allerdings misst man mit der DLS den hydrodynamischen Radius, wohingegen man mit der REM eingetrocknete Partikel beobachtet. Die breite Größenverteilung resultiert wahrscheinlich aus der Aggregatbildung der Teilchen. Somit ist es sehr gut möglich, dass es sich bei den mittels DLS in der Volumenphase gefundenen Teilchen um dieselben Teilchen, die mittels REM und BAM gefunden wurden, handelt. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich die Precursor-Partikel schon in der Volumenphase bilden. Die Partikel sind über einen längeren Zeitraum stabil und aggregieren teilweise in der Volumenphase, vor allem aber an der Stearinsäure-Grenzfläche. Die Aussagekraft dieser Messungen ist allerdings dadurch begrenzt, dass die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung nicht stabil ist und sich mit der Zeit Kristalle in der Lösung bilden. Diese Kristalle sinken aber auf den Boden der Küvette, sodass man lediglich die Precursor-Partikel mit einer relativ konstanten Größe misst.

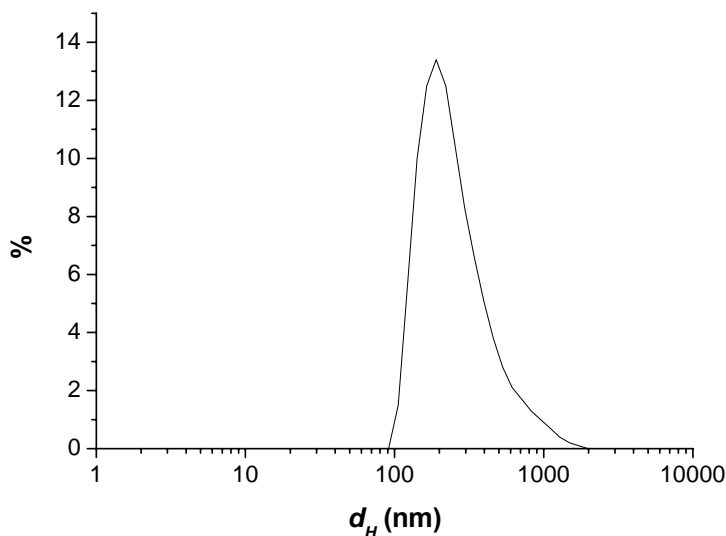


Abbildung 79: Anzahlgewichtete Größenverteilung von Partikeln in einer 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung. $d = 284,8$ nm, Halbwertsbreite = 196,6 nm.

Es wurden ebenfalls Messungen mit einer geschlossenen Stearinsäure-Monoschicht (3,5 μL einer 0,1 mM Stearinsäure-Lösung in Chloroform) auf der Oberfläche der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung in einer Küvette durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen unterschieden sich nicht von denen ohne Stearinsäure-Schicht. Wie zu erwarten war, hat der Monofilm an der Grenzfläche keinerlei Einfluss auf die Partikelbildung in der Subphase.

Weiterhin wurde der Einfluss des Filtrierens auf die Partikelbildung untersucht, indem die Messungen auch nach einer Filterung mit einem Filter der Porengröße 0,1 μm durchgeführt wurden. Auch hier ergaben sich keinerlei Abweichungen. Die Partikel bilden sich somit sofort nach der Filtration neu. Allerdings ist diese Methode nicht geeignet, um Genaueres über die Entstehung der Partikel zu erfahren, da es durch die Filtration nicht möglich ist, eine Lösung herzustellen, die überhaupt keine Partikel mehr enthält. Für solche Untersuchungen bieten sich andere Systeme an, wie z.B. die Untersuchung der Nukleation von CaCO_3 durch das Zusammengeben von CaCl_2 und NaNH_4 in einer Stopped-Flow-Apparatur [185].

Das Zeta-Potential der Partikel liegt in der Nähe von 0 mV. Das niedrige Zeta-Potential erklärt somit auch die Neigung der Partikel zur Aggregation.

3.2.7 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens von CaCO_3 an einem Stearinsäure-LANGMUIR-Film an der Luft/Wasser-Grenzfläche zeigen, dass die Kristallbildung über eine Precursor-Phase verläuft. Dieser Precursor besteht aus CaCO_3 -Nanopartikeln, welche in der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung entstehen und sich unter dem Stearinsäurefilm anlagern. Möglich ist auch, dass in unmittelbarer Nähe zur Grenzschicht in noch größerer Anzahl Partikel entstehen, da in der Nähe des Stearinsäure-Films die Konzentration an Ionen erhöht ist. Die erhöhte Ionen-Konzentration in der Nähe der Grenzschicht ermöglicht auch die Aggregation der Partikel und stellt Material zum weiteren Wachstum der Kristalle zur Verfügung. Die Nanopartikel wurden in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung nachgewiesen und in Aggregaten auf den mit der LB-Technik präparierten Filmen gefunden. Die Beobachtungen decken sich mit den schon in der Diplomarbeit [181] durchgeführten Experimenten mit dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop.

Besonders deutlich wird das Vorhandensein der Precursor-Phase bei der Bildung von Aggregaten von Calcit- und/oder Vaterit-Kristallen. Ginge man von einer direkten Templatwirkung des Stearinsäure-Films aus, so sollten eher einzelne und vor allem gleichmäßig angeordnete Kristalle entstehen. Die gefundenen Aggregate zeigen dahingegen keine bevorzugte Anordnung der Kristalle. Ein durch einen Precursor-Film gesteuertes Wachstum scheint allerdings nur bei bestimmten Bedingungen vorzuherrschen. So entstehen bei einem erhöhten pH-Wert nur einzelne Kristalle trotz des erhöhten Übersättigungsgrades, woraus geschlossen werden kann, dass hier ein anderer Bildungsmechanismus vorherrscht (vgl. [183, 186, 187]).

Weiterhin wird der Precursor-Film durch tiefe Temperaturen oder niedrige $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Konzentrationen stabilisiert. Da der Übersättigungsgrad in der Nähe des Stearinsäure-Films bei unterschiedlichen Bedingungen in etwa gleich sein sollte (s. 1.8), spielt bei dieser Beobachtung vor allem der niedrige Übersättigungsgrad in der Subphase eine Rolle. Möglicherweise kommt es wie auch bei höheren Übersättigungsgraden in der Subphase zu einer Bildung des Precursor-Films an der Monoschicht. Der Übersättigungsgrad in der Subphase reicht allerdings nicht aus, um die Partikelaggregate in fertige Kristalle umzuwandeln. Es ist aber durchaus möglich, dass sich der Precursor-Film in eine stabilere CaCO_3 -Modifikation umwandelt, die auch noch nach der Präparation der Schichten mittels LB-Technik auf der Oberfläche verbleiben.

3.2.8 Modelle

Die Beobachtungen lassen sich anschaulich in einem vereinfachten Modell darstellen (Abbildung 80). Die Ionen der Subphase lagern sich von unten an den Stearinsäure-Film an (Abbildung 80, i). In der Lösung entstehen CaCO_3 -Precursor-Partikel (Abbildung 80, ii), welche unterhalb des Monofilms aggregieren (Abbildung 80, iii). Aus den Aggregaten bilden sich anschließend Calcit- oder Vaterit-Kristalle, welche vorwiegend als ineinander verwachsene Aggregate vorliegen (Abbildung 80, iv). Die Größenverhältnisse im Modell spiegeln nicht die tatsächlichen Relationen wider.

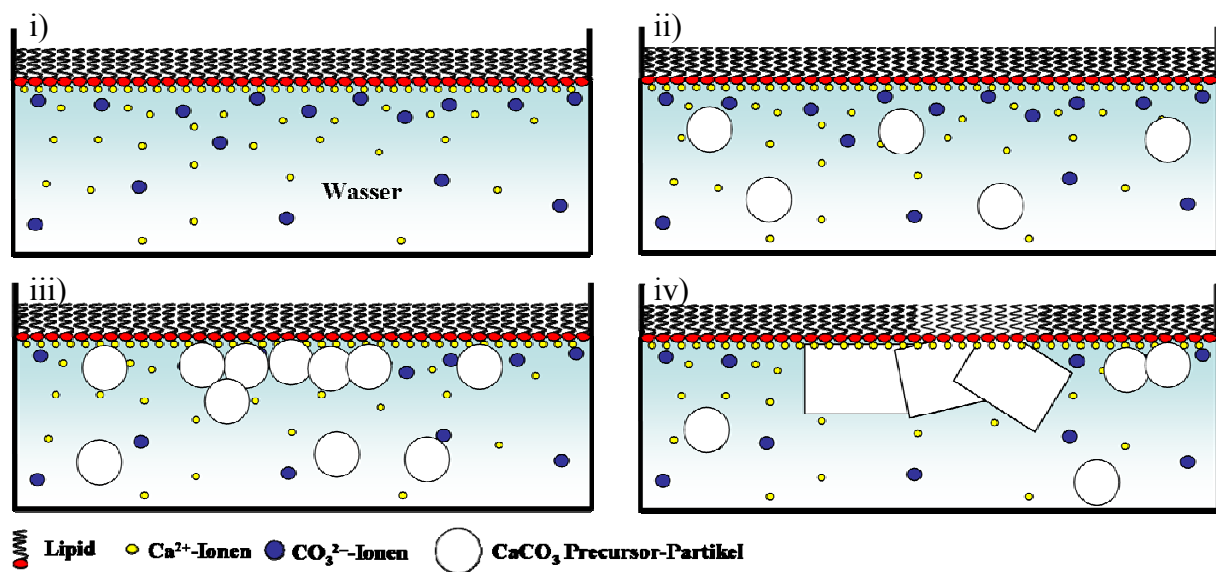


Abbildung 80: Schema zur Kristallbildung unterhalb eines Stearinsäure-LANGMUIR-Films.

3.3 Calciumcarbonat-Schichten mit Polyacrylsäure

Es existieren einige Arbeiten, in denen geschlossenen Calciumcarbonat-Schichten unter LANGMUIR-Filmen mit Zuhilfenahme löslicher Polymere, wie z.B. Polyacrylsäure hergestellt wurden (z.B. [188], s. auch 1.11.1). Die Polyacrylsäure wirkt als Inhibitor in Bezug auf die Kristallbildung – vor allem in der Volumenphase – und stabilisiert die Precursor-Phase, welche sich unter dem Langmuir-Film bildet. Da solche Filme über einen sehr langen Zeitraum stabil sind, ohne dass die stabilen Modifikationen von Calciumcarbonat entstehen, konnte ACC in solchen Schichten mittels Synchrotron-Experimenten eindeutig nachgewiesen werden [108]. Im Folgenden wird die Bildung einer solchen Schicht mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nachvollzogen.

3.3.1 Lichtmikroskopie

Zunächst wurde das Schichtwachstum mithilfe der Lichtmikroskopie untersucht. Dafür wurde eine 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung in eine Kristallisierschale gegeben und mit einem fest-kondensierten Stearinsäure-Monofilm bedeckt (20 μL 1 mM Stearinsäurelösung in Chloroform). Zusätzlich wurde die Subphase mit einer geringen Menge an Polyacrylsäure (PAA, $M_w = 2100$ g/mol) versetzt. Die entstandenen Schichten wurden auf Deckgläschen übertragen und unter dem Lichtmikroskop betrachtet (Abbildung 81). Man erkennt deutlich einen dünnen Film, dessen Schichtdicke sich mit zunehmender PAA-Konzentration erhöht. Weiterhin erkennt man, dass bei niedrigen PAA-Konzentrationen eine erhöhte Anzahl von Calciumcarbonat-Kristallen an der Schicht anhaften. Bei höheren PAA-Konzentrationen wird die Bildung von Calciumcarbonat-Kristallen weitestgehend inhibiert.

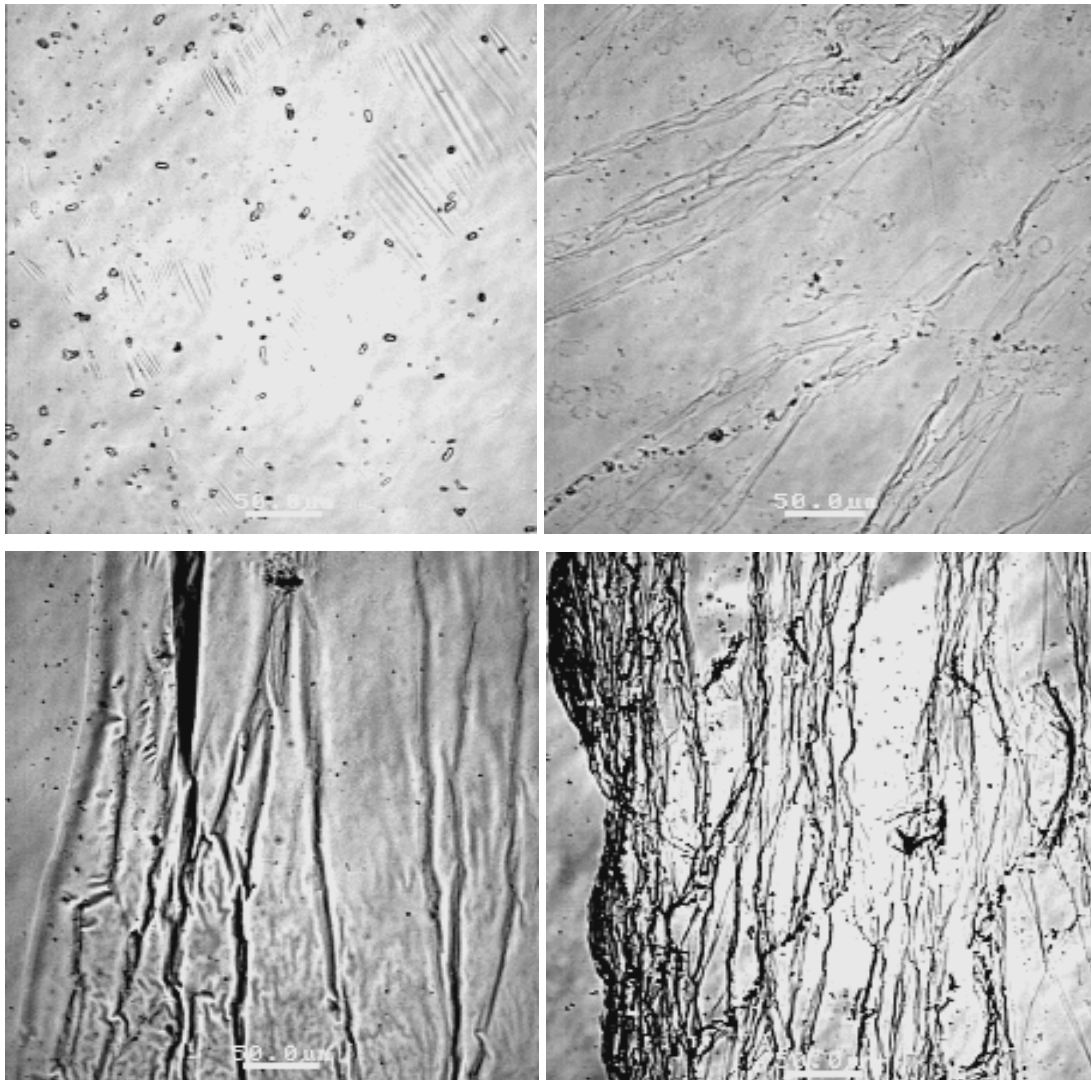


Abbildung 81: Lichtmikroskopische Bilder eines CaCO_3/PAA Dünnsfilms, hergestellt unter einer Stearinsäure-Monoschicht auf 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung; a) 0,05 mg/mL PAA, 48 h, b) 0,1 mg/mL PAA, 48 h, c) 0,15 mg/mL PAA, 24 h, d) 0,3 mg/mL PAA, 24 h.

3.3.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die Entstehung der Filme kann auch mit dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop beobachtet werden. Hierfür wird zunächst ein fest-kondensierter Stearinsäure-Film durch Komprimieren auf einem LANGMUIR-Trog hergestellt. Anschließend wird die Polyacrylsäure langsam mit einer Spritzenpumpe in die Subphase eingeleitet, sodass eine Endkonzentration von 0,1 mg/mL entsteht.

Die Entstehung der Schichten ist allerdings nicht so deutlich zu erkennen wie unter dem Lichtmikroskop. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass der stark wasserhaltige Mischfilm aus PAA und ACC im Gegensatz zu der Stearinsäureschicht nur einen sehr schwachen optischen Kontrast (geringe Brechungsindex-Differenz zu Wasser) hervorruft.

Lösliche Polymere wie PAA, Proteine oder auch Polysaccharide sind erfahrungsgemäß nur sehr schwierig mittels BAM darzustellen.

Dennoch kann man eine Veränderung der Oberfläche mit der Zeit beobachten. Diese Veränderung macht sich vor allem in dem Auftreten von einzelnen Partikeln bemerkbar. Möglicherweise handelt es sich hierbei um amorphe Calciumcarbonatpartikel, die in den zitierten Arbeiten nachgewiesen wurden.

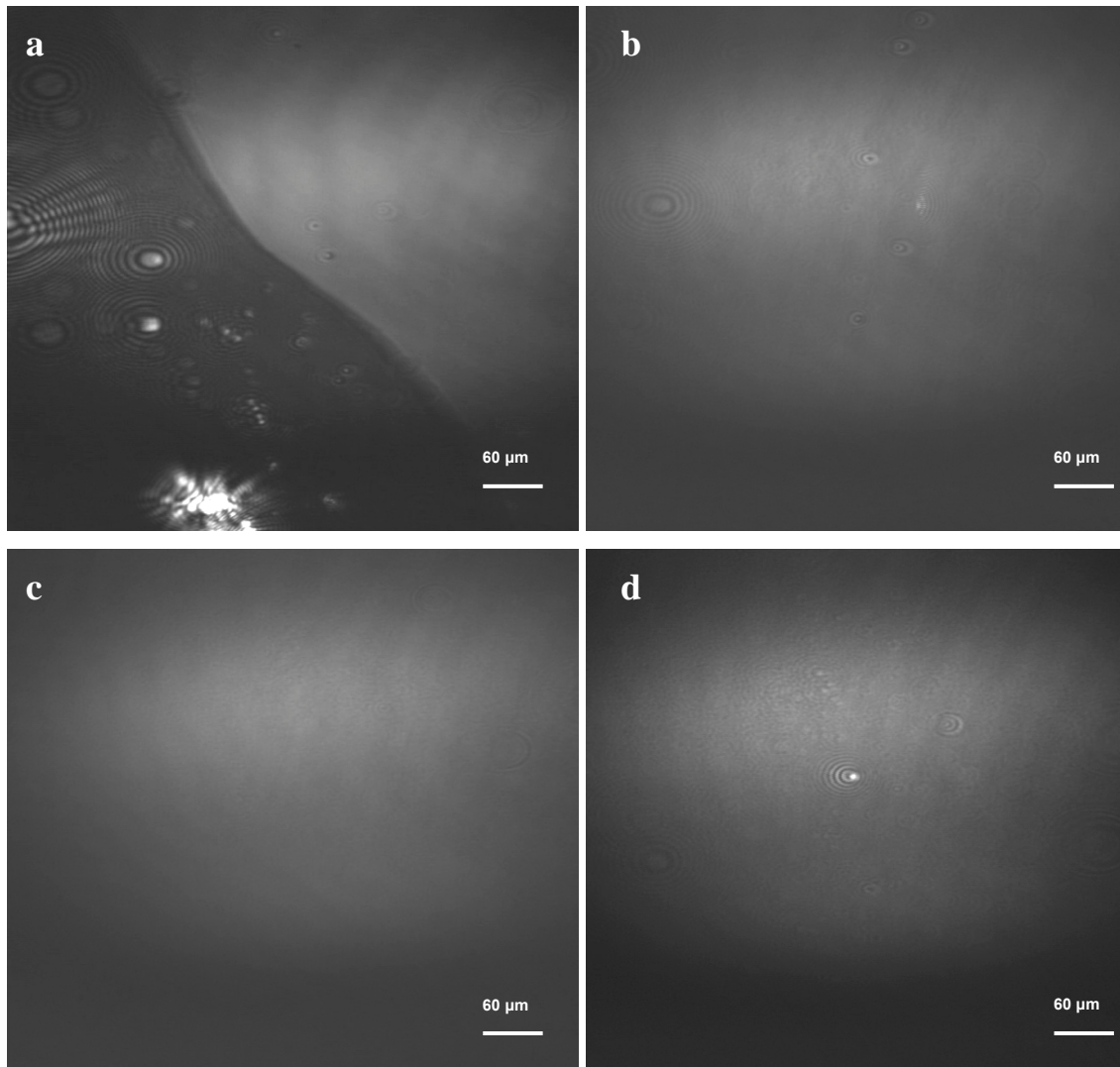


Abbildung 82: Stearinsäure-Monoschicht auf einer 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und 0,1 mg/mL PAA; a) sofort nach der vollständigen PAA-Zugabe, $t = 0$ min die Stearinsäure-Schicht befindet sich auf der rechten Bildhälfte, b) nach 3 min, c) nach 4 h, d) nach 6 h.

3.3.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Für die Raster-Elektronen-Mikroskopie wurden die Filme genauso wie für die Lichtmikroskopie vorbereitet, allerdings wurden Silizium-Wafer für die Vorbereitung der Schichten für die REM verwendet.

Parallel zur Elektronen-Mikroskopie wurde eine EDX-Analyse der Oberflächen durchgeführt. Die Schichten waren jedoch so dünn, dass lediglich das Silizium der Wafer detektiert werden konnte (s. Abbildung 83). Somit kann die Dicke der Schichten auf weit unter 100 nm geschätzt werden.

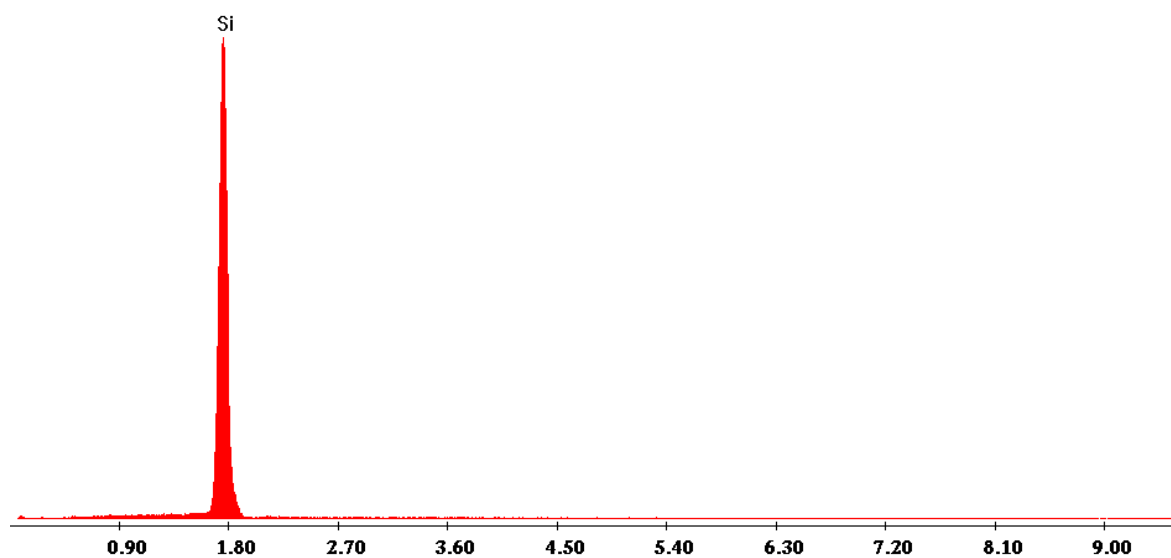


Abbildung 83: EDX-Spektrogramm eines Calciumcarbonat/Polyacrylsäure-Dünnsfilms.

Die Raster-Elektronen-Mikrographen (Abbildung 84 - Abbildung 85) zeigen zusammenhängende, geschlossene Filme. Nach relativ kurzer Wachstumszeit (2 h, Abbildung 84, a,b) sind die Filme noch sehr rau. Man erkennt deutlich, dass das Filmwachstum noch nicht abgeschlossen ist. Weiterhin erkennt man, dass, während der Film noch rau, unfertige Bereiche aufweist, es schon zu einer Bildung von Multischichten kommt (Abbildung 84, b). Mit fortschreitender Wachstumszeit (Abbildung 84, c-f) werden die Filme dann immer glatter. Die Abbildung 84, a,d,f zeigt Randbereiche der Filme um die Unterscheidung der Filme vom Untergrund zu ermöglichen. Es ist bemerkenswert, dass bei den extrem dünnen Filmen kaum Risse oder Faltungen auf der Oberfläche auftreten. Dieses spricht für eine hohe Stabilität der Filme.

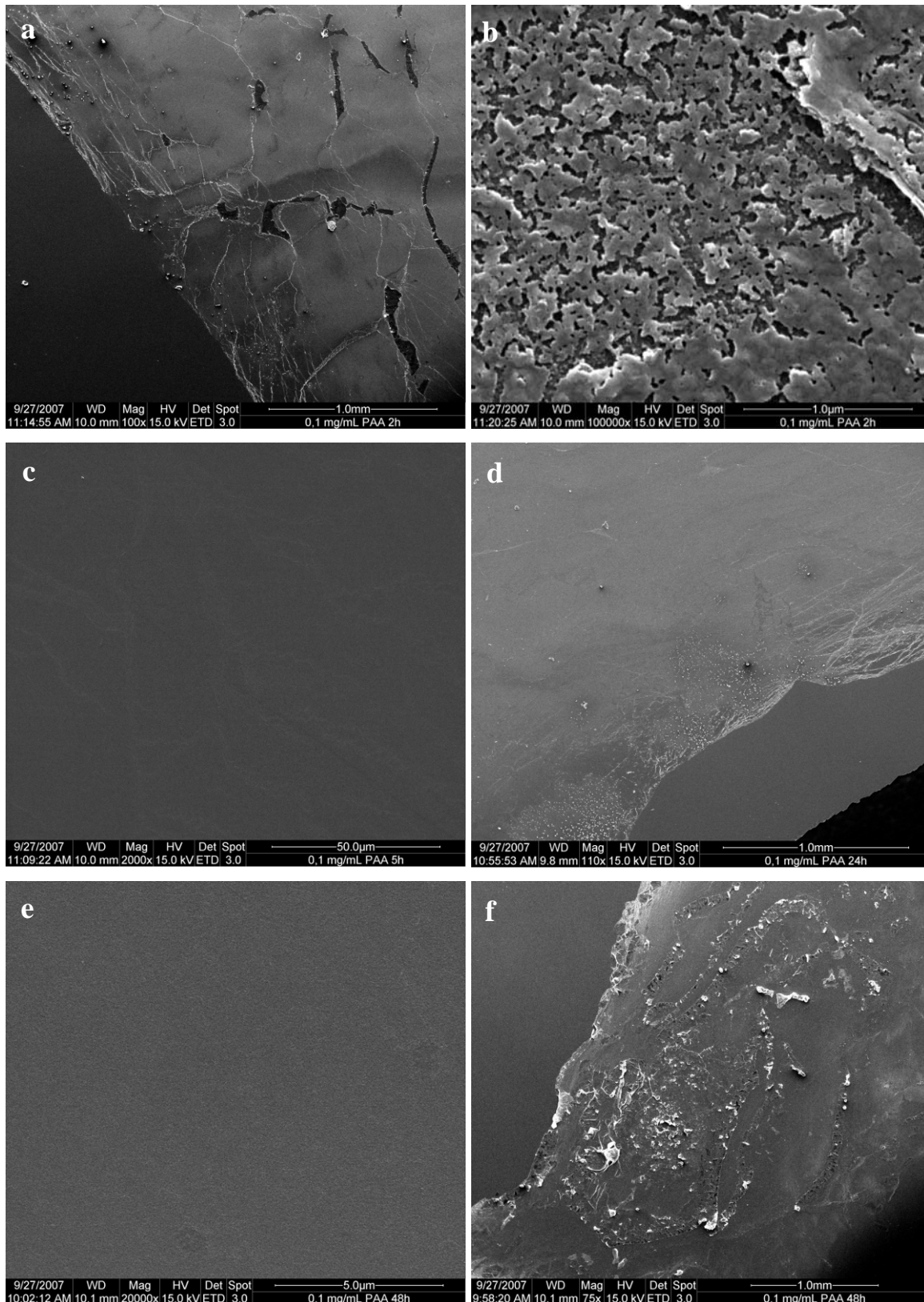


Abbildung 84: Stearinsäure-Monofilm auf gesättigter $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und 0,1 mg/mL PAA bei Raumtemperatur; a) nach 2 h, b) nach 2 h, c) nach 5 h, d) nach 24 h, e) nach 48 h, f) nach 48 h.

Bei sehr geringen PAA-Konzentrationen (hier: 0,02 mg/mL) findet man einzelne Calciumcarbonat-Kristalle, welche am Dünnsfilm anhaften. Diese sind stark deformiert und weisen eine hantelförmige Morphologie auf (Abbildung 85). Die Änderung der Morphologie ist damit zu begründen, dass sich PAA-Moleküle an den Wachstumsflächen der Kristalle anlagern und somit das Wachstum der Kristalle beeinflussen.

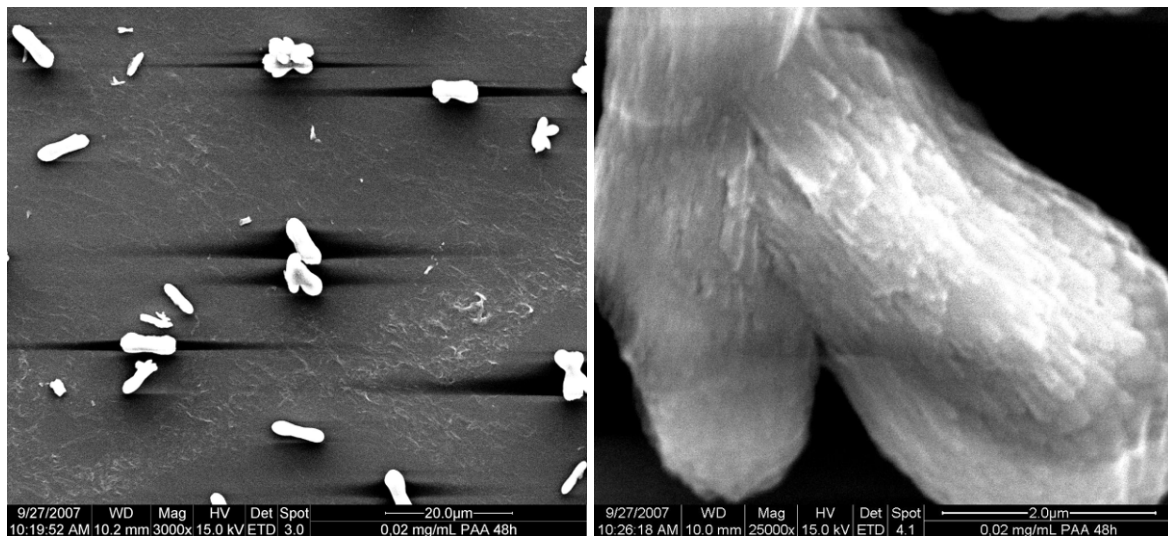


Abbildung 85: Stearinsäure-Monofilm auf gesättigter $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und 0,02 mg/mL PAA bei Raumtemperatur.

3.3.4 Isothermen

Um die Anlagerung des Calciumcarbonats und der Polyacrylsäure an dem Stearinsäurefilm zu untersuchen, wurden Π/A -Isothermen der Oberflächen aufgenommen. Hierfür wurden die verschiedenen zur Schichtbildung nötigen Komponenten einzeln und kombiniert vermessen (s. Abbildung 86):

Die Stearinsäure zeigt eine typische Π/A -Isotherme (Abbildung 86, SA). Diese verändert sich nach der Zugabe von 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung (Abbildung 86, SA+ CaCO_3) leicht, indem der fest-kondensierte Bereich auf Kosten des flüssig-expandierten Bereichs vergrößert wird. Dies ist in der Zusammenlagerung der Filmdomänen des flüssig-expandierten Films durch die Überbrückung der Calcium-Ionen begründet.

PAA alleine ist nicht oberflächenaktiv (Abbildung 86, PAA). Die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung an sich ist selbstverständlich ebenfalls nicht oberflächenaktiv. Die Kombination von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ und PAA zeigt allerdings eine schwache Anreicherung an der Oberfläche (Abbildung 86, PAA+ CaCO_3). Höchstwahrscheinlich erhält PAA eine Tensidwirkung dadurch, dass sich die PAA-Moleküle mit einigen CaCO_3 -Precursor-Partikeln zusammenlagern. Somit werden einige der Carboxylgruppen der PAA-Moleküle durch die CaCO_3 -Oberflächen neutralisiert.

Somit entstehen neutrale Regionen innerhalb des stark negativ geladenen PAA, was zu der schwachen Tensidwirkung führen könnte. Wenn sich PAA an der Wasseroberfläche anreichert, entsteht allerdings kein klassischer Tensid-Film, sondern ein dünner Polymerfilm. Erfahrungsgemäß versagt bei solchen Filmen die Messung des Oberflächendrucks mit der WILHELMY-Waage aufgrund der langsamen Diffusion der Polymer-Moleküle und der Elastizität des Films. Dies führt zu sehr ungenauen Messungen.

Bei der Kombination aus PAA und Stearinsäure (Abbildung 86, PAA+SA) kommt es zu einer schwachen Beeinflussung der Stearinsäure-Isotherme. Daraus kann gefolgert werden, dass es zu einer schwachen Adsorption der PAA-Moleküle an den Stearinsäure-Film kommt. Möglich ist auch, dass einzelne Stearinsäure-Moleküle an den PAA-Molekülen in der Subphase adsorbieren und so die Oberfläche verlassen.

Die Zusammengabe aller Komponenten (Abbildung 86, SA+PAA+CaCO₃) zeigt nur sehr schwache Effekte. Da aus den anderen Messungen (auch REM, BAM, Lichtmikroskopie) bekannt ist, dass sich geschlossene Filme an der Oberfläche bilden, kann daraus abgeleitet werden, dass die Messung des Oberflächendrucks mit der WILHELMY-Waage aufgrund des Vorhandenseins des elastischen Films versagt.

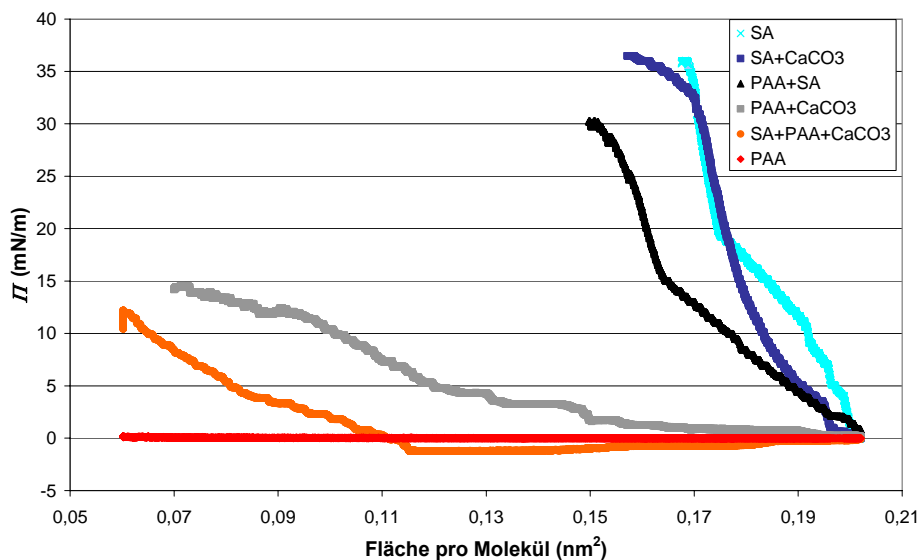


Abbildung 86: Π/A -Isotherme der zur Schichtbildung nötigen Komponenten. SA = Stearinsäure. Erläuterung s. Text.

3.3.5 Grenzflächen-Scherrheologische Messungen

Die Schichtbildung wurde auch scherrheologisch mit einer 2d-COUETTE-Anordnung vermessen. Dafür wurde die $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2/\text{PAA}$ -Lösung in eine Kristallisierschale gegeben ($d = 86 \text{ mm}$) und der Messkegel ($d = 60 \text{ mm}$) auf der Grenzfläche platziert. Anschließend wurde Stearinsäure auf der verbleibenden Subphasenoberfläche gespreitet, sodass ein fest-kondensierter Film entstehen konnte.

Zusätzlich wurde als Subphase eine Mischung aus PAA und CaCl_2 -Lösung (8 mM) verwendet. So konnte untersucht werden, ob die Entstehung von CaCO_3 notwendig für die Schichtbildung ist oder ob Calcium-Ionen alleine ausreichen, um zusammen mit PAA einen Dünnsfilm zu bilden.

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, musste bei den Tests die Beanspruchung der Filme extrem gering gehalten werden ($\gamma = 0,1 \%$, $\omega = 0,02 \text{ rad/s}$).

Der Zeittest zeigt, dass die erste Wachstumsphase des Dünnsfilms (aus der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung) etwa 6 h dauert. Man erhält einen viskoelastischen Film, das zweidimensionale Speichermodul (μ') ist höher als das zweidimensionale Verlustmodul (μ''). Nach 6 h liegt ein geschlossener Film vor, der nur noch in die Subphase hinein wächst, also seine Dicke erhöht, was sich in dem parallelen Anstieg der Module widerspiegelt. Dieses Verhalten deckt sich mit den mittels REM gemachten Beobachtungen. Aus der CaCl_2/PAA -Lösung entsteht ebenfalls ein viskoelastischer Film an der Luft/Wasser Grenzfläche. Die Module sind allerdings deutlich niedriger als die des CaCO_3 -Films. Auch wächst der Film nach der ersten Wachstumsphase, welche nach etwa 4 h abgeschlossen ist, nicht mehr weiter.

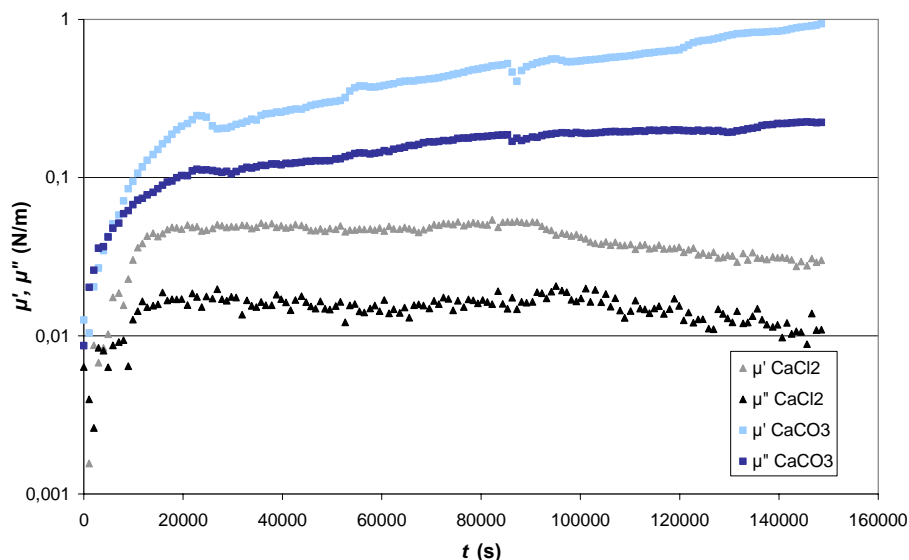


Abbildung 87: Zeittest einer 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und einer 8 mM CaCl_2 -Lösung jeweils mit 0,1 mg/mL PAA. $\gamma = 0,1 \%$, $\omega = 0,02 \text{ rad/s}$.

Der Deformationstest zeigt ein ähnliches Verhalten der Filme. Der LVE-Bereich geht bis etwa 1 %, was typisch für zweidimensionale Dünnsfilme ist. Die maximal zulässige Deformation nimmt bei dem CaCO_3 -haltigen Film mit der Zeit ab, die Module des aus der CaCl_2 -Subphase entstandenen Films sind wieder deutlich niedriger als die des CaCO_3 -haltigen Films.

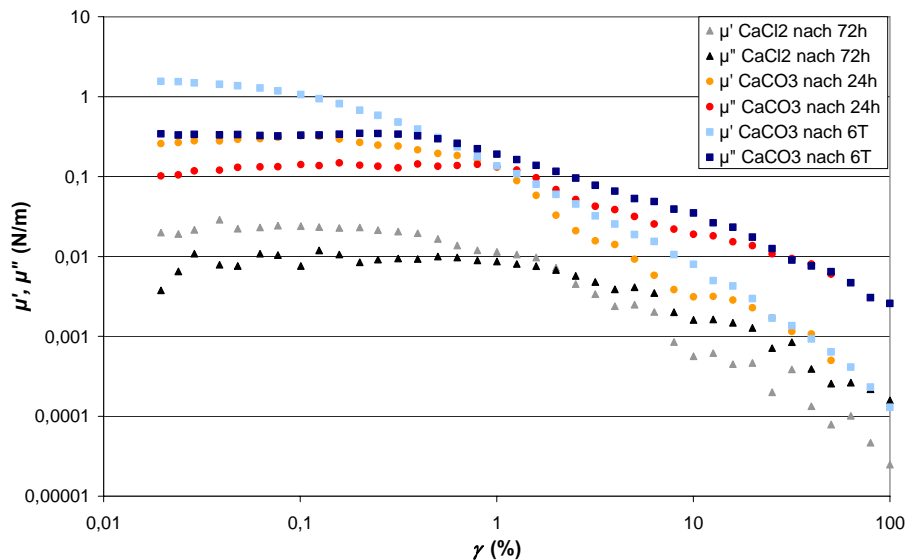


Abbildung 88: Deformationstest ($\omega = 0,02$ rad/s) einer 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und einer 8 mM CaCl_2 -Lösung jeweils mit 0,1 mg/mL PAA.

Der Frequenztest des CaCO_3 -haltigen Films lässt einen Cross-Over-Punkt bei extrem niedrigen Frequenzen vermuten. Die langsame Relaxationszeit liegt wahrscheinlich in der Natur des langkettigen Polymers und in den Verknüpfungen der PAA-Moleküle mit den CaCO_3 -Partikeln begründet.

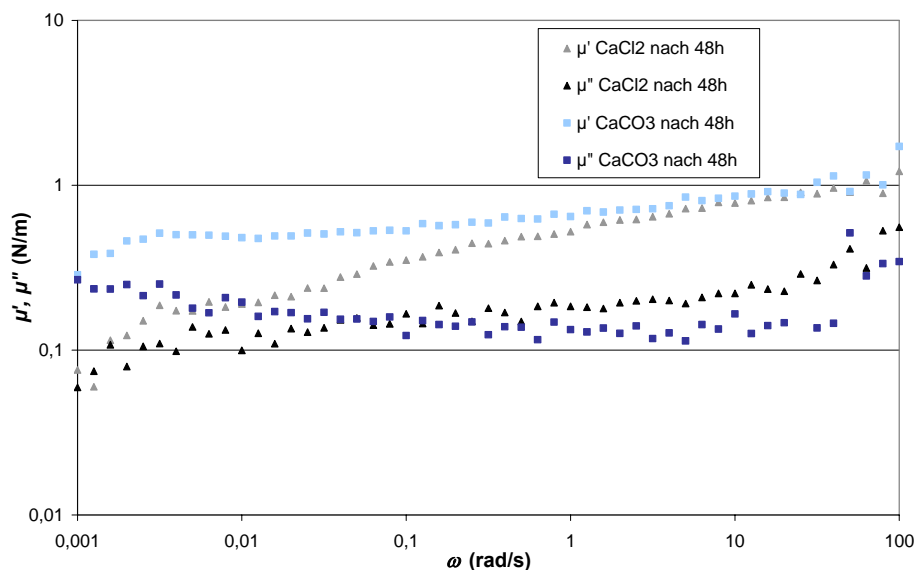


Diagramm 4: Frequenztest (0,1% Deformation) einer 8 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung und einer 8 mM CaCl_2 -Lösung jeweils mit 0,1 mg/mL PAA.

Der aus der CaCl_2 -haltigen Subphase entstandene Film zeigt ein sehr ähnliches Verhalten. Der Cross-Over-Punkt ist nicht gut zu erkennen, er liegt aber wahrscheinlich bei etwa 0,01 rad/s, also höher als der des CaCO_3 -haltigen Films. Hier sind die Polymer-Moleküle lediglich durch Calcium-Ionen verknüpft, was zu einer schwächeren Wechselwirkung zwischen den Molekülen und somit zu einer niedrigeren Relaxationszeit führt.

Somit kann man vermuten, dass letzterer Film durch die Adsorption von PAA-Molekülen an die Stearinsäureschicht entsteht, welche durch Verschlaufungen (die bei Polymeren immer auftreten) und durch die von den Calcium-Ionen hervorgerufenen COULOMB'schen Wechselwirkungen verknüpft sind.

Der CaCO_3 -haltige Film hingegen besteht aus dem Adsorptionsfilm von PAA-Molekülen, welche durch CaCO_3 -Nanopartikel verknüpft sind.

3.3.6 Calciumcarbonat-Schichten mit Alginat

Ähnlich wie die Zugabe von Polyacrylsäure, beeinflusst auch Alginat das Wachstum der Calciumcarbonat-Kristalle unter einem LANGMUIR-Film.

Fügt man der 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ Lösung eine geringe Menge an Alginat (500 $\mu\text{g}/\text{mL}$) zu, so entsteht kein Film, sondern es entstehen lediglich einzelne Kristalle, welche in ihrem Wachstum durch das Alginat beeinflusst wurden (s. Abbildung 89). Bei höheren Alginat-Konzentrationen wird das Kristallwachstum komplett inhibiert. Die Morphologie der entstandenen Kristalle weist einige Besonderheiten auf. So scheint nicht nur die Oberfläche der Kristalle durch Anlagerung der Alginat-Moleküle während des Wachstums beeinflusst worden zu sein, sondern im Fall der Vaterit-Kristalle (Abbildung 89, unten) scheinen Hohlräume im Innern der Kristalle zu entstehen. Somit ist es wahrscheinlich, dass sich Alginat-Moleküle auch im Innern der Kristalle befinden.

Es ist bekannt, dass Alginat große Mengen an Calcium binden kann, welches als Vernetzter von Alginat-Molekülen wirkt [189]. Somit wäre die Entstehung von gelartigen Strukturen zu erwarten gewesen. Unterhalb des Stearinsäure-Films entsteht allerdings, im Gegensatz zu der Kristallisation mit PAA, kein geschlossener Film aus Alginat.

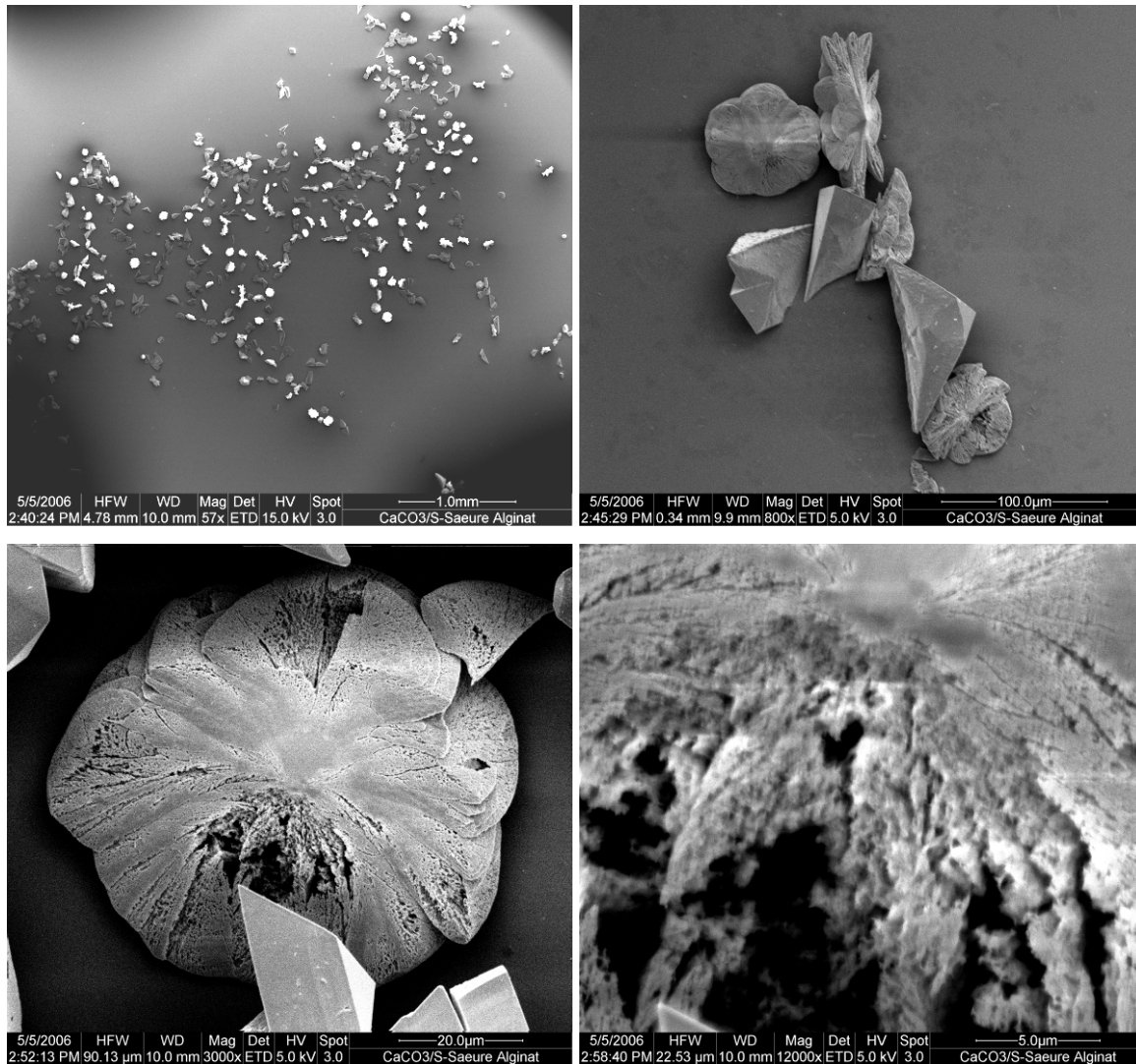


Abbildung 89: Einzelne Kristalle, hergestellt aus einer Alginat-haltigen 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung, $c(\text{Alginat}) = 500 \mu\text{g/mL}$.

Um einen geschlossenen CaCO_3 /Alginat-Film herzustellen, wurde eine weitere Methode angewandt. Dafür wurde eine fest-kondensierte Schicht aus Stearylamin auf einer Subphase aus reinem Wasser in einem 200 mL LANGMUIR-Trog hergestellt, unter die mit einer Spritzenpumpe zunächst 500 $\mu\text{g/mL}$ Alginat-Lösung und anschließend 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung eingeleitet wurde. Die Idee hinter dieser Vorgehensweise ist, dass zunächst das negativ geladene Alginat am leicht positiv geladenen Stearylamin-Film adsorbiert und die Kristallisation anschließend an der Polymer-Schicht stattfindet.

Auf diese Weise konnte ein recht dicker, gelartiger Film hergestellt werden, in dem eine große Anzahl von CaCO_3 Kristallen eingelagert waren (s. Abbildung 91). Eine deutliche Einschränkung der Methode ist, dass der Film hauptsächlich in der Nähe der Zuleitung der Spritzenpumpe entstanden ist, wodurch ein homogenes, über die gesamte Oberfläche verteiltes Filmwachstum nicht möglich war.

Das EDX eines solchen Films (Abbildung 90) enthält eine recht große Menge an Calcium, relativ zu der Menge an Sauerstoff (s. Tabelle 5). Daraus kann geschlossen werden, dass das Alginat selber große Mengen an Calcium bindet, bevor es zu der Bildung von CaCO_3 -Kristallen kommt. Weiterhin findet man Spuren von Stickstoff und Chlor, welche von dem natürlich entstandenen (Braunalgen) und dem schwierig aufzureinigendem Alginat herrühren.

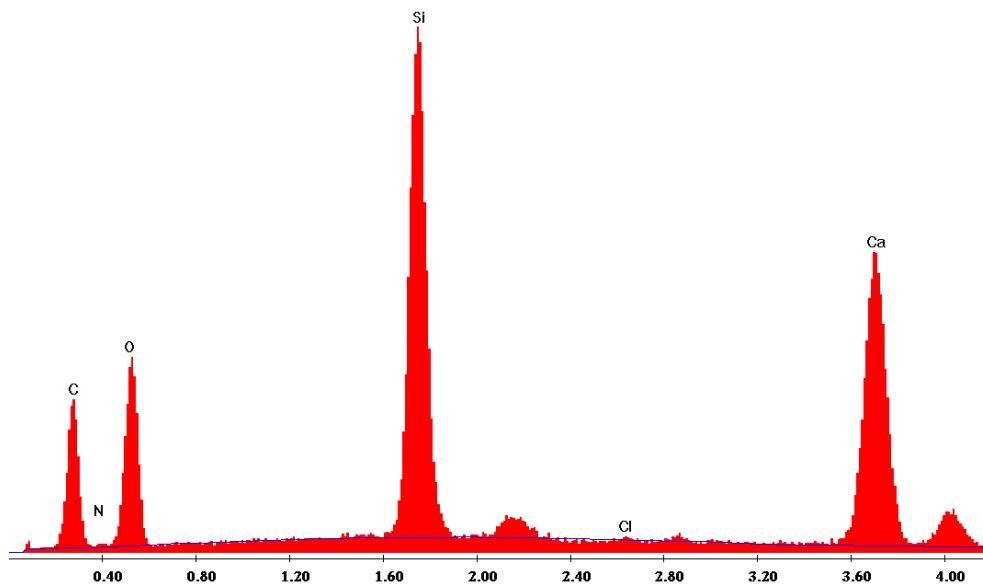


Abbildung 90: EDX-Spektrogramm des in Abbildung 91 dargestellten CaCO_3 /Alginatfilms.

Tabelle 5: Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 90 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Wt %	At %
C_K	29,3	43,08
N_K	2,38	3
O_K	31,39	34,65
Si_K	15,97	10,04
Cl_K	0,1	0,05
Ca_K	20,86	9,19
Total	100	100

Die REM-Bilder des CaCO_3 /Alginat-Films ermöglichen die Unterscheidung verschiedener Bereiche des Films. Auf der linken Seite von Abbildung 91, a erkennt man den gelartigen Film, der sich durch die Zusammenlagerung von Alginat-Molekülen, welche durch Calcium-Ionen verknüpft sind, ergibt. Weiterhin erkennt man viele einzelne CaCO_3 -Kristalle, die sich auf dem gelartigen Film anlagern.

Auf der rechten Seite von Abbildung 91, a und auf den restlichen Bildern von Abbildung 91 erkennt man einen Mischfilm aus Calciumcarbonat und Alginat, in dem die CaCO_3 -Kristalle

stark deformiert in den Alginate-Film eingebaut sind und teilweise mit dem Film verschmelzen (Abbildung 91, d). Hier besteht die Möglichkeit, dass ein ähnlicher Wachstumsmechanismus, wie er für die PAA-haltigen Filme gefunden wurde, vorliegt

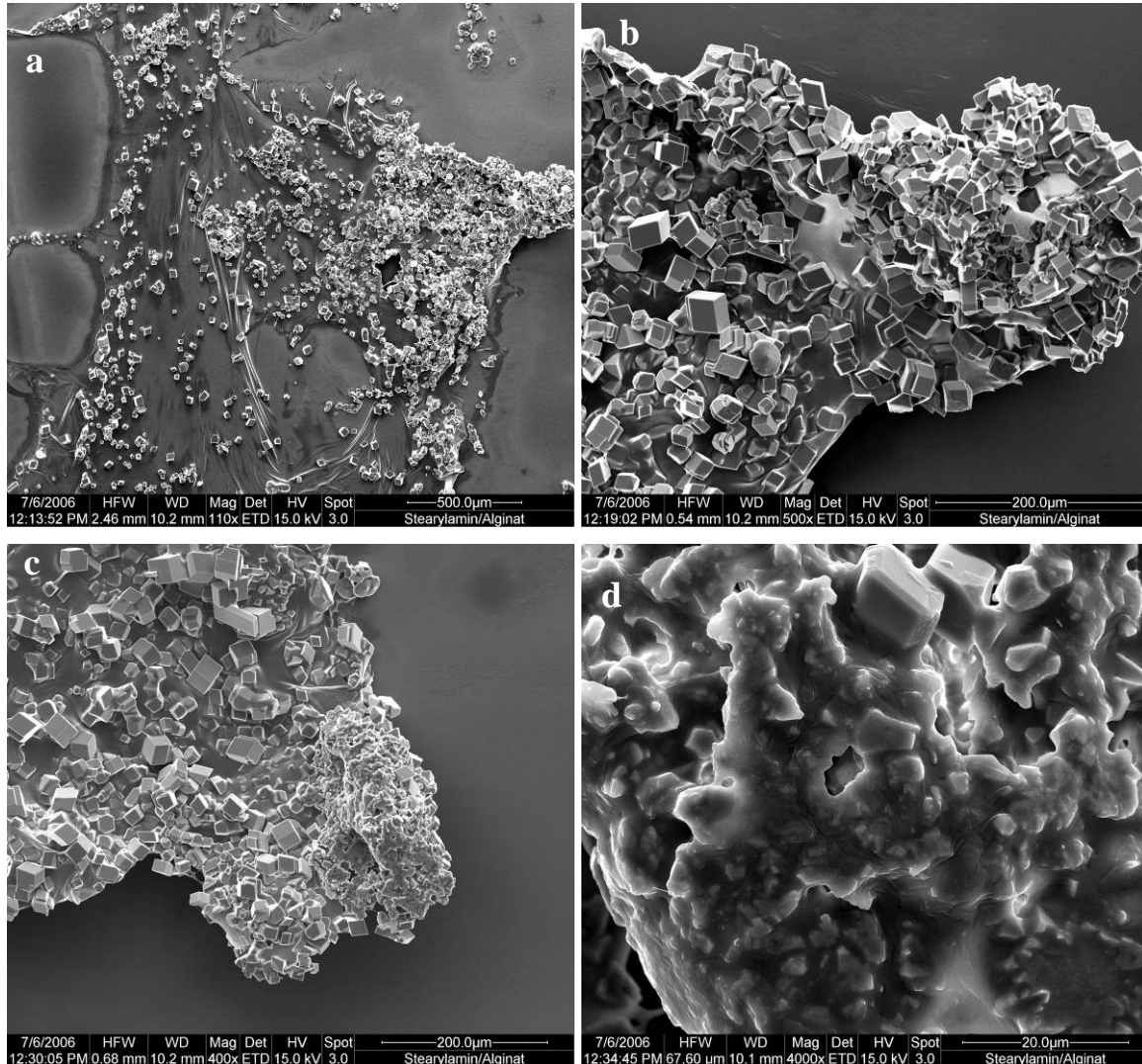


Abbildung 91: Alginat/CaCO₃-Film, hergestellt durch Einleiten von 500 μg/L Alginat-Lösung und anschließendes Einleiten von 4 mM Ca(HCO₃)₂-Lösung unter einen Stearylamin-Langmuir-Film.

3.4 Mineralisierung von CaCO_3 an der Öl/Wasser-Grenzfläche

Die Luft/Wasser-Grenzfläche in Kombination mit LANGMUIR-Filmen aus Fettsäuren oder anderen Lipiden wird gemeinhin als geeignetes Modellsystem für die Biomineralisation angesehen. Der LANGMUIR-Film bildet dabei eine Zell- oder Vesikel-Membran nach, welche in der Natur einen großen Einfluss auf die Biomineralisation ausüben [1, 2]. In der Natur findet die Mineralisierung allerdings innerhalb der Organismen statt, ohne Kontakt zur Gasphase. Daraus folgt der in dieser Arbeit nachvollzogene Ansatz, die Experimente, die zunächst an der Luft/Wasser-Grenzfläche durchgeführt wurden [182], auf die Öl/Wasser-Grenzfläche zu übertragen. Dieses System stellt wiederum eine Vereinfachung dar, verglichen mit den in der Natur vorkommenden Doppelmembran-Systemen, welche zwei wässrige Phasen voneinander trennen.

Die Ergebnisse der Experimente an der Öl/Wasser-Grenzfläche unterscheiden sich stark von den Mineralisierungsprozessen, die an der Luft/Wasser-Grenzfläche beobachtet wurden. Während an der Luft/Wasser-Grenzfläche Nanopartikel-Aggregate als instabile Precursor-Filme auftreten, aus denen sich nach einiger Zeit einzelne Kristalle oder Kristall-Aggregate bilden, entstehen an der Öl/Wasser-Grenzfläche stabile, geschlossene Filme, welche sich spontan in einem Zeitraum von etwa 12 h bilden.

Die gewonnenen Erkenntnisse sind unter [190, 191] veröffentlicht.

3.4.1 Experimentelles

Das den Untersuchungen zugrundeliegende Experiment ist sehr einfach (s. Abbildung 92): In eine Kristallierschale werden 100 mL einer 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung gegeben, die mit 40 mL einer organischen 1 mM Stearinsäure-Lösung überschichtet wird. Als organische Lösungsmittel wurden Toluol, Dodecan und Chlorcyclohexan verwendet.

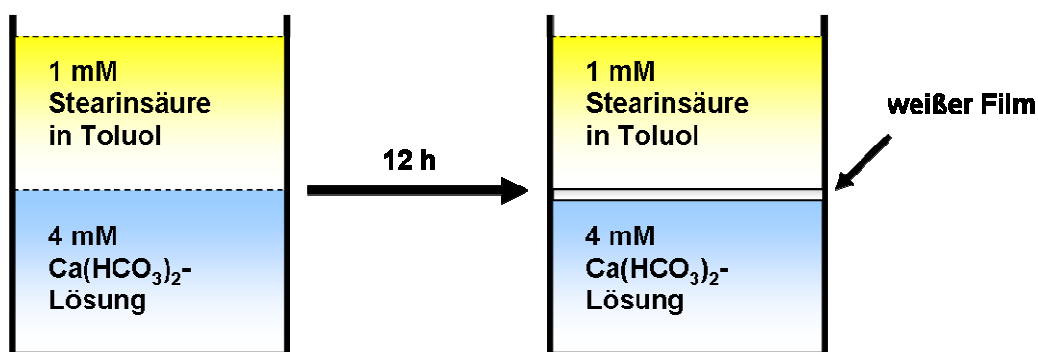


Abbildung 92: Schematischer Versuchsaufbau eines Kristallisations-Experiments an der Öl/Wasser-Grenzfläche.

Etwa 12 h nach Beginn des Experiments erscheint ein weißer Film an der Öl/Wasser-Grenzfläche, welcher dann bereits mit dem bloßen Auge zu erkennen ist (s. Abbildung 93). Dieser Film lässt sich ohne großen Aufwand auf ein Substrat, wie z.B. ein Deckgläschen oder einen Silizium-Wafer übertragen, indem man das Substrat mit einer Pinzette mit der schmalen Kante durch den Film in die wässrige (untere) Phase eintaucht und mit der Fläche des Substrats den Film aus der Grenzfläche heraushebt.

Getrocknet erscheint der Film weiß und leicht kristallin schimmernd.



Abbildung 93: Geschlossener CaCO_3 /Stearinsäure-Film an der Öl-Wasser-Grenzfläche (Bildmitte).

3.4.2 Vorversuche

In einer Reihe von Vorversuchen wurde untersucht, unter welchen Bedingungen überhaupt Filme entstehen. Die Beobachtungen werden in Tabelle 6 zusammengefasst. Wichtig ist die Beobachtung, dass mit CaCl_2 oder NaHCO_3 als Subphase keine Filme entstehen. Dies betont, dass die Bildung von Calciumcarbonat beim Wachstum der Schichten entscheidend ist. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Schichten lediglich um Calciumstearate, so genannte Kalkseifen, handelt.

Weiterhin ist das Vorhandensein von Stearinsäure für die Entstehung von Dünnschichten erforderlich. Der Einsatz von Lipiden mit gleicher Kettenlänge aber unterschiedlichen Kopfgruppen bringt keine Filme hervor. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die spezifische Wechselwirkung der Carboxylgruppen der Stearinsäure mit den Calcium-Ionen oder den Oberflächen von Calciumcarbonat-Partikeln für das Entstehen der Filme entscheidend ist.

Tabelle 6: Vorversuche zur Filmbildung an der Öl/Wasser-Grenzfläche

wässrige Phase	organische Phase	Lösungsmittel	Ergebnis	Beobachtungen
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearinsäure	Toluol	Kristallfilm	
2 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearinsäure	Toluol	Kristallfilm	dünnerer Film
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	2 mM Stearinsäure	Toluol	Kristallfilm	schnelleres Wachstum
4 mM CaCl_2	1 mM Stearinsäure	Toluol	kein Film	
4 mM NaHCO_3	1 mM Stearinsäure	Toluol	kein Film	
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearinsäure	Dodecan	Kristallfilm	
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearinsäure	Chlorcyclohexan	Kristallfilm	
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearylamin	Toluol	kein Film	
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1 mM Stearylalkohol	Toluol	kein Film	
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	kein Lipid	Toluol	kein Film	
Wasser	1 mM Stearylamin	Toluol	kein Film	

3.4.3 Raster-Elektronen-Mikroskopie

Im Folgenden werden die raster-elektronen-mikroskopischen Aufnahmen der an der Öl/Wasser-Grenzfläche hergestellten Filme besprochen.

Die Zusammensetzung der Filme wurde mittels EDX-Spektroskopie bestimmt (s. Abbildung 94). Man findet Kohlenstoff, Sauerstoff und Calcium. Der Silizium-Peak rührt von dem Silizium-Wafer her, der als Substrat diente.

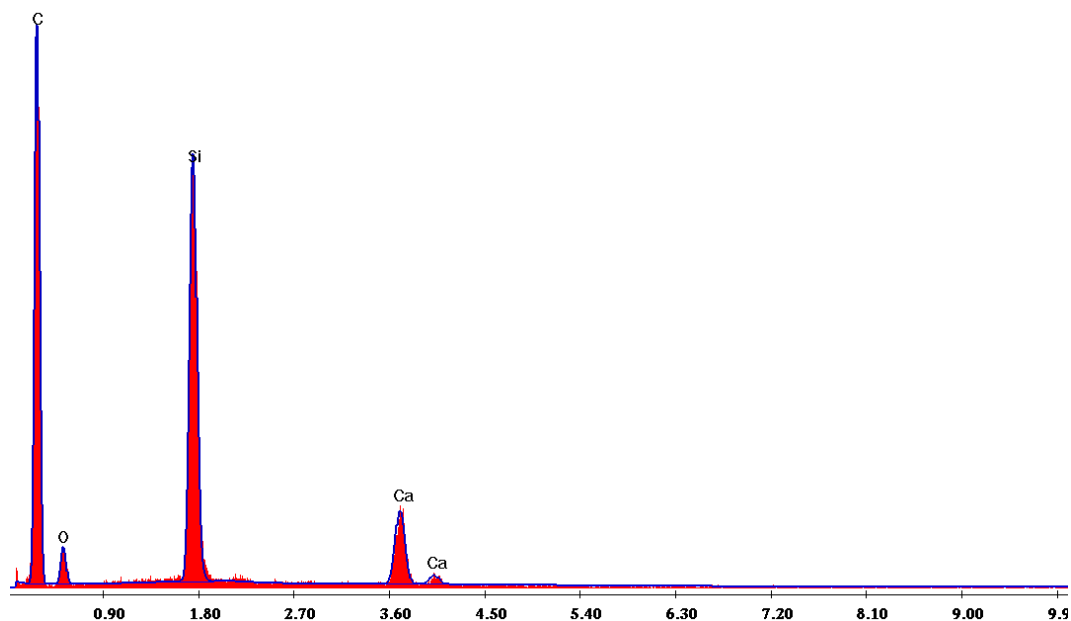


Abbildung 94: EDX-Spektrogramm eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d.

Betrachtet man die relative Zusammensetzung der Filme (Tabelle 7), so fällt auf, dass Kohlenstoff in sehr großem Überschuss vorkommt. Somit liegt nahe, dass die Filme sowohl aus CaCO_3 als auch aus größeren Mengen Stearinsäure bzw. Calciumstearat bestehen.

Diese Zusammensetzung ist für alle gezeigten Filme im Rahmen der Genauigkeit der Messmethode gleich.

Tabelle 7: Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 94 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Wt %	At %
C_K	75,59	86,32
O_K	6,82	5,85
Si_K	12,36	6,04
Ca_K	5,23	1,79
Total	100	100

Wenn nicht besonders erwähnt, zeigen die REM-Bilder der Dünnsfilme die Seite des Films, die während des Wachstums zur organischen Phase hin ausgerichtet war. Diese Seite wird der Einfachheit halber als Oberseite bezeichnet, die zur wässrigen Phase hin ausgerichtete Seite als Unterseite.

Die gezeigten Bilder stellen eine Auswahl dar, die möglichst repräsentativ für den allgemeinen Filmaufbau ist und einige Besonderheiten herausstellt.

3.4.4 Toluol als organische Phase

Abbildung 95 zeigt einen Film zu Beginn des Wachstums nach 1 h. Der Film ist noch nicht völlig geschlossen, sondern weist größere Lücken auf. Man kann schon in diesem frühen Wachstumsstadium streifenförmige Strukturen ausmachen, aus denen der Film aufgebaut ist. Weiterhin findet man wenige einzelne Calcit-Kristalle, welche im Film eingelagert sind (s. Abbildung 95, d). Diese Kristalle sind wahrscheinlich schon vor der Übersichtung der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung mit Stearinsäure-Lösung an der Luft/Wasser-Grenzfläche entstanden. Innerhalb der geschlossenen Bereiche des Films sind keine Calciumcarbonat-Kristalle sichtbar.

Abbildung 96 zeigt einen Film nach 4,5 h Wachstumszeit. Der Film ist nun dichter und weist kaum noch Lücken auf. Auffällig sind die Strukturen, die in die Volumenphase hineinreichen. Es kann sich dabei um Stauchungen des Films, verursacht beim Übertragen auf den Silizium-Wafer, handeln oder auch um den Beginn des Wachstums des Films in die Volumenphase hinein.

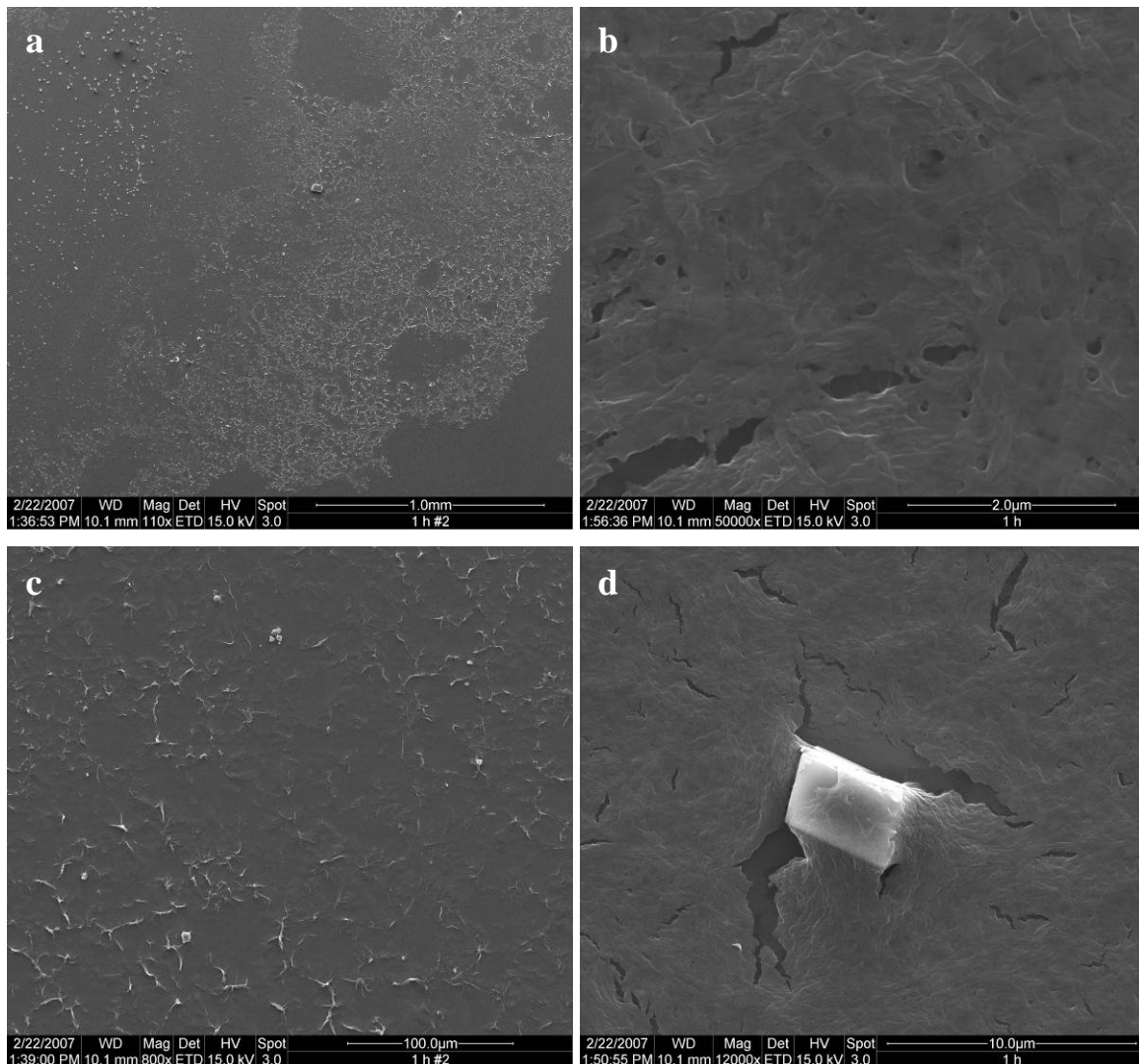


Abbildung 95: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 1 h.

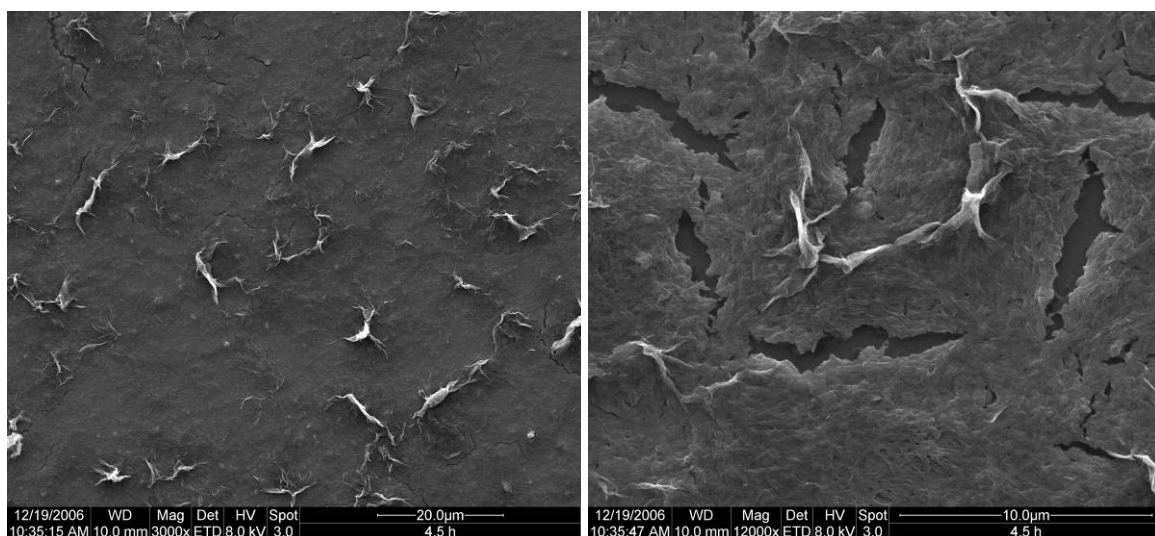


Abbildung 96: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 4,5 h.

Abbildung 97 zeigt einen Film nach einer Wachstumszeit von 2 d (links) und 5 d (rechts). Nach 2 d ist der Film komplett geschlossen und weist die für diese Filme charakteristische Oberflächenstruktur auf. Da die Filmdicken nicht ohne Weiteres mit der Raster-Elektronen-Mikroskopie bestimmt werden können, kann man keine besonderen Unterschiede der Filme nach 2 oder 5 Tagen erkennen.

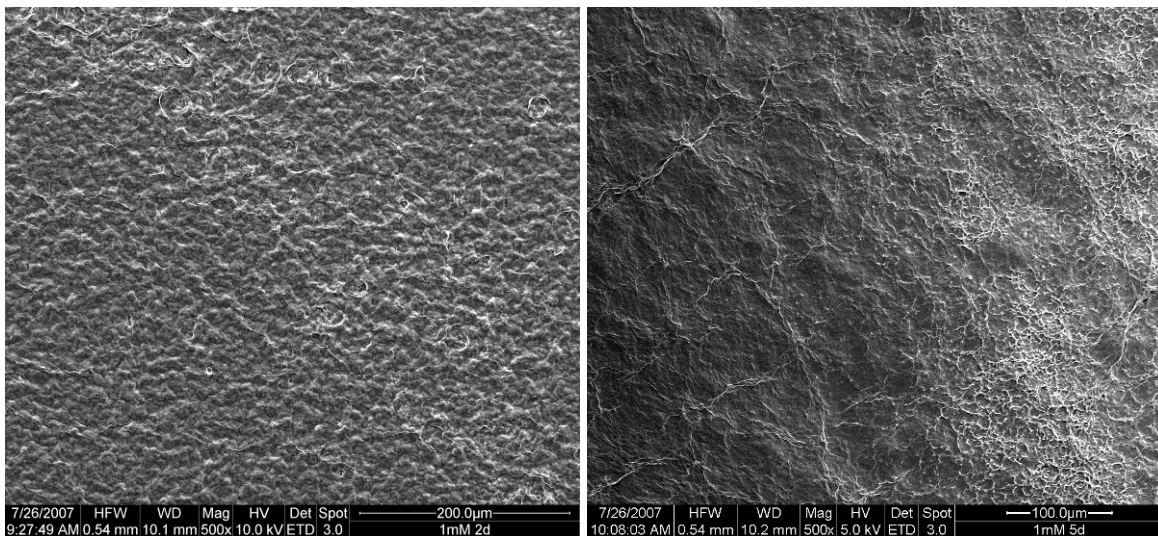


Abbildung 97: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, links: Wachstumszeit: 2 d; rechts: Wachstumszeit: 5 d.

Abbildung 98 zeigt einen Film nach einer Wachstumszeit von 7 d. Da dieselben Bedingungen auch für die anderen Messmethoden (IR, XRD) verwendet wurden, soll etwas detaillierter auf diesen Film eingegangen werden. Abbildung 98, a und b zeigen die Oberseite des Films. Diese weist eine hohe Rauhidigkeit auf und ist aus einem Netzwerk aus streifenförmigen Strukturen zusammengesetzt. Einzelne Kristalle kann man nicht erkennen, es ist aber gut möglich, dass Kristalle, wie sie zu Beginn des Schichtwachstums beobachtet wurden (vgl. Abbildung 95, d), vollständig in der Schicht eingebaut sind.

Abbildung 98, c zeigt einen Film bei einer niedrigeren Vergrößerung. Man erkennt, dass der Film makroskopische Ausmaße besitzt. Weiterhin bricht der Film leicht und lässt glatte Bruchkanten zurück, was ebenfalls auf dem Bild zu erkennen ist. Daraus kann man schließen, dass die Filme relativ hart sind (s. auch 3.4.9). Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften von Ober- und Unterseite neigen die Filme beim Trocken dazu, sich zu verbiegen oder sich aufzurollen. Dieser Effekt kann mit dem schnelleren Eintrocknen der organischen Phase gegenüber der wässrigen Phase oder strukturellen Änderungen beim Eintrocknen begründet werden.

Abbildung 98, d ermöglicht eine Abschätzung der Filmdicke, da der Film von der Seite aufgenommen werden konnte. Dies ist nur aufgrund der hohen Festigkeit der Schichten möglich. Es ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 5 – 10 μm .

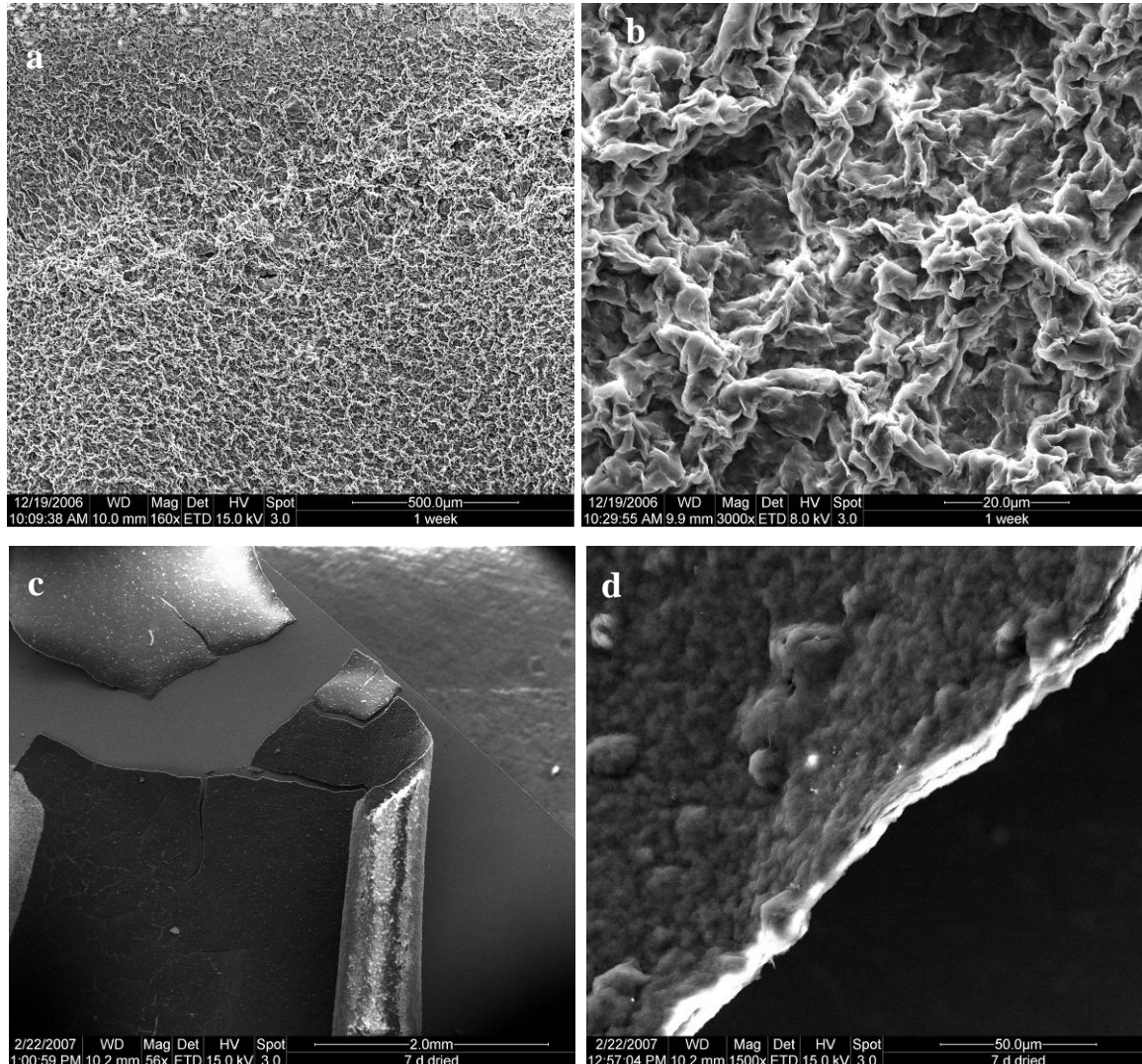


Abbildung 98: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d.

Abbildung 99 zeigt die Unterseite des in Abbildung 98 dargestellten Films. Die Unterseite ist wesentlich glatter als die Oberseite, woraus man vermuten kann, dass das Wachstum des Films in Richtung der (oberen) organischen Phase erfolgt. Da allerdings beide Phasen für die Schichtbildung notwendige Substanzen bereitstellen, muss ein ständiger Stofftransport durch beide Seiten des Films möglich sein, was eine Vorhersage der Wachstumsrichtung schwierig macht.

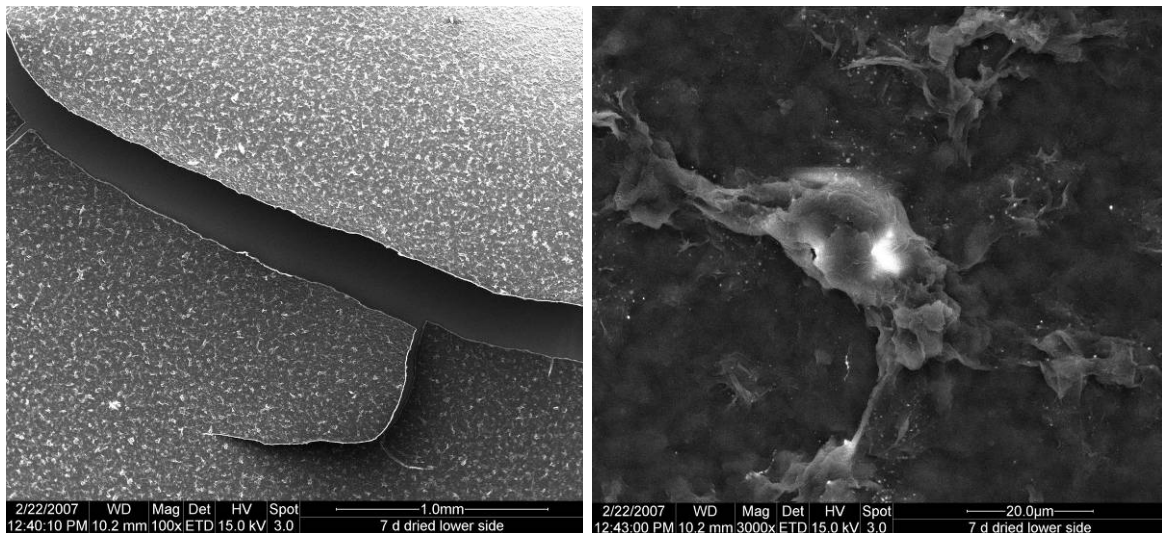


Abbildung 99: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d. Die Abbildungen zeigen die Unterseite des Films.

Abbildung 100 zeigt die Oberseite eines Films nach einer Wachstumszeit von 52 d. Die organische Phase ist schon nach etwa 10 Tagen vollständig eingetrocknet. Man erkennt deutlich einzelne Calcit-Kristalle (erkennbar an den scharfen Kanten und rechten Winkeln in der Kristallmorphologie), welche aus dem Film herauswachsen. Daraus folgt, dass im Laufe der Zeit eine Phasenumwandlung des Calciumcarbonats innerhalb des Films stattfinden muss. Dies ist ein Indiz dafür, dass der Film vor der Ausbildung der Calcit-Kristalle amorphes Calciumcarbonat enthält. Die Calcit-Kristalle sind stark deformiert und ineinander verwachsen, was auf einen Einfluss der Stearinsäure auf das Kristallwachstum schließen lässt (vgl. den Einfluss der Stearinsäure auf Kristallisationsprozesse an der Luft/Wasser-Grenzfläche).

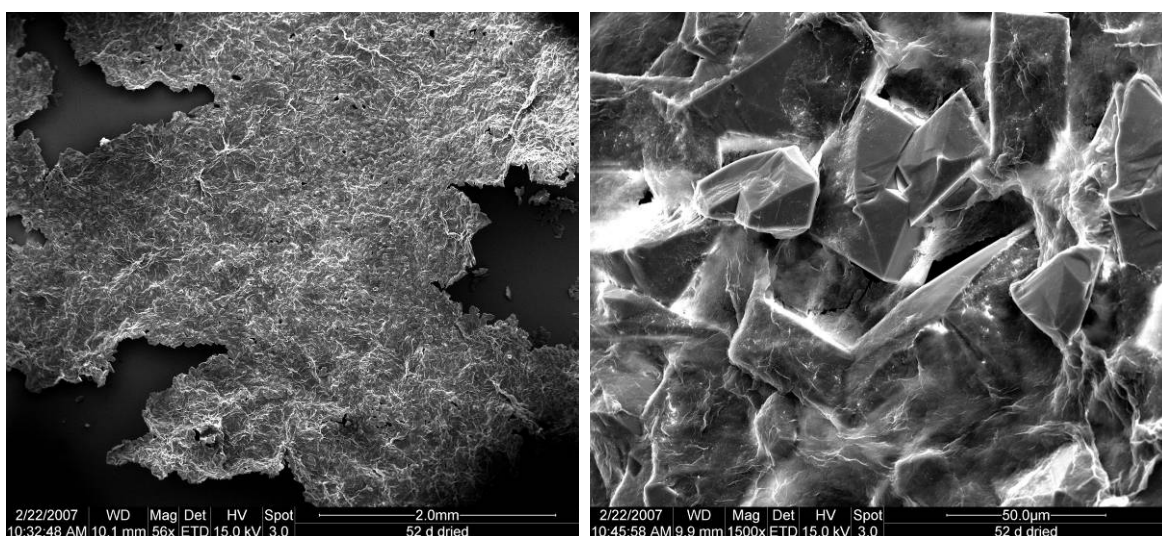


Abbildung 100: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 52 d.

Abbildung 101 zeigt zwei Filme, bei denen nicht die normale Menge an Stearinsäure-Lösung von 40 mL für die Filmbildung verwendet wurde, sondern eine reduzierte Menge von 250 μL (links) bzw. 2 mL (rechts). Man erkennt, dass auch nach einer Wachstumszeit von 7 d unter diesen Bedingungen Filme vorliegen, welche sehr dünn sind und Lücken aufweisen. Die Filme gleichen viel mehr solchen, die mit 40 mL Stearinsäure-Lösung hergestellt wurden, allerdings nach einer Wachstumszeit von 1 h (250 μL) bzw. einer Wachstumszeit von 4,5 h (2 mL).

Die bereitgestellte Menge an Stearinsäure reicht unter diesen Bedingungen nicht aus, um vollständig geschlossene Filme zu bilden. Daraus folgt, dass eine relativ große Menge an Stearinsäure für die Filmbildung erforderlich ist. Die Stearinsäure hat hier also nicht nur eine Templat- bzw. Steuerungswirkung wie an der Luft/Wasser-Grenzfläche, sondern übernimmt strukturelle Aufgaben im Film.

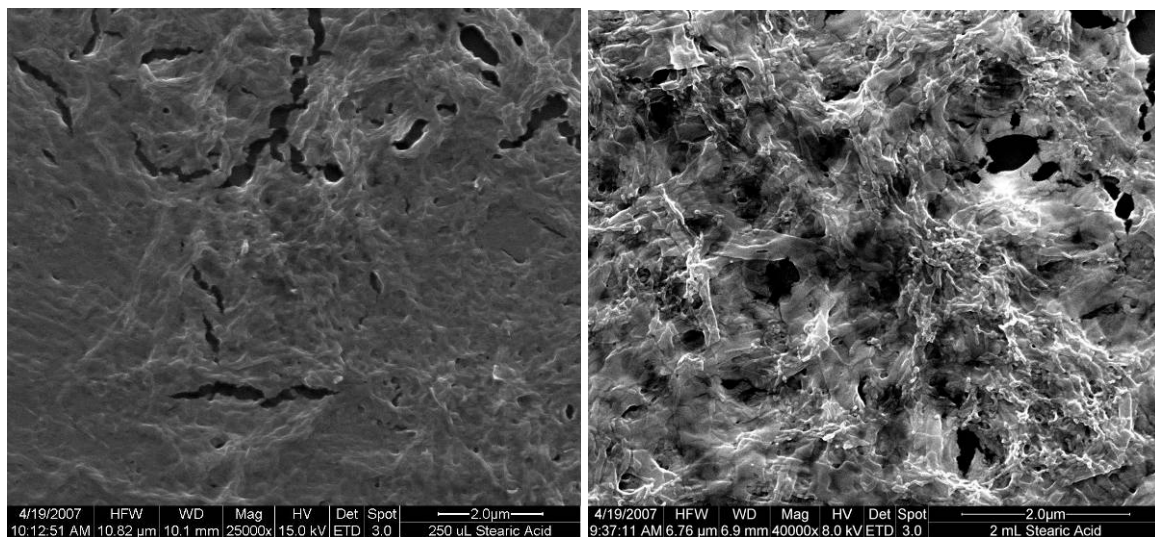


Abbildung 101: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: links 250 μL 1 mM Stearinsäure in Toluol, rechts 2 mL 2 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d.

3.4.5 Dodecan als organische Phase

Verwendet man Dodecan anstelle von Toluol als organisches Lösungsmittel für Stearinsäure, so kommt man zu ähnlichen Ergebnissen. Allerdings unterscheiden sich die entstandenen Filme in ihrer Oberflächenstruktur und Dicke (s. Abbildung 102). Vor allem die Unterseite der Filme weist Veränderungen auf. Sie ist wesentlich rauer als bei dem mit Toluol als organische Phase hergestellten Film und weist eine Art Säulenstruktur auf. Die Oberseite hingegen ist glatter als bei der Toluol-haltigen Filmherstellung. Deutlich erkennbar ist ein Netzwerk aus stäbchenartigen Strukturen, aus denen die Schichten zusammengesetzt sind. Auch sind die mit Dodecan hergestellten Filme etwas dünner, die Schichtdicke kann auf etwa

5 μm abgeschätzt werden (s. Abbildung 102, b). Der Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die Filmbildung verweist auf komplexe Diffusionsvorgänge, die in der Grenzphase zwischen der wässrigen und der organischen Phase stattfinden. Diese können von vielen Faktoren beeinflusst werden, wie z.B. der Dichte, der Viskosität oder der Polarität des organischen Lösungsmittels.

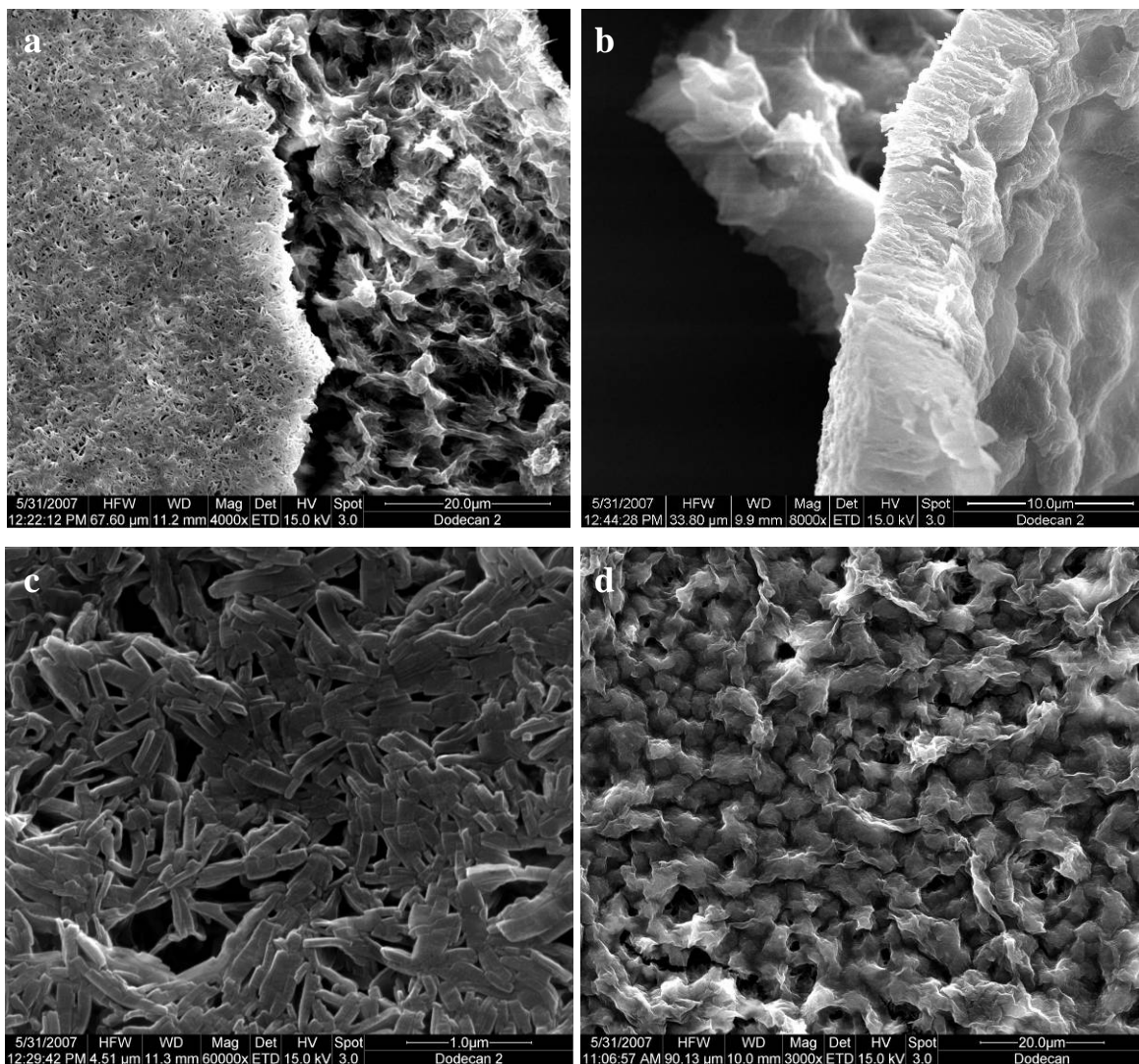


Abbildung 102: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Dodecan, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d. a) links: Oberseite, rechts: Unterseite, b) Seitenansicht, c) Oberseite, d) Unterseite.

3.4.6 Chlorcyclohexan als organische Phase

Der Einsatz von Chlorcyclohexan als organische Phase zeigt ähnliche Veränderungen. Hier weist der Film eine wesentlich geringere Rauigkeit als die mit Toluol oder Dodecan hergestellten Filme auf. Die Schichtdicke beträgt etwa $3\ \mu\text{m}$.

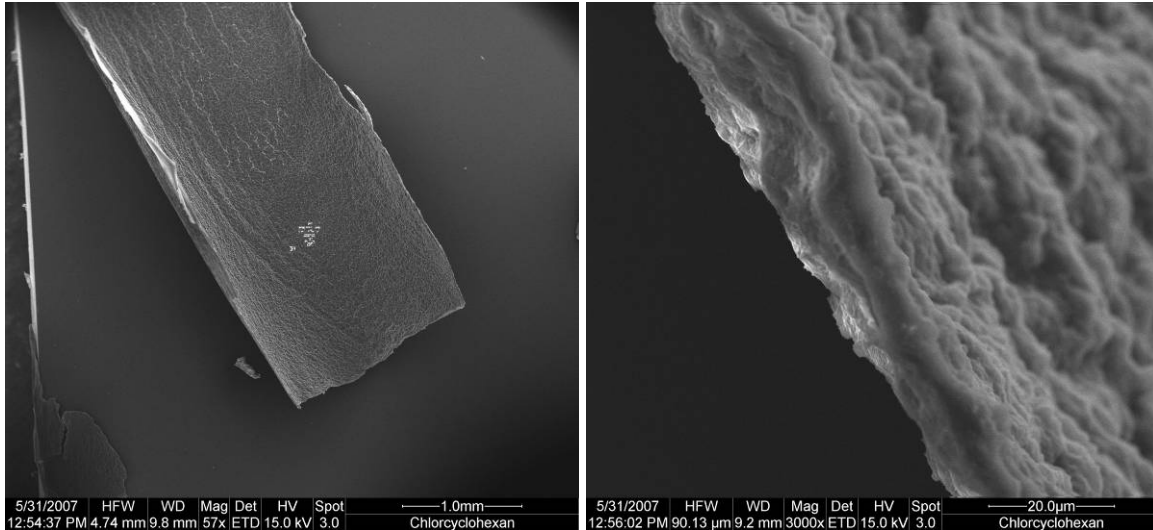


Abbildung 103: CaCO_3 /Stearinsäurefilme. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Chlorcyclohexan, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d.

3.4.7 RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie

Für die RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie wurden Schichten nach unterschiedlichen Wachstumszeiten untersucht. Dieselben Schichten (aus denselben Versuchsansätzen) wurden auch mittels FTIR-Spektroskopie (s. 3.4.8) untersucht. Durch die hohe Menge an organischem Material ergibt sich bei allen Diffraktogrammen ein starkes Untergrundrauschen, sowie ein breiter amorpher Bereich zwischen 15° und 35° . Der amorphe Bereich kann auch durch das Glassubstrat verursacht sein, auf dem die Proben vermessen wurden. Die gefundenen RÖNTGEN-Reflexe deuten auf das Vorhandensein von Calciumstearat und Calcit in den Filmen hin. Allerdings sind aufgrund des starken Untergrundrauschens nur wenige Reflexe eindeutig zuzuordnen.

Nach einer relativ kurzen Wachstumszeit von 2 Tagen (Abbildung 104) ergibt sich ein Verhältnis des stärksten Stearinsäure Reflexes (5°) zum stärksten Calcitreflex (30°) von 2,4. Dieses Verhältnis spiegelt allerdings nicht die tatsächlichen Stoffmengenverhältnisse wieder, da die Streuintensität materialabhängig ist.

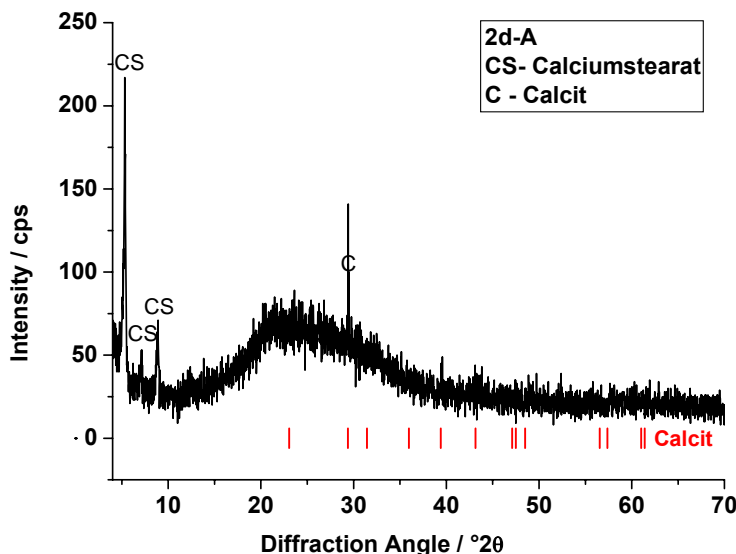


Abbildung 104: Pulver-Diffraktogramm eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 2 d.

Nach einer Wachstumszeit von 7 d (Abbildung 105) ändert sich dieses Verhältnis zu 1,5. Die Schichten enthalten also mehr Calciumcarbonat. Die Erhöhung der Intensitäten der Peaks nach 7 d ist lediglich in der erhöhten Probenmenge begründet.

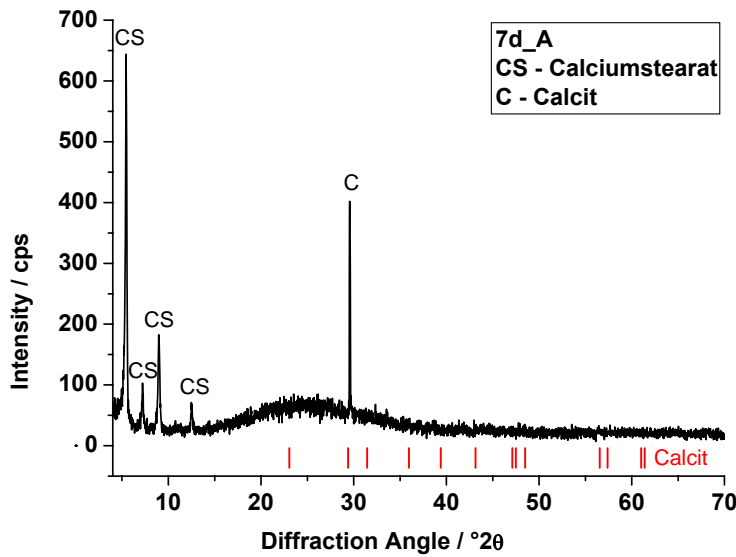


Abbildung 105: Pulver-Diffraktogramm eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 7 d.

Nach 14 d (Abbildung 106) steigt das Verhältnis zugunsten von Calcit weiterhin deutlich an, der Wert liegt nun bei 0,34. Man erkennt also, dass sich im Laufe der Zeit innerhalb der Filme vermehrt Calcit-Kristalle bilden. Dabei ist es wichtig anzumerken, dass sich die Kristalle nicht einfach unter dem Film anlagern, wie man aus den REM-Aufnahmen entnehmen kann. Vielmehr sind die Filme in ihrer äußeren Erscheinungsform nach etwa 7 d schon komplett ausgebildet. Somit kann man vermuten, dass ein Phasenumwandlungsprozess, ähnlich einer Festphasenreaktion, im Innern der Filme stattfindet.

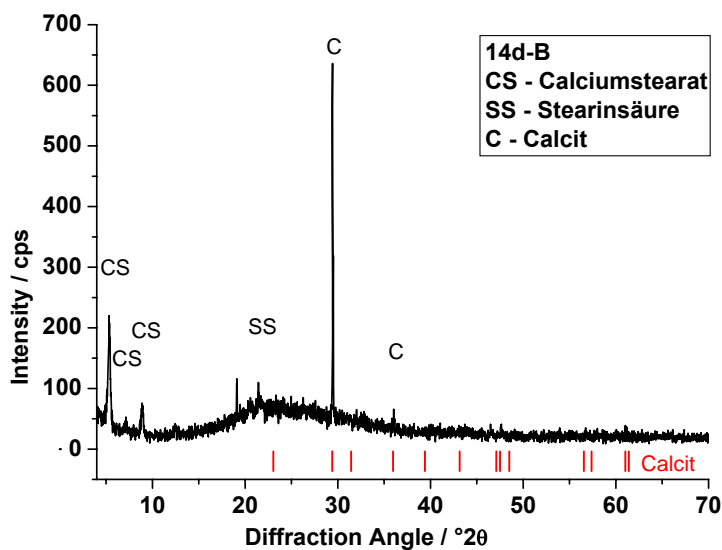


Abbildung 106: Pulver-Diffraktogramm eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 14 d.

3.4.8 FTIR-Spektroskopie

Für die Untersuchung der CaCO_3 /Stearinsäure-Schichten wurden IR-Spektrogramme des Schichtmaterials angefertigt. Bei den untersuchten Filmen handelt es sich um dieselben Versuchsansätze, die auch für die RÖNTGEN-Diffraktometrie genutzt wurden.

Die Auswertung der Spektrogramme ist sehr schwierig, da es in den für Stearinsäure, Calciumstearat und Calciumcarbonat charakteristischen Bereichen der Spektren zur Überlagerung der Banden der einzelnen Substanzen kommt.

Da sich die Spektrogramme nach unterschiedlichen Wachstumszeiten nicht signifikant unterscheiden, soll an dieser Stelle nur das Spektrogramm nach einer Wachstumszeit von 2 d diskutiert werden (Abbildung 107 und Abbildung 108).

Die Banden bei 1580 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1472 cm^{-1} und 1113 cm^{-1} können eindeutig dem Calciumstearat zugeordnet werden [192]. Weiterhin finden sich im Bereich von $700 - 800\text{ cm}^{-1}$ die Banden verschiedener CH_2 -Schwingungen.

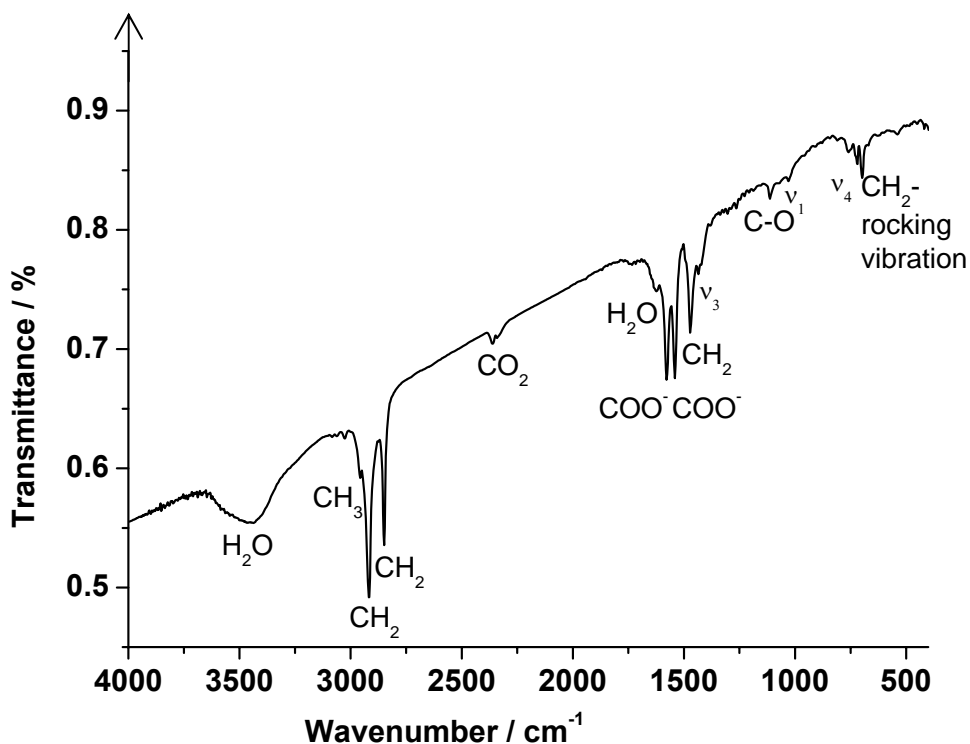


Abbildung 107: IR-Spektrum eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 2 d.

Die Banden bei 1472 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} und 1423 cm^{-1} gehören zu der ν_3 -Schwingung des Calciumcarbonats [60]. Die Bande bei 1472 cm^{-1} überlagert sich allerdings mit einer $-\text{CH}_2$ -Schwingung. Die Aufspaltung dieser Bande in drei oder mehr kleinere Banden ist ein Hinweis darauf, dass neben Calcit noch weitere Calciumcarbonat-Phasen vorliegen könnten. Da im

XRD nur Calcit identifiziert werden konnte (s. 3.4.7), liegt die Vermutung nahe, dass die Filme auch ACC enthalten. Bei 1170 cm^{-1} ist eine verbreiterte Bande zu erkennen, die die ν_1 -Schwingung des Calciumcarbonats andeutet. Diese kommt allerdings bei Calcit nicht vor, was ebenfalls auf die Anwesenheit einer weiteren Calciumcarbonat-Modifikation hinweist. Die ν_4 -Schwingung überlagert sich mit $-\text{CH}_2$ -Schwingungen im Bereich von $700 - 800\text{ cm}^{-1}$, die ν_2 -Schwingung (ca. 870 cm^{-1}) verschwindet gänzlich im Untergrund.

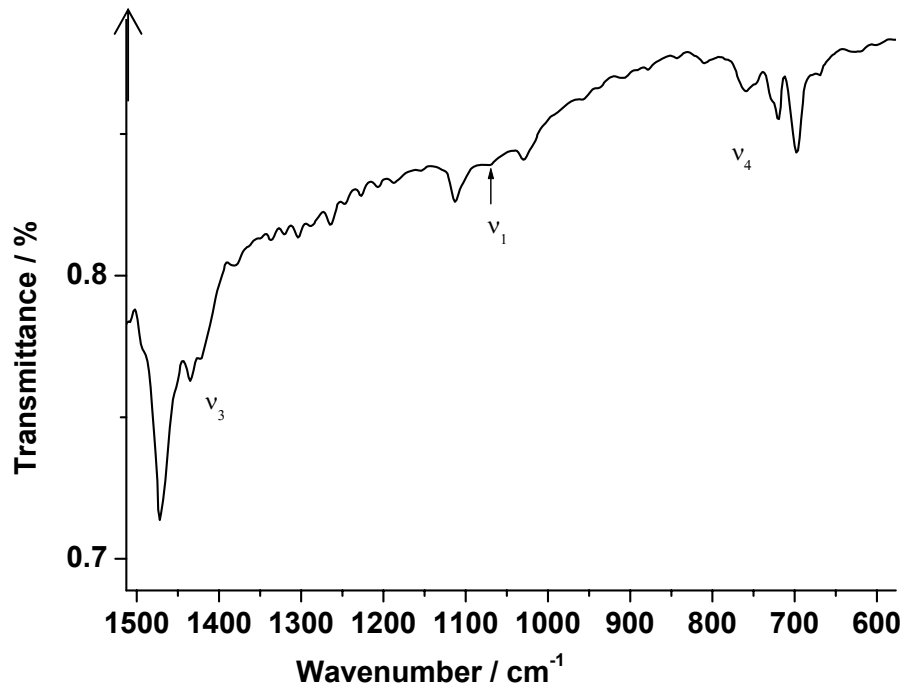


Abbildung 108: IR-Spektrum eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Wachstumszeit: 2 d (Ausschnitt von Abbildung 107).

3.4.9 Grenzflächen-Scherrheologische Messungen

Die Bildung der Filme an der Öl/Wasser-Grenzfläche wurde mit der zweidimensionalen COUETTE-Geometrie des Rheometers RFSII vermessen. Dazu wurde 100 mL der 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung in eine Kristallisierschale gegeben ($d = 86$ mm). Auf der Oberfläche der wässrigen Phase wurde die bikonische Messgeometrie so positioniert, dass kein Meniskus entstand. Darüber wurden 40 mL der 1 mM Stearinsäurelösung in Toluol oder Dodecan gegeben. Es wurden Zeit-, Frequenz- und Deformationstests durchgeführt. Aufgrund der geringen Belastbarkeit der Filme mussten Frequenz und Deformation extrem niedrig gehalten werden.

3.4.10 Toluol als organische Phase

Der Zeittest gibt den Verlauf der Filmbildung wider (Abbildung 109). Man erkennt eine erste, relativ schnelle Wachstumsphase über die ersten 20 h. In Übereinstimmung mit den raster-elektronen-mikroskopischen Aufnahmen findet in dieser Zeit die Bildung des geschlossenen Films statt. In der Zeit von etwa 20 – 50 h steigen die Module nur noch langsam an. In diesem Zeitraum kommt es wahrscheinlich zu dem Wachstum des Films in die Volumenphase hinein, also zu einer Zunahme der Filmdicke. Die Unterschiede zwischen zweidimensionalen Verlust- (μ') und Speichermodul (μ'') werden in diesem Zeitraum größer und es bildet sich ein Film mit Festkörpereigenschaften aus ($\mu' > \mu''$). Bei etwa 70 h weisen die Module ein lokales Minimum auf. Möglicherweise beginnt an dieser Stelle eine Phasenumwandlung des Calciumcarbonats innerhalb des Films. Nach etwa 80 h bleiben die Module konstant, was darauf schließen lässt, dass zu diesem Zeitpunkt alles zum Filmwachstum benötigte Material aufgebraucht ist. Die Absolutwerte der Module sind sehr gering, sie liegen bei etwa 0,1 N/m für μ' und 0,01 N/m für μ'' . Nach etwa 150 h (6 d) ist das Toluol vollständig verdunstet, woraufhin der Film eintrocknet und bricht. Aufgrund der Messanordnung lässt sich die Kristallisierschale nicht vollständig abdecken, so dass das Verdunsten der organischen Phase nicht verhindert werden kann.

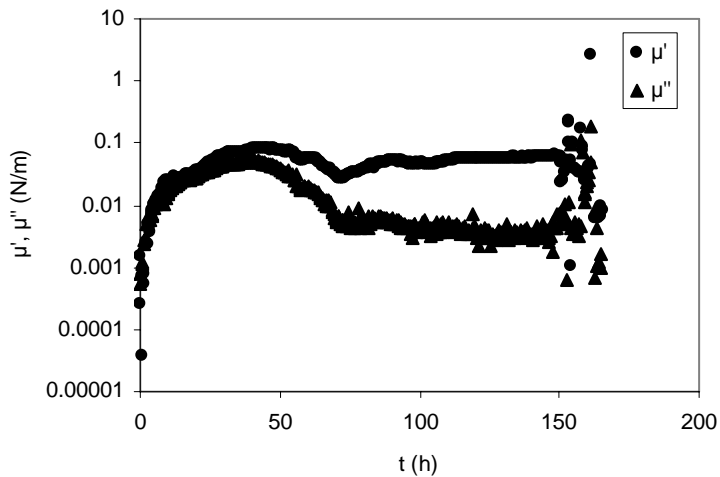


Abbildung 109: Zeittest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\gamma = 0,2 \%$, $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$.

Der Frequenztest (Abbildung 110) zeigt einen permanent vernetzten Film. Dieses ist daran zu erkennen, dass die Module weitestgehend parallel verlaufen. Ab einer Winkelgeschwindigkeit von $0,1 \text{ rad/s}$ ($0,016 \text{ Hz}$) steigt das Verlustmodul, was daran liegt, dass der Film glasartig auf die Deformation reagiert. Im Glaszustand wird nicht mehr der Film in seinem Innern deformiert, sondern er verhält sich starr und bewegt sich als Ganzes mit der Messgeometrie.

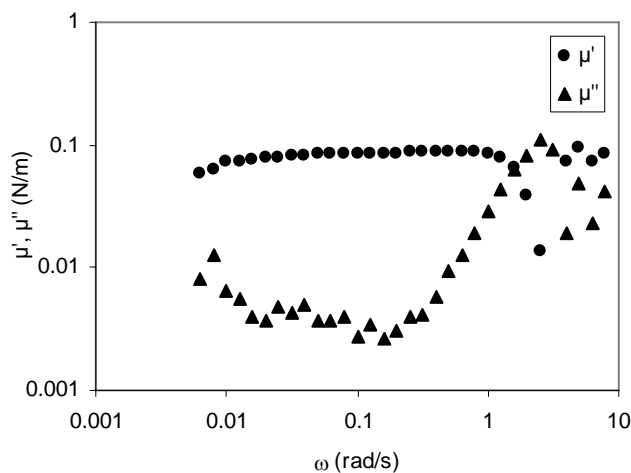


Abbildung 110: Frequenztest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\gamma = 0,1 \%$.

Der Deformationstest (Abbildung 111) zeigt einen sehr kleinen linear-viskoelastischen (LVE) Bereich. Dieser ist bis auf maximal $0,1 \%$ Deformation beschränkt. Da sich diese geringe Deformation sehr ungünstig auf das Rauschen der Messung auswirkt, wurde bei einigen Messungen (Zeit- und Frequenztests) $0,2 \%$ Deformation als Kompromiss gewählt.

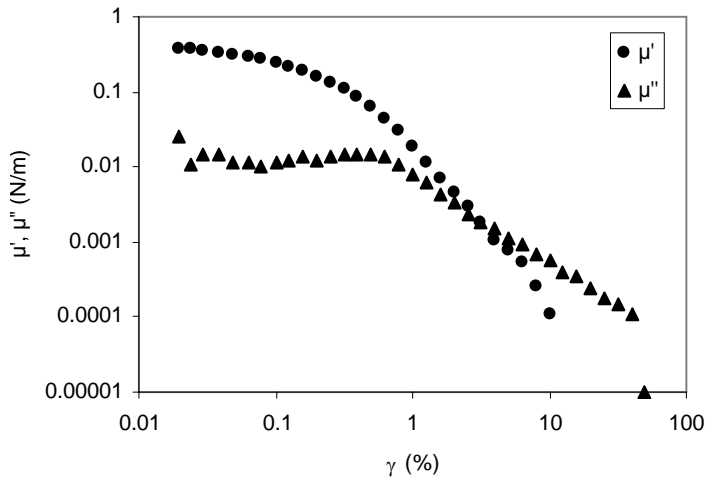


Abbildung 111: Deformationstest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\omega = 0,1$ rad/s.

3.4.11 Dodecan als organische Phase

Bei den scherrheologischen Messungen lässt sich ein recht großer Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die Filmbildung feststellen.

Beim Zeittest (Abbildung 112) zeigt sich, dass der Film mit Dodecan als organisches Lösungsmittel wesentlich schneller wächst als der Film mit Toluol als organische Phase. Die erste Wachstumsphase beträgt hier nur etwa 1 h. Anschließend folgt das dreidimensionale Wachstum des Films mit möglichen Phasenumwandlungen des Calciumcarbonats, welches schon nach etwa 10 h abgeschlossen ist.

Die Module liegen um etwa einen Faktor 100 höher als die bei Filmen, die mit Toluol hergestellt wurden, μ' liegt bei etwa 10 N/m und μ'' bei etwa 1 N/m. Dies lässt auf wesentlich stabilere und dickere Filme schließen. Die REM-Untersuchungen zeigen jedoch, dass sich die Filme bezüglich der Schichtdicken nicht erheblich unterscheiden. Somit ist die hinzugewonnene Festigkeit der mit Dodecan hergestellten Filme eher struktureller Natur.

Man erkennt weiterhin, dass μ' und μ'' mit der Zeit immer weiter auseinanderdriften, wobei μ' konstant bleibt. Folglich nehmen die elastischen Eigenschaften des Films mit der Zeit zu. Somit kann man vermuten, dass sich das weichere ACC im Film mit der Zeit in das härtere Calcit umwandelt.

Aufgrund des niedrigen Dampfdrucks von Dodecan trocknet der Film auch nach mehreren Tagen nicht ein.

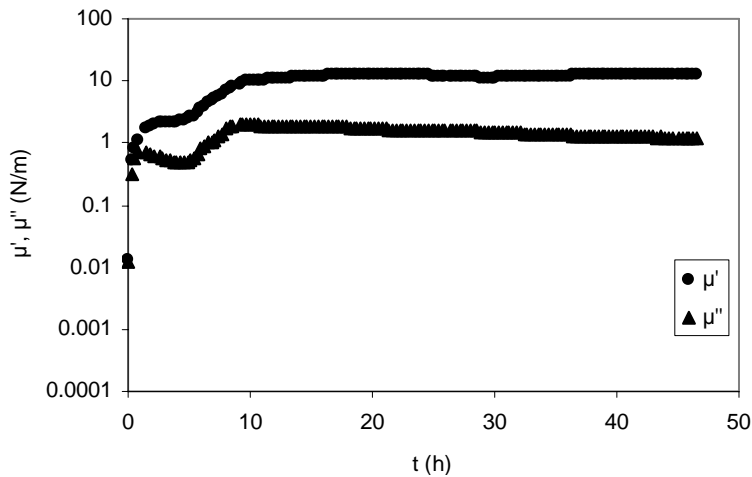


Abbildung 112: Zeittest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Dodecan, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\gamma = 0,2 \%$, $\omega = 0,1 \text{ rad/s}$.

Der Frequenztest (Abbildung 113) zeigt wiederum einen permanent vernetzten Film. Der Glaszustand tritt, verglichen mit dem mit Toluol hergestellten Film erst bei wesentlich höheren Frequenzen auf. Dieses Verhalten ist mit der erhöhten Elastizität des Films zu begründen.

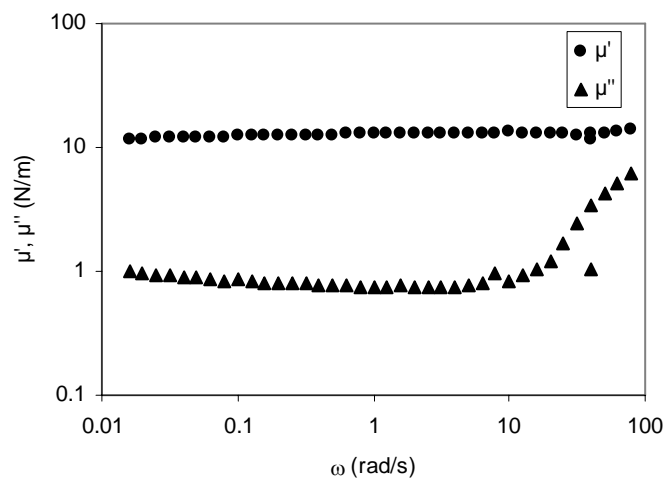


Abbildung 113: Frequenztest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\gamma = 0,2 \%$.

Der Deformationstest (Abbildung 114) zeigt einen LVE-Bereich, der etwa bis 0,5 % reicht. Der Film ist also in der Lage, etwas höhere Deformationen auszuhalten bevor er bricht.

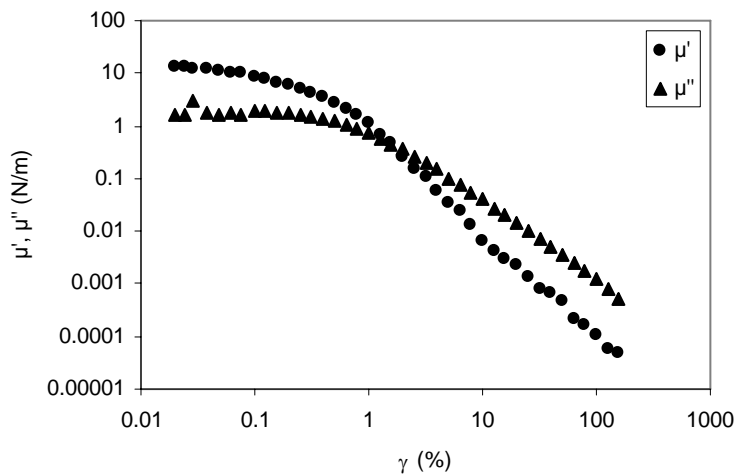


Abbildung 114: Deformationstest eines CaCO_3 /Stearinsäurefilms. Organische Phase: 1 mM Stearinsäure in Toluol, wässrige Phase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. $\omega = 0.1$ rad/s.

3.4.12 Torsionspendel

Die Filmbildung an der Öl/Wasser-Grenzfläche wurde auch mit dem Torsionspendel untersucht. Wie bei den Untersuchungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche stößt man auch hier schnell an die Grenzen der Methode. Dennoch ergeben sich einige interessante Beobachtungen durch den Vergleich der Messungen an der reinen Dodecan/Wasser-Grenzfläche mit einer Messung der Grenzfläche zwischen einer 1 mM Stearinsäurelösung in Dodecan und Wasser und dem Austausch der wässrigen Phase durch 4 mM CaCl_2 und 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (s. Abbildung 115).

Die Messung an der reinen Dodecan/Wasser-Grenzfläche stellt eine Kalibrierungsmessung dar. Die Oberflächenviskosität η und die Oberflächenelastizität G werden hier gleich 0 gesetzt. Vermisst man die Dodecan/Wasser Grenzfläche mit 4 mM CaCl_2 -Lösung als wässrige Phase, so erhält man im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls $\eta = G = 0$. Dasselbe gilt auch, wenn man eine 1 mM Stearinsäurelösung an der reinen Dodecan/Wasser-Grenzfläche vermisst. Dies steht in deutlichem Gegensatz zu den Ergebnissen an der Luft/Wasser Grenzfläche (s. 3.2.5, Abbildung 75). Wohingegen der Stearinsäure-Film an der Luft/Wasser-Grenzfläche einen deutlichen Einfluss auf die Oberflächenviskosität hat, hat der GIBBS-Adsorptionsfilm, der sich an der Öl/Wasser-Grenzfläche bildet, keinen signifikanten Einfluss auf die grenzflächenrheologischen Eigenschaften. Dies spricht für eine sehr schwache Adsorption der Stearinsäure an der Öl/Wasser-Grenzfläche. Auch schließt diese Beobachtung aus, dass sich eine Mikroemulsion an der Grenzphase bildet, denn solche und

ähnliche Phänomene würden sich in einer Änderung der rheologischen Eigenschaften der Grenzfläche bemerkbar machen.

Die Grenzfläche zwischen einer 4 mM CaCl_2 -Lösung und einer 1 mM Stearinsäure-Lösung in Dodecan zeigt ebenfalls keine signifikanten Abweichungen zu der reinen Dodecan/Wasser-Grenzfläche. Hier tritt somit nicht der an der Luft/Wasser-Grenzfläche beobachtete Effekt auf, dass die Calcium-Ionen die Stearinsäure-Moleküle an der Grenzfläche verbrücken und so einen elastischen Film bilden. Es zeigt sich auch nochmals, dass das Vorhandensein von Calcium-Ionen alleine nicht ausreicht, um einen geschlossenen Film zu bilden.

Verwendet man eine 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung als wässrige Phase, kommt es zu einem starken Anstieg von η und G , sodass man direkt zu Anfang der Messung eine Kriechkurve erhält. Dieses Verhalten liegt selbstverständlich in der Bildung der geschlossenen Stearinsäure/ CaCO_3 -Schichten begründet. Zusammen mit dem Verhalten der Grenzfläche mit CaCl_2 -Lösung, kann man aus dieser Beobachtung schließen, dass Wechselwirkungen mit den in der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung vorhandenen Nanopartikeln notwendig für die Entstehung geschlossener Filme sind.

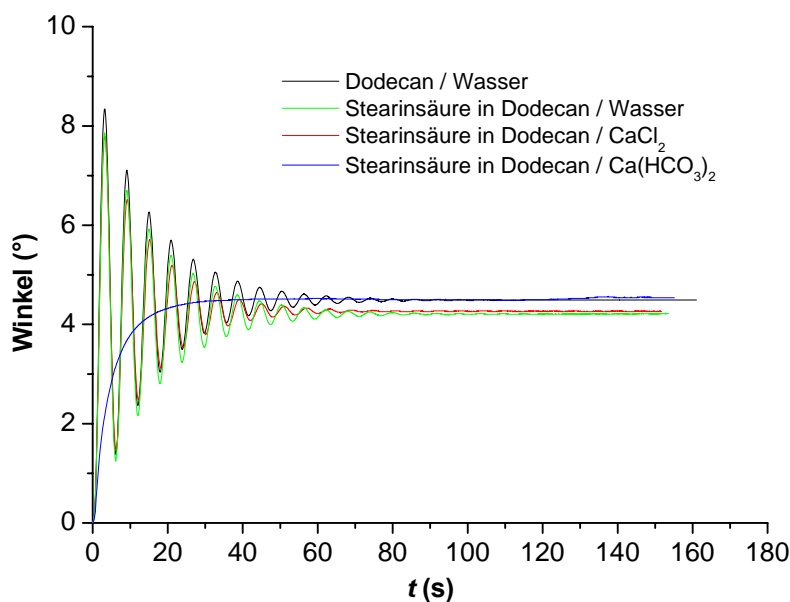


Abbildung 115: Torsionspendelmessungen an der Öl/Wasser-Grenzfläche. $[\text{CaCl}_2] = [\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2] = 4 \text{ mM}$, $[\text{Stearinsäure}] = 1 \text{ mM}$.

3.4.13 Pendant Drop

Die dehnrheologische Untersuchung der Öl/Wasser-Grenzfläche während der Filmbildung ist mit starken Einschränkungen verbunden. Betrachtet man die Grenzfläche zwischen einer 1 mM Stearinsäure-Lösung in Toluol und Wasser so kann man bei oszillierenden Messanordnungen die üblichen GIBBS- und MARANGONI-Effekte beobachten. Diese führen zu einer Erhöhung der Elastizität bei Vergrößerung der Tropfenoberfläche, da beim Vergrößern der Oberfläche Lücken im Tensidfilm entstehen. Diese erhöhen wiederum die Grenzflächenspannung, wodurch entsprechend die Elastizität der Oberfläche erhöht wird.

Der in Abbildung 116 wiedergegebene Frequenztest verdeutlicht diese Beobachtung. Das Verlustmodul E'' , welches den viskosen Anteil der dehnrheologischen Eigenschaften der Tropfen-Grenzfläche widerspiegelt, liegt (im Rahmen der Messgenauigkeit) bei Null, was sich mit den scherrheologischen Untersuchungen mit dem Torsionspendel deckt. Der Grund für den erhöhten Speichermodul E' liegt in der Erhöhung der Elastizität der Grenzfläche durch den MARANGONI-Effekt.

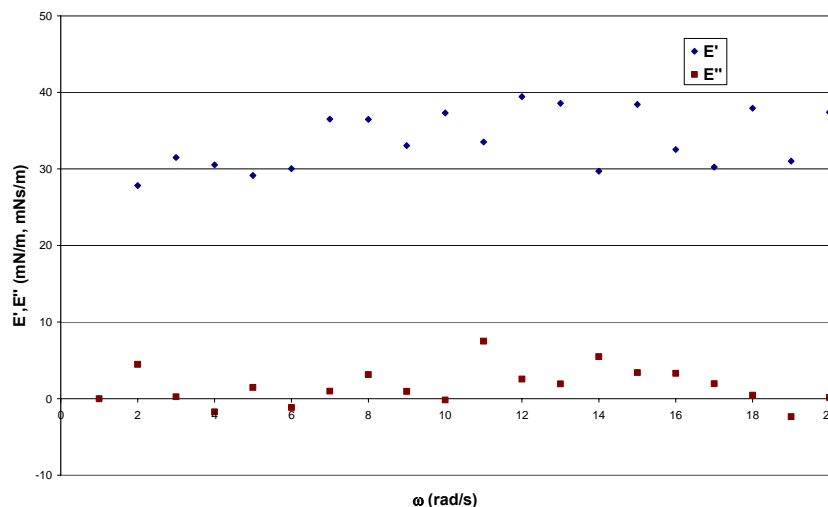


Abbildung 116: Frequenztest; Volumenphase: 1mM Stearinsäure in Toluol; Tropfenphase: Wasser, $\gamma = 1,3 \%$.

Die Filmbildung selber kann nicht mit der Pendant-Drop-Methode untersucht werden. Die Bildung des geschlossenen Stearinsäure/ CaCO_3 -Films führt zu einer Deformation der Tropfenoberfläche, die nun nicht mehr mit angefüttet und ausgewertet werden kann (s. Abbildung 117). Weiterhin ist die Deformierbarkeit der Schichten so gering, dass die Tropfenoberfläche auch bei der niedrigsten einstellbaren Deformation reißt, bzw. bricht. Somit ist es auch nicht möglich die Schichtbildung in einem Kurzzeit-Experiment am Anfang

des Wachstums zu untersuchen, da die Schichtbildung durch die hohe Deformation gestört wird.

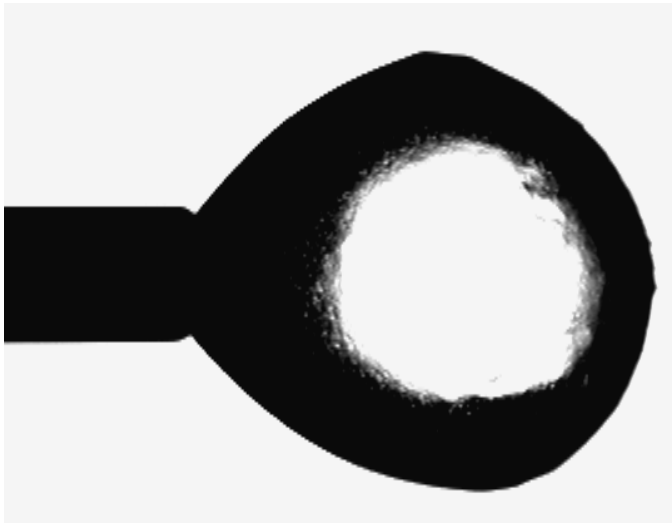


Abbildung 117: Tropfenprofil, Volumenphase: 1 mM Stearinsäure in Dodecan, Tropfenphase: 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

3.4.14 Untersuchungen mit dem Long-Distance-Mikroskop

Das Long-Distance-Mikroskop Questar ermöglicht die Beobachtung der Bildung des Stearinsäure/ CaCO_3 -Films *in situ*. Dazu wird, ähnlich in wie bei der Pendant Drop Apparatur, ein hängender Tropfen an einer Kapillare in einer Küvette mit 1 mM Stearinsäure in Dodecan erzeugt. Die ausgewählten Abbildungen (Abbildung 118) zeigen verschiedene Bereiche des Grenzflächenfilms zu verschiedenen Wachstumszeiten. Wie auch beim Betrachten der bei den Pendant-Drop-Messungen aufgenommenen Tropfenkonturen erkennt man, dass sich ein geschlossener Film bildet, welcher sich über die gesamte Tropfenoberfläche erstreckt. Die Krümmung der Oberfläche stellt also kein Hindernis für die Filmbildung dar. Weiterhin erkennt man schon nach kurzer Wachstumszeit ähnlich raue Strukturen im Grenzflächenfilm, wie man sie auch mit der Raster-Elektronen-Mikroskopie beobachten kann (vgl. Abbildung 102). Daraus ergibt sich, dass es sich bei den mit der REM untersuchten Strukturen nicht um Trocknungs- oder Übertragungsartefakte handelt.

Nach einer Wachstumszeit von 3 d bricht der Grenzflächenfilm (s. Abbildung 118, e,f). Der Grund hierfür ist, dass die Tropfenphase durch Diffusions- und Verdunstungseffekte verkleinert wird, infolgedessen die spröde Membran zusammenbricht.

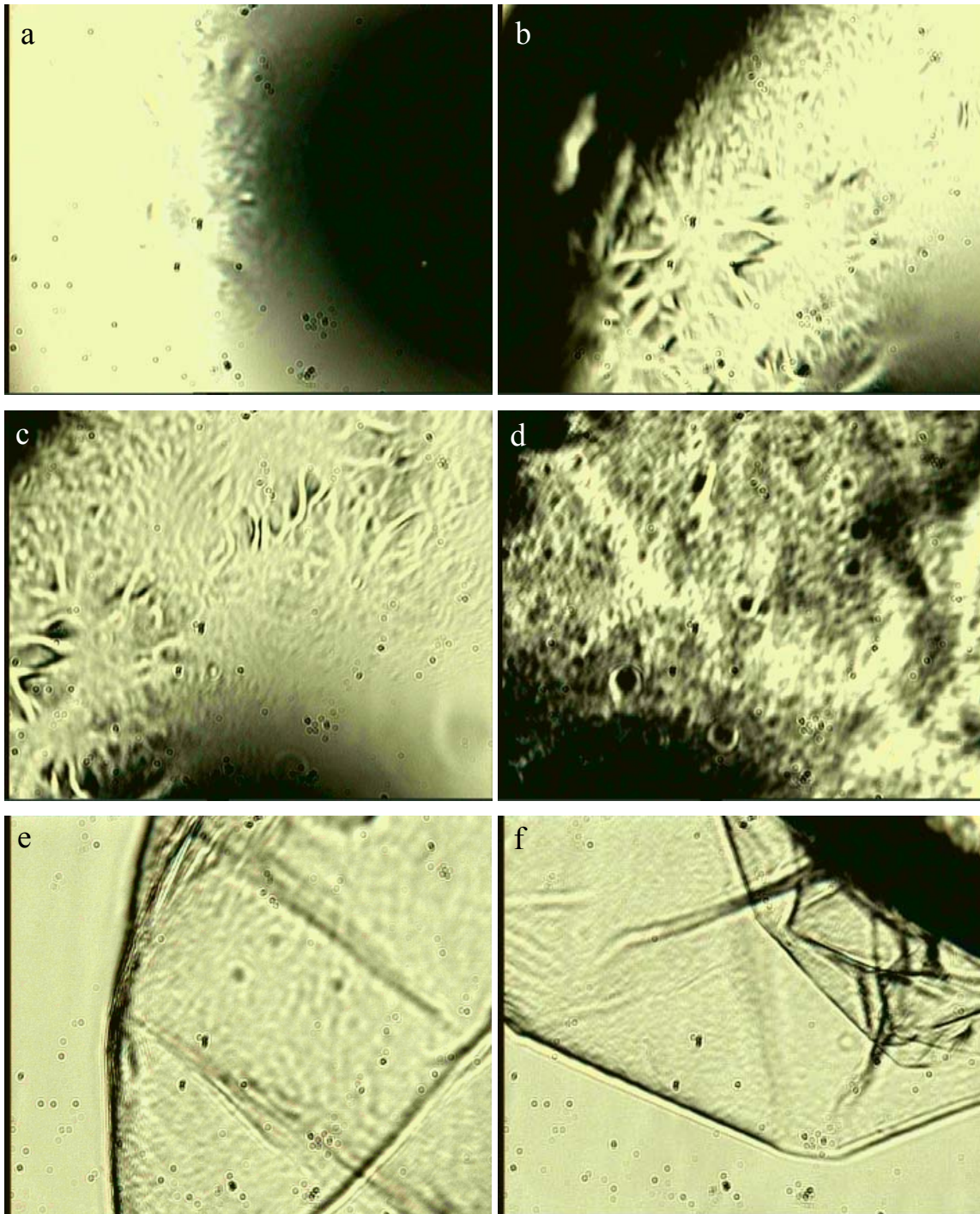


Abbildung 118: Untersuchungen der Stearinsäure/ CaCO_3 -Schicht an einem hängenden Tropfen mittels Long-Distance-Mikroskop. Wachstumszeit: a) 0 min; b) 10 min; c) 12 min; d) 2 h; e) 3 d, f) 3 d.

3.4.15 Dynamische Lichtstreuung

Mit der dynamischen Lichtstreuung wurde untersucht, ob sich in der Öl- oder Wasser-Phase Mizellen oder Partikel bilden. Zum Vermessen der organischen Phase wurden ein Tropfen wässrige Lösung in eine Küvette gegeben und mit organischer Phase überschichtet. Zum Vermessen der wässrigen Phase wurde eine zum Messen ausreichende Menge an wässriger Lösung in die Küvette gegeben und mit der organischen Phase überschichtet. Dabei war jeweils darauf zu achten, dass der Strahlengang des Lasers durch die zu vermessene Phase führte. Um ein ungestörtes Schichtwachstum zu ermöglichen wurde weder geschüttelt noch gerührt. Methodenbedingt ist es nicht möglich, die Grenzfläche direkt zu untersuchen.

Eine reine 4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung wurde schon für die Mineralisierung an der Luft/Wasser-Grenzfläche untersucht. Hier wurde das Vorhandensein von Partikeln in der Lösung nachgewiesen (s. 3.2.6).

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die Zweiphasensysteme findet sich in Tabelle 8. Die Eigenschaften der Partikel, die in der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung unterhalb der organischen Phase gefunden wurden, unterscheiden sich nicht von den Ergebnissen der reinen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung. Ansonsten waren in der organischen Phase, sowohl wie in reinem Wasser unter der organischen Phase, keine Partikel, Mizellen oder Ähnliches zu detektieren. Somit findet, neben der Bildung der CaCO_3 -Partikel in der wässrigen Phase, die Filmbildung durch Organisationsprozesse statt, welche sich an der Öl/Wasser-Grenzphase abspielen.

Tabelle 8: Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung

Substanzen	Messung in Phase	Ergebnis
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	wässrig	Partikel (s. 3.2.6)
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1 mM SS in Dodecan	wässrig	Partikel
4 mM $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 1 mM SS in Dodecan	organisch	nichts
Wasser 1 mM SS in Dodecan	organisch	nichts
Wasser 1 mM SS in Dodecan	wässrig	nichts

3.4.16 Versuche mit Silica Ludox

Für den Vergleich mit der Adsorption von CaCO_3 -Nanopartikeln an die Grenzfläche zwischen Stearinsäure in Dodecan und Wasser wurde anstelle der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung eine 5 w% Silica-Ludox-Lösung eingesetzt. Die Silica Ludox Lösung besteht aus klar definierten Silica-Beads mit einem Durchmesser von $28 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ und einem Zeta-Potential von $-38 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$ in einem basischen Milieu mit einem pH von 9,2. Das hohe Zeta-Potential kommt durch negative Ladungen der Teilchen zustande, die durch die Adsorption von OH^- -Ionen an der Partikeloberfläche hervorgerufen werden. Die Partikel sind also basisch stabilisiert.

Wie die REM-Mikrographen (Abbildung 120) zeigen, bildet sich an der Öl/Wasser-Grenzfläche ein geschlossener Film aus Nanopartikeln. Die mittels REM beobachtete Größe der Nano-Partikel und die enge Größenverteilung stimmen mit den Herstellerangaben überein (s. Abbildung 120, d). Das EDX-Spektrogramm dieser Filme zeigt Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff, was den Erwartungen für einen solchen Film entspricht (s. Abbildung 119 und Tabelle 9).

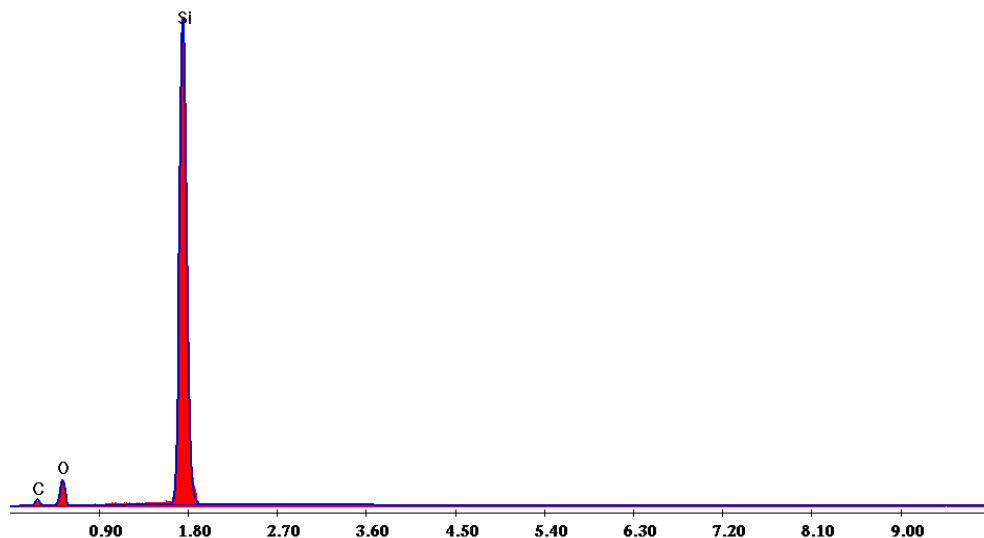


Abbildung 119: EDX-Spektrogramm eines Silica-Ludox-Films (Abbildung 120).

Tabelle 9: : Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 119 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Wt %	At %
C _K	15,43	27,08
O _K	16,69	21,98
Si _K	67,88	50,94
Total	100	100

Beim betrachten der Filme erkennt man sowohl Aggregate der Silica-Ludox-Partikel, als auch glattere Bereiche, die möglicherweise eine größere Menge an Stearinsäure enthalten. Die Filme können dadurch entstehen, dass die sauren Stearinsäure-Moleküle die Ladungen auf den Silica-Ludox-Oberflächen ausgleichen können. Allerdings ist es sehr gut möglich, dass sich erst eine große Anzahl an Stearinsäure-Molekülen an der Grenzfläche anlagern muss, bevor ein ausreichender Ladungsausgleich möglich ist. So kommt es zu der Akkumulation von Stearinsäure in der Grenzphase und zu der Entstehung der glatten Regionen der Filme. Ähnliche Prozesse können auch für die Entstehung der Stearinsäure/ CaCO_3 -Filme verantwortlich sein.

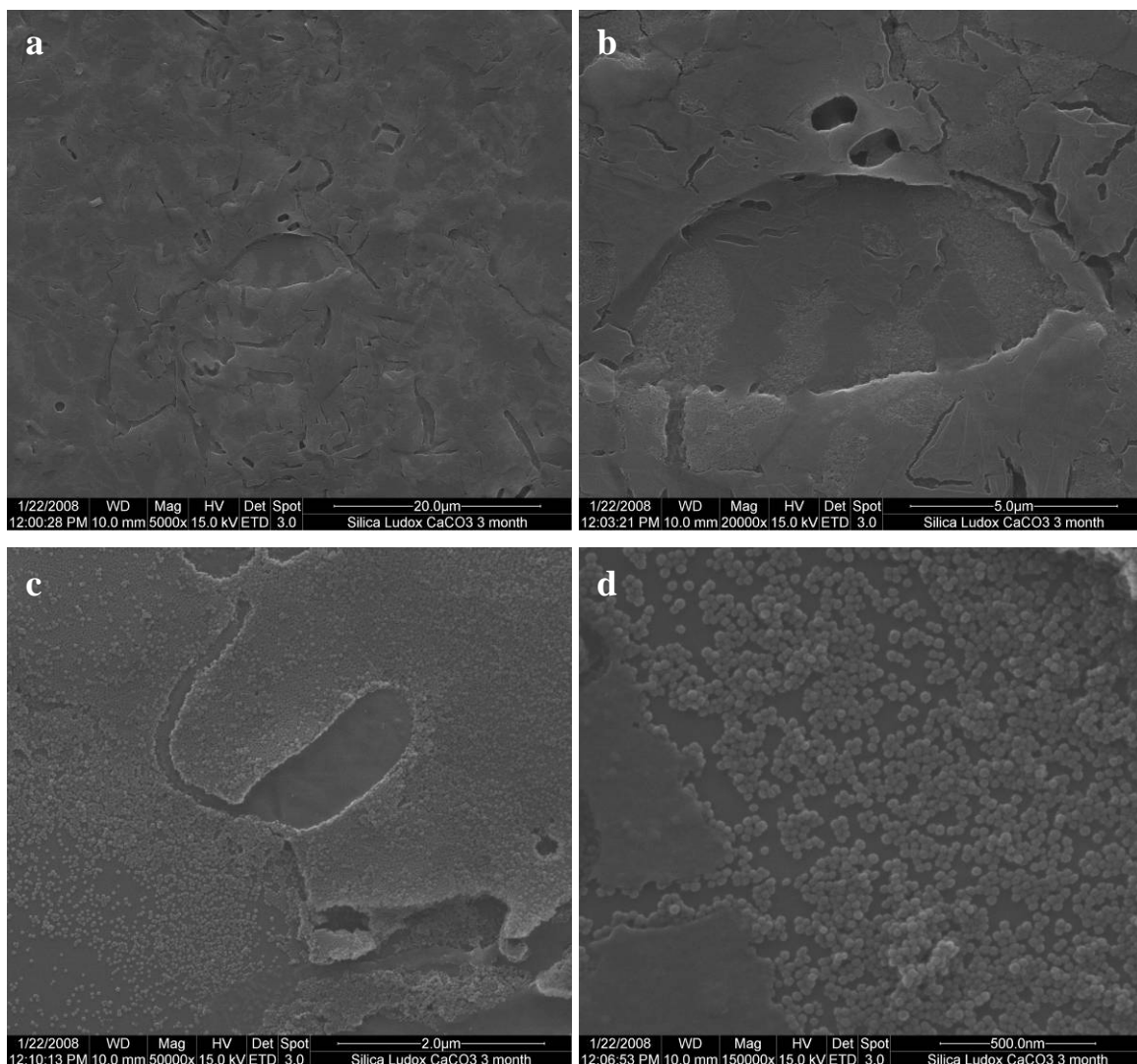


Abbildung 120: Grenzflächenfilm, hergestellt aus einer 1 mM Stearinsäure-Lösung in Dodecan und 5 w% Silica Ludox-Lösung.

3.4.17 Schlussfolgerungen

Bei der Betrachtung des Kristallisationsverhaltens von Calciumcarbonat an der Grenzfläche kann gezeigt werden, dass geschlossene Filme mit einem Durchmesser von 5 - 10 μm entstehen, welche aus Stearinsäure, Calciumstearat, Calcit und möglicherweise amorphem Calciumcarbonat bestehen. Aus den rheologischen Messungen kann geschlossen werden, dass die Filme aus permanenten Netzwerken bestehen, welche eine Kristall-ähnliche oder keramische Härte aufweisen. Dabei ist es wichtig anzumerken, dass die Filme nicht aus Stearat-Schichten bestehen, welche durch Calcium-Ionen verknüpft sind (Kalkseifen). Bei Kontroll-Experimenten mit CaCl_2 -Lösungen konnten keine Hinweise auf eine Netzwerkbildung gefunden werden. Zusammen mit den anderen Kontroll-Experimenten wird deutlich, dass die Filmbildung aufgrund von spezifischen Wechselwirkungen der Calciumcarbonat-Nanopartikel mit der Stearinsäure an der Öl/Wasser-Grenzfläche stattfindet. Im Gegensatz zur Luft/Wasser-Grenzfläche können an der Öl/Wasser-Grenzfläche Transportprozesse durch die Grenzphase stattfinden. Somit kommt es wahrscheinlich im Bereich der Phasengrenze zu einer Diffusion der CaCO_3 -Nanopartikel in die Öl-Phase und/oder einer Diffusion der Stearinsäure-Moleküle in die wässrige Phase. Diese Diffusionsprozesse sind jedoch auf einen kleinen Bereich gegenseitiger Durchdringung beider Phasen beschränkt, da – neben dem Vorhandensein der CaCO_3 -Precursor-Partikel – kein Hinweis auf Partikel oder Mizellen innerhalb der Öl- oder Wasser-Phase gefunden werden konnten. Wie die Torsionspendel-Messungen zeigen, beginnt dieser Durchdringungsprozess erst mit der Anwesenheit von CaCO_3 -Nanopartikeln.

Somit wird, in Analogie zu den Experimenten an der Luft/Wasser-Grenzfläche, ein Wachstumsmechanismus vorgeschlagen, welcher die Anreicherung von CaCO_3 -Precursor-Partikeln an der Grenzfläche beinhaltet. Die Nanopartikel dienen als Füllsubstanz und Vernetzungsmittel zwischen den Stearinsäure-Molekülen und bilden so einen geschlossenen Film. Durch die Wechselwirkungen mit der Stearinsäure werden die Partikel stabilisiert, was zu der hohen Haltbarkeit der Filme im Vergleich zu den transienten Filmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche führt. Im Laufe der Zeit kristallisieren die instabilen Partikel und Calcit-Kristalle entstehen im Innern der Filme.

3.4.18 Modelle

Abbildung 121 zeigt ein schematisches Modell für die Bildung von geschlossenen Filmen aus Calciumcarbonat und Stearinsäure an der Öl/Wasser Grenzfläche. Zunächst bildet sich an der Öl/Wasser-Grenzfläche ein GIBBS-Adsorptionsfilm aus Stearinsäure. An dem negativ geladenen Stearinsäure-Film reichern sich wiederum die Ionen der wässrigen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung an (Abbildung 121, i). Bevorzugt in der erhöhten Übersättigung der Ionen an der Grenzschicht, aber auch in der restlichen wässrigen Phase bilden sich CaCO_3 -Precursor-Partikel (Abbildung 121, ii). Im Gegensatz zur Luft/Wasser-Grenzfläche reichern sich die Partikel nicht einfach nur an der Lipid-Schicht an, sondern durchdringen diese und werden ihrerseits von Stearinsäure-Molekülen umschlossen (Abbildung 121, iii, iv). Somit reichern sich die stabilisierten CaCO_3 -Partikel in der Grenzphase an und bilden eine geschlossene Schicht (Abbildung 121, v). Dabei entsteht eine größere Anzahl an übereinanderliegenden Schichten. Nach längerer Zeit (im Bereich von Tagen bis Wochen) wandeln sich die Precursor-Partikel in stabile Calcit-Kristalle um (Abbildung 121, vi).

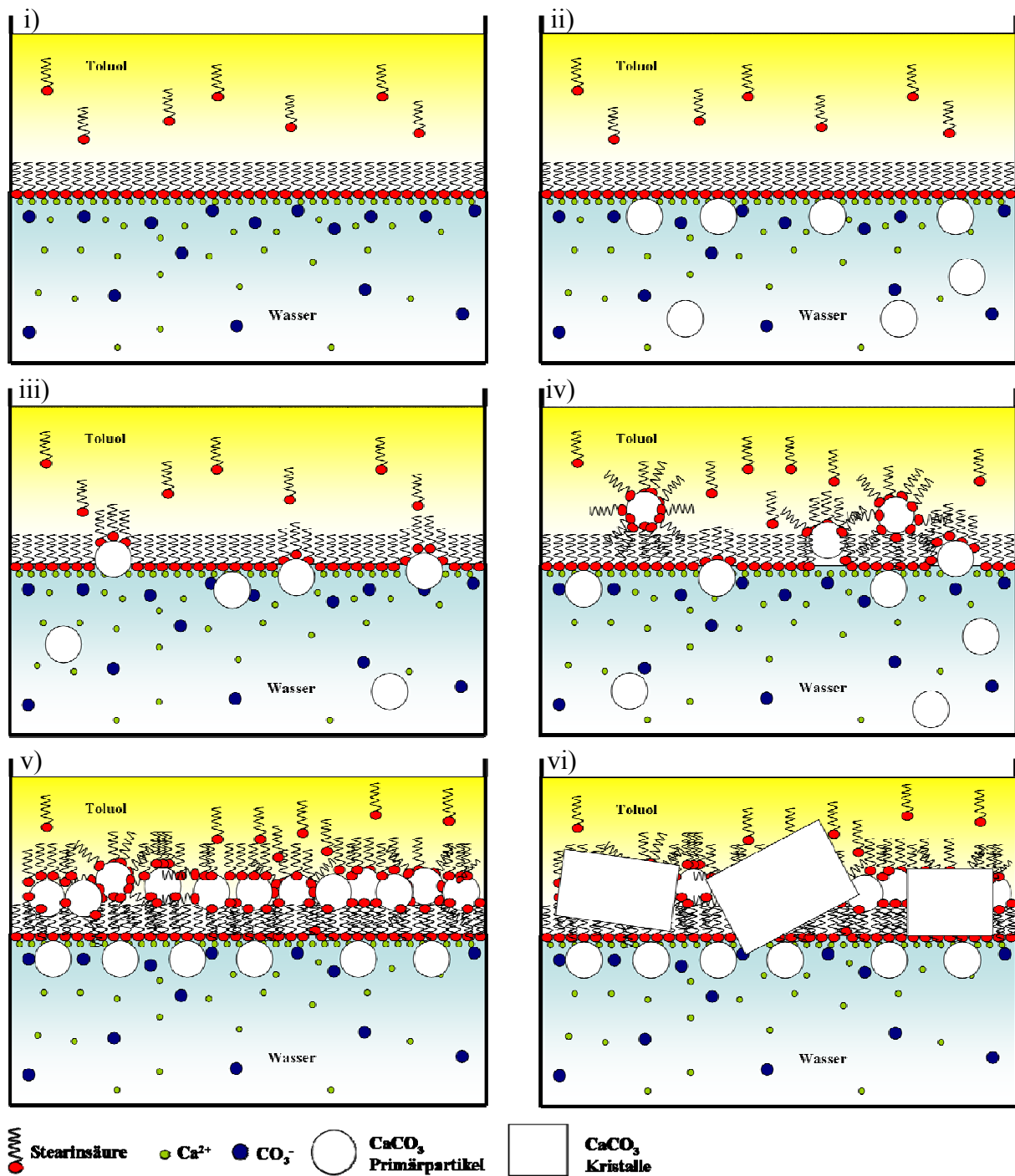


Abbildung 121: Schematisches Modell für die Bildung geschlossener CaCO_3 /Stearinsäure-Filme an der Öl/Wasser-Grenzfläche.

3.5 Experimente mit Eisenchlorid-Lösungen

Neben Experimenten mit Calciumcarbonat wurden auch Untersuchungen über die Mineralisierung von Eisenchlorid unter LANGMUIR-Filmen durchgeführt.

Vom Standpunkt der anorganischen Chemie ist bekannt, dass verschiedene Eisenoxide, -hydroxide oder -oxyhydroxide (in dieser Arbeit wird verallgemeinernd der Begriff „Eisenoxid“ für diese Stoffklassen verwendet) aus einer sauren Eisenchloridlösung durch Zufügen einer Base hergestellt werden können [67].

In dieser Arbeit wurde als Base gasförmiges Ammoniak genutzt, welches durch einen fest-kondensierten LANGMUIR-Film in die Eisenchlorid-Subphase diffundieren musste. Mit diesem System war es möglich geschlossene Filme an der Luft/Wasser-Grenzfläche herzustellen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in [193] veröffentlicht.

3.5.1 Experimentelles

Eine Kristallisierschale mit 8 mM Eisenchlorid-Lösung wurde in eine geschlossene Glasbox gegeben. Als Eisenchlorid-Lösungen wurde 8 mM FeCl_2 , 8 mM FeCl_3 und eine 1:2 Mischung aus 8 mM FeCl_2 und 8 mM FeCl_3 (im Folgenden als 8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ bezeichnet, die tatsächlichen Konzentrationen betragen 2,67 mM für FeCl_2 und 5,33 für FeCl_3) verwendet. Auf die Oberfläche der Eisenchlorid-Lösung wurde ein fest-kondensierter Monofilm aus Stearinsäure, Stearylamin oder Stearylalkohol (jeweils 20 μL 1 mM Lipid-Lösung in Chloroform) gespreitet. Vier Tropfen Ammoniak (zusammen etwa 2 mL) wurden auf den Boden der Glasbox getropft, so dass die Gasphase aus einer Mischung aus Ammoniak und Luft bestand (s. Abbildung 122).

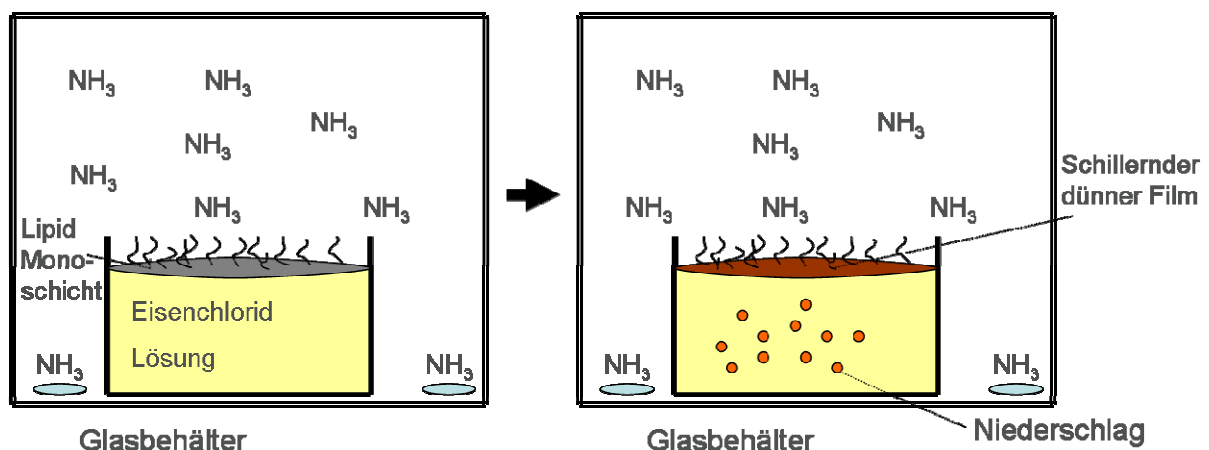


Abbildung 122: Schematischer Versuchsaufbau der Experimente mit Eisenchlorid-Subphasen.

Nach etwa 1 h konnte man ein braunes Präzipitat in der Subphase beobachten (s. Abbildung 123 und Abbildung 124). An der Luft/Wasser-Grenzfläche bildete sich ein dünner Film, der im Fall von FeCl_2 als Subphase Schillerfarben aufwies. Die Filme, die sich auf der FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Oberfläche bildeten waren nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen. Die Experimente wurden bei Raumtemperatur ausgeführt. Wenn nicht anders angemerkt, wurden alle Proben nach 2 d entnommen, da nach dieser Zeitspanne das Präzipitat auf den Boden der Kristallierschale abgesunken ist und so allein die Oberflächen-Filme auf das Substrat übertragen werden konnten.



Abbildung 123: Fotografien eines Experiments mit Eisenchlorid-Subphase.

3.5.2 Vorversuche

Umfangreiche Vorversuche sind bei der Untersuchung der Mineralisierung von Eisenoxid unter LANGMUIR-Filmen nur bedingt sinnvoll, da die Filme meistens nicht mit dem bloßen Auge zu erkennen sind (s. Tabelle 10). Deutlich sichtbar ist jedoch der Niederschlag, der je nach Subphase eine andere Farbe aufweist (s. Abbildung 124). Mittels XRD-Untersuchungen (s. 3.5.3) konnte den Präzipitaten jedoch keine eindeutige kristalline Phase zugeordnet werden [67, 167].

Tabelle 10: Vorversuche zu den Experimenten mit Eisenchlorid-Subphase.

Subphase	Wachstumszeit	Beobachtungen
8 mM FeCl_2	2 d	dünner Film, Niederschlag in der Bulkphase
8 mM FeCl_3	2 d	kein Film sichtbar, Niederschlag in der Bulkphase
8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ 1:2	2 d	Kein Film sichtbar, Niederschlag in der Bulkphase

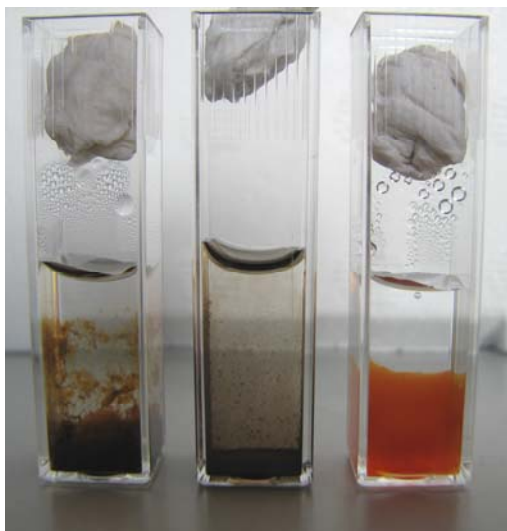


Abbildung 124: Verschiedenfarbige Niederschläge aus den verschiedenen Eisenchlorid-Lösungen; links: FeCl_2 , Mitte: $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, rechts, FeCl_3 . Die Küvetten wurden nach den DLS-Experimenten mit Ammoniakatmosphäre fotografiert (s. 0).

Weiterhin wurden Vergleichsproben vermessen, bei denen entweder die Lipide, das Ammoniak oder beides weggelassen wurde (s. Tabelle 11). Ohne Lipide erhält man nur unter Verwendung von $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ einen geschlossenen Nanopartikel-Film. Bei allen weiteren Blindproben findet man höchstens fragmentarische Filme oder einzelne Kristalle. Da im Rahmen dieser Arbeit die Mineralisierung unter LANGMUIR-Filmen untersucht wurde, wurden die Ergebnisse der Blindproben nicht weiter vertieft.

Tabelle 11: Blindproben, Untersuchung mittels REM

	Lipide, NH_3	Keine Lipide	Kein NH_3	Keine Lipide, kein NH_3
Wasser	Kein Film	Kein Film	Kein Film	Kein Film
FeCl_2	Geschlossener Film	Unregelmäßiger Film, hauptsächlich Domänenstrukturen	Dünnsfilm, geschlossen nur mit Stearinsäure	Kein Film
FeCl_3	Nanopartikel-Film	Sehr dünner Film	Einzelne zigarrenförmige Kristalle	Einzelne zigarrenförmige Kristalle
$\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$	Nanopartikel-Film	Nanopartikel-Film	Einzelne zigarrenförmige Kristalle	Kein Film
Bemerkungen	Klar definierte, geschlossene Filme	Geschlossene Filme nur mit $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$	Keine einheitlichen Filme	Untersuchung schwierig

3.5.3 RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie

Mittels RÖNTGEN-Pulverdiffraktometrie wurden sowohl die Filme als auch die Präzipitate untersucht. Dazu wurden Proben auf Deckgläschen übertragen, welche dann direkt im Diffraktometer vermessen werden konnten. Die Diffraktogramme zeichnen sich lediglich durch einen großen amorphen Bereich aus (s. Abbildung 125). Somit können den Filmen, sowie dem Präzipitat keine eindeutige kristalline Phase zugeordnet werden. Wahrscheinlich handelt es sich um einen stark wasserhaltigen amorphen Eisenoxid-, -hydroxid- oder -oxyhydroxid-Vorläufer [67, 167].

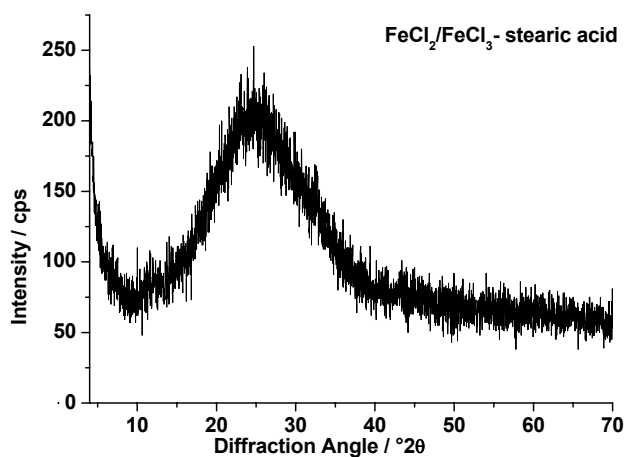


Abbildung 125: Typisches XRD eines Eisenoxid-Films, hergestellt aus einer 8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung unter einem Stearinsäure-Film.

3.5.4 Raster-Elektronenmikroskopie

Im Folgenden werden die raster-elektronen-mikroskopischen Aufnahmen der aus der Eisenchlorid-Subphase hergestellten Filme diskutiert.

Die Filme wurden durch Eintauchen eines Silizium-Wafers in die Subphase und anschließend herausziehen mit einer Pinzette auf das Substrat übertragen. Der Einsatz der LB-Technik wurde durch die Verwendung der Glasbox mit der Ammoniak-Atmosphäre verhindert.

Neben den eigentlichen Dünnschichten findet man auf den Filmen kugelförmige, teilweise auch fraktale Objekte, welche sehr empfindlich auf den Elektronenstrahl reagieren (Abbildung 126). Es handelt sich hierbei um Ammoniumchlorid-Kristalle, welche sich aus dem Ammoniak in der Gasphase und dem Chlorid aus der wässrigen Phase bilden. Lagert man die Proben über Nacht bei 80 °C im Trockenschrank, verschwinden die Ammoniumchlorid-Kristalle, ohne dass die Filme beeinträchtigt werden.

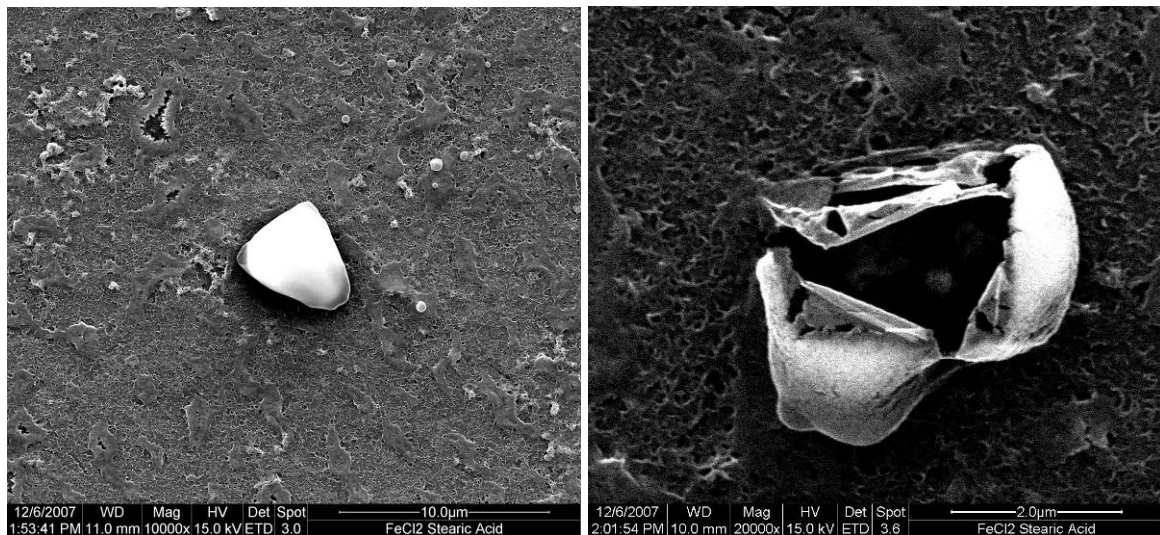


Abbildung 126: Ammoniumchlorid-Kristall auf der Filmoberfläche. Links: Nach kurzer Beobachtungszeit; Rechts: Nach etwa 1 min Beobachtungszeit.

Allgemein findet man keinen starken Einfluss der unterschiedlichen Lipide. Die verschiedenen Eisenchlorid-Subphasen bringen jedoch sehr unterschiedliche Dünnschichten hervor. So entstehen unter Verwendung von FeCl_2 geschlossene Filme mit einer sehr rauen Oberfläche, wohingegen unter Verwendung von FeCl_3 und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ geschlossene Nanopartikel-Filme entstehen (s.u.).

Die elementare Zusammensetzung der Filme ist trotz der unterschiedlichen Subphasen und dem unterschiedlichen Aussehen der Filme nahezu identisch (s. Abbildung 127, Abbildung 128, Tabelle 12 und Tabelle 13). Die Filme bestehen zu etwa gleichen Teilen aus Kohlenstoff und Sauerstoff. Weiterhin findet man Spuren von Chlor, was auch von Ammoniumchlorid-Resten herrühren könnte. Der hohe Anteil von Sauerstoff und Eisen gegenüber Kohlenstoff spricht dafür, dass die Filme hauptsächlich aus einem amorphen Eisenoxid (oder -hydroxid, -oxyhydroxid) bestehen. Der Anteil an organischem Material ist hier deutlich geringer als bei den CaCO_3 -haltigen Filmen. Aufgrund der geringen Dicke der Filme geben die EDX-Daten allerdings nur eine sehr grobe Relation der Stoffzusammensetzung wieder.

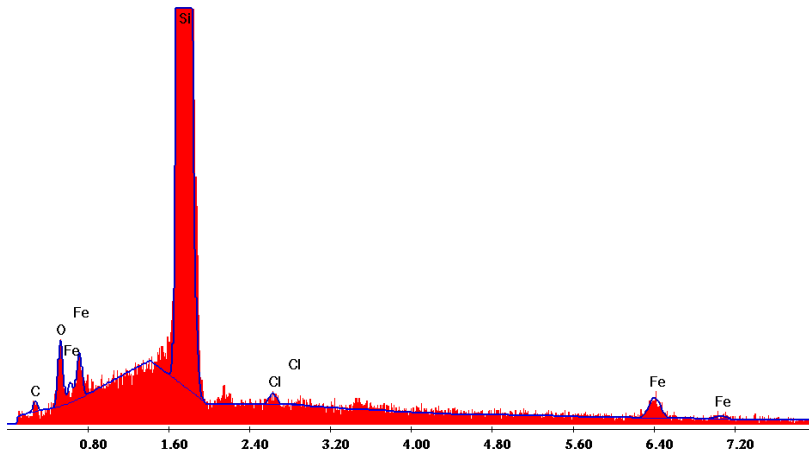


Abbildung 127: EDX-Spektrogramm des in Abbildung 129 gezeigten Films. Subphase: FeCl_2 .

Tabelle 12: Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 127 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Wt %	At %
C_K	2,94	6,52
O_K	3,92	6,51
Si_K	90,31	85,54
Cl_K	0,3	0,22
Fe_K	2,53	1,21
Total	100	100

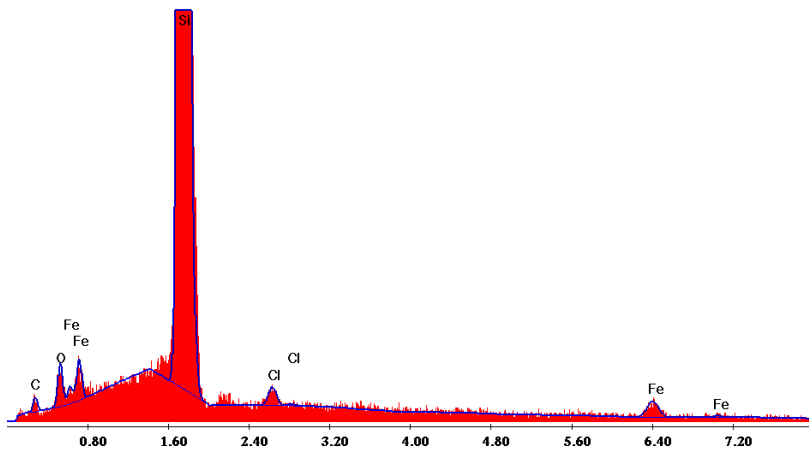


Abbildung 128: EDX-Spektrogramm des in Abbildung 132 gezeigten Films. Subphase: FeCl_3 .

Tabelle 13: Zusammensetzung, bestimmt aus dem in Abbildung 128 dargestellten EDX-Spektrogramm.

Element	Wt %	At %
C_K	4,68	10,19
O_K	3,14	5,14
Si_K	89,26	83,15
Cl_K	0,59	0,43
Fe_K	2,33	1,09
Total	100	100

Für die Diskussion der REM-Bilder werden für die verschiedenen Subphasen zunächst jeweils Bilder mit einem unter einer Stearinsäure-Monoschicht hergestellten Film mit niedriger und höherer Vergrößerung gezeigt. Die unter Stearinsäure hergestellten Filme werden anschließend mit unter Stearylamin und Stearylalkohol hergestellten Filmen verglichen. Wie immer stellen die Bilder eine möglichst repräsentative Auswahl dar.

Betrachtet man die Filme, die mithilfe der FeCl_2 Subphase unter Stearinsäure gebildet wurden (s. Abbildung 129), so erkennt man eine sehr raue Film-Oberfläche. Weiterhin befinden sich im Film eine große Anzahl von Löchern oder Poren, welche gezackte Ränder aufweisen. Möglicherweise entstehen diese Poren durch Phasenumwandlungen im Film oder beim Trocknen des Films.

Da die unter diesen Bedingungen hergestellten Filme Schillerfarben zeigen, kann ihre Schichtdicke auf mehrere 100 nm abgeschätzt werden (innerhalb der Wellenlängen von sichtbarem Licht).

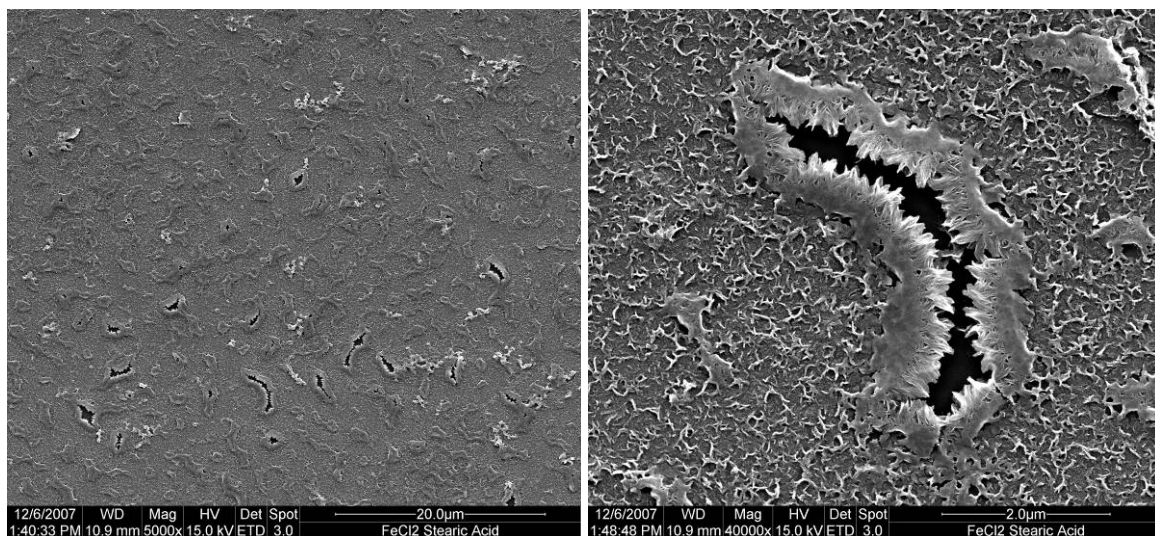


Abbildung 129: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_2 -Lösung unter einem Stearinsäure-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre.

Ein aus einer FeCl_2 -Subphase unter Stearylamin hergestellter Film unterscheidet sich in seinem Aussehen nicht von einem unter Stearinsäure hergestellten Film (s. Abbildung 130, links). Aus dieser Beobachtung folgt, dass die Schichtbildung aus der FeCl_2 -Lösung nicht direkt durch Templating-Effekte der Lipid-Kopfgruppen beeinflusst werden kann. Wahrscheinlich ist eher die Polarität (der Betrag der Elektronegativität) des Lipids, welche eine wichtige Rolle bei der Anreicherung von Ionen in der Nähe der Grenzfläche spielt, von entscheidender Bedeutung für die Filmbildung.

Die unter Stearylalkohol mit einer FeCl_2 -Subphase hergestellten Schichten (Abbildung 130, rechts) unterscheiden sich von den unter Stearinsäure und Stearylalkohol hergestellten Schichten vor allem dadurch, dass sie runde Objekte auf ihrer Oberfläche aufweisen, welche die gleiche elementare Zusammensetzung wie der restliche Film besitzen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um die in [167] beschriebene Phasenumwandlung, also die Entstehung von Magnetit, worauf auch die runde Form der Objekte hindeutet. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit keine signifikante Menge von Magnetit oder anderen kristallinen Phasen mittels Pulverdiffraktometrie in den Filmen identifiziert werden.

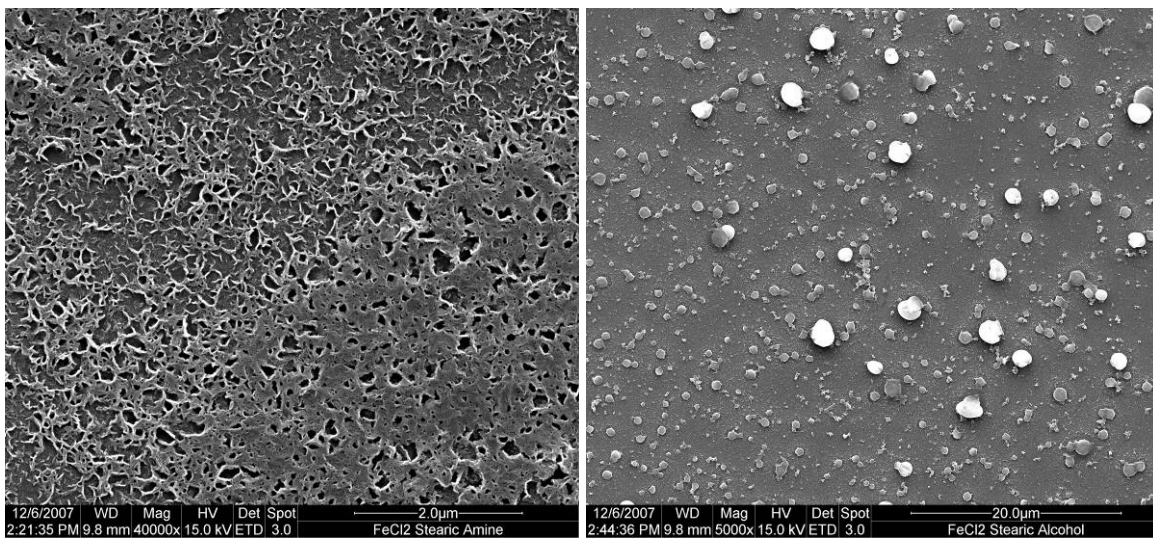


Abbildung 130: Dünnschichten, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_2 -Lösung, unter ammoniakalischer Atmosphäre und links: Stearylamin-Monofilm, rechts: Stearylalkohol-Monofilm.

Die Vermutung einer möglichen Phasenumwandlung wird durch das Aussehen der Filme nach einer längeren Wachstumszeit bestärkt (s. Abbildung 131). Hier erkennt man deutlich verschiedenartige Strukturen im Film (Abbildung 131, links), bzw. glatte Bereiche neben den zuvor beobachteten rauen Bereichen (Abbildung 131, rechts).

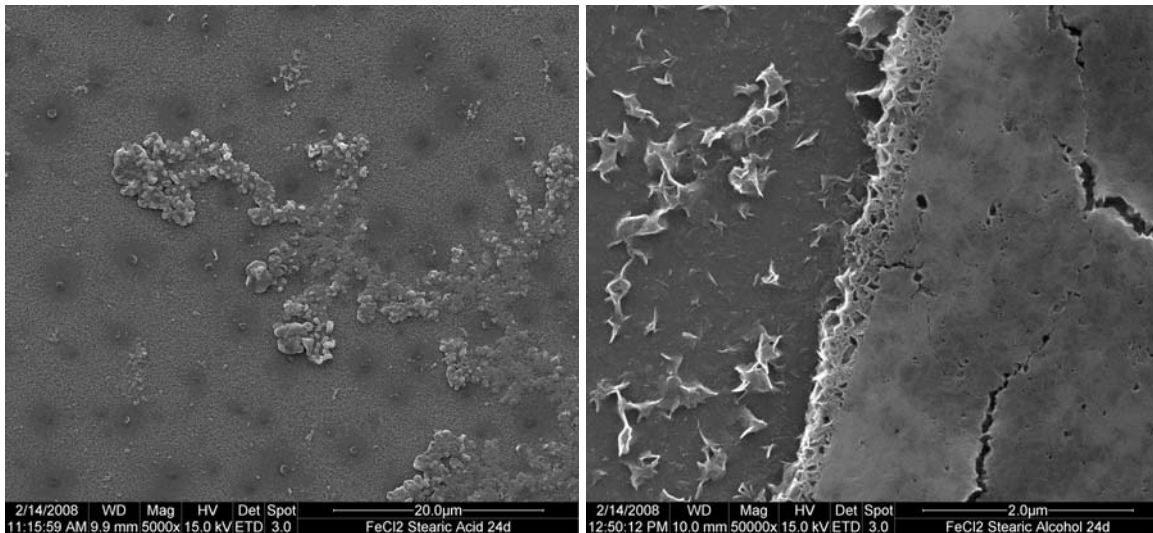


Abbildung 131: Dünnsfilme, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_2 -Lösung, unter ammoniakalischer Atmosphäre und links: Stearinsäure-Monofilm, rechts: Stearylalkohol-Monofilm. Wachstumszeit: 24 d.

Verwendet man FeCl_3 als Subphase unter einer Monoschicht von Stearinsäure, so erhält man geschlossene Filme, welche vollständig aus Nanopartikeln bestehen (s. Abbildung 132). Die Nanopartikel, aus denen die Filme zusammengesetzt sind, haben einen Durchmesser von etwa 30 nm. Die Schichtdicke kann nur grob auf einige Nanopartikel-Schichten abgeschätzt werden. Sie beträgt somit schätzungsweise wenige 100 nm. Die Filme weisen Risse auf, welche beim Trocknen entstehen.

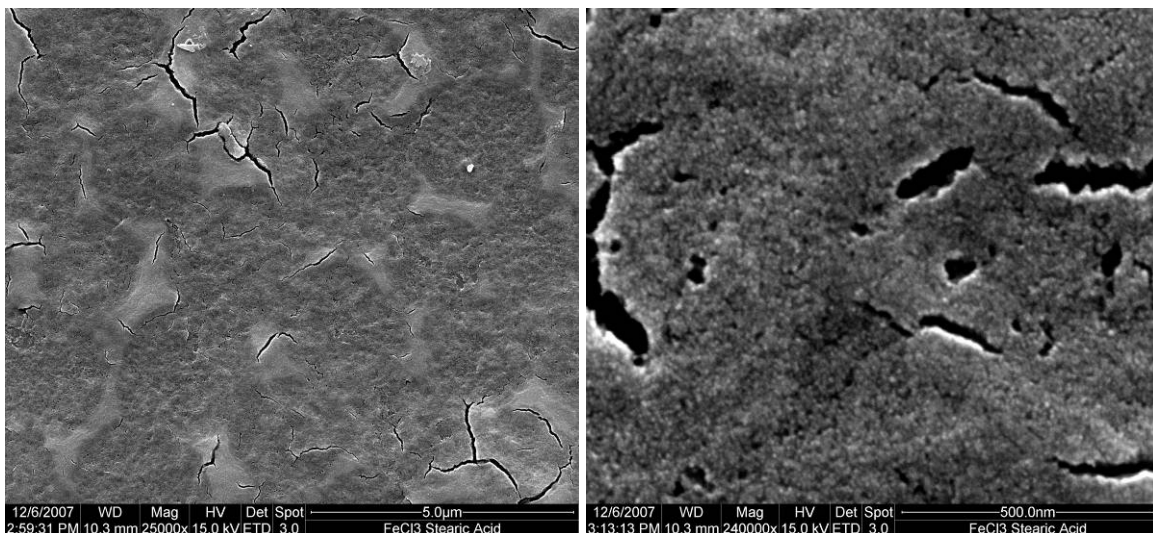


Abbildung 132: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_3 -Lösung unter einem Stearinsäure-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre.

Das Aussehen der Filme ändert sich unter Verwendung von Stearylamin oder Stearylalkohol nur sehr wenig (s. Abbildung 133). Allein die Schichtdicke verringert sich etwas, was man an der Häufigkeit von Löchern und erkennbaren Mehrfachsichten abschätzen kann. Die Schichtdicken verhalten sich mit einer Tendenz $d(\text{Stearinsäure}) > d(\text{Stearylamin}) > d(\text{Stearylalkohol})$. Die Polarität der Lipide verhält sich ähnlich, bei Stearylamin ist die Polarität allerdings umgekehrt gegenüber Stearinsäure und Stearylalkohol. Somit wird auch die Bildung der Nanopartikel nicht direkt durch die Lipid-Kopfgruppen gesteuert, sondern durch die Konzentration der Ionen in der Nähe der Grenzschicht, welche durch die Polarität der Lipide bedingt wird. Bei höherer Polarität der Lipide steigt die Konzentration in der Nähe der Grenzschicht, was zu Filmen mit einer größeren Schichtdicke führt.

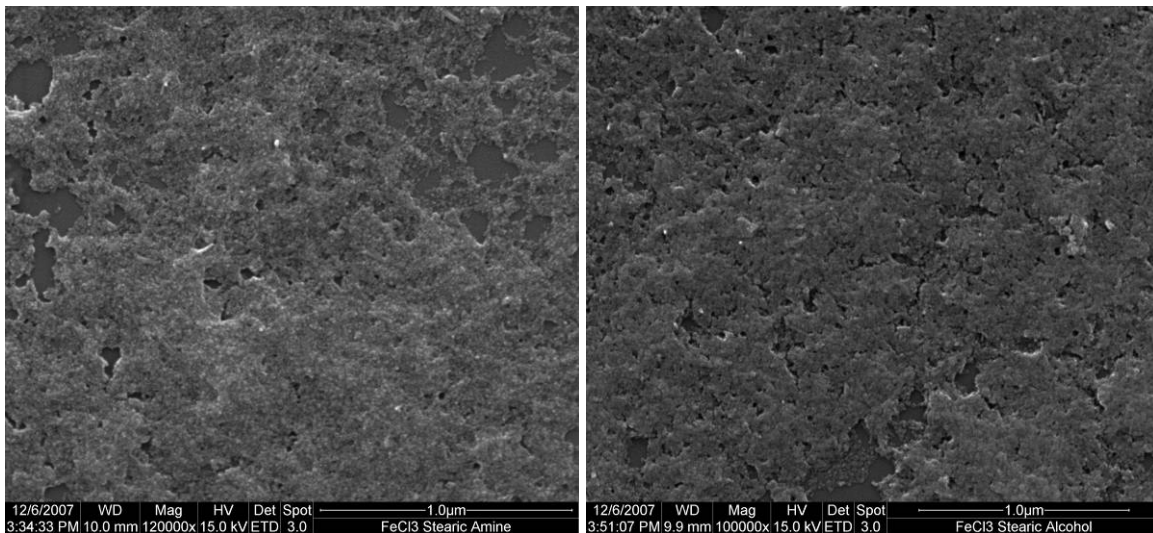


Abbildung 133: Dünnschichten, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_3 -Lösung, unter ammoniakalischer Atmosphäre und links: Stearylamin-Monofilm, rechts: Stearylalkohol-Monofilm.

Die Filme, die aus der $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphase hergestellt wurden (Abbildung 134, Abbildung 135), ähneln sehr stark denen, die aus der FeCl_3 -Subphase hergestellt wurden. Man erhält ebenfalls geschlossene Filme, die komplett aus Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 30 nm bestehen. Abbildung 134, links zeigt einen Film bei einer sehr niedrigen Vergrößerung. Die Risse und Stauchungen machen deutlich, dass die Filme schon vor dem Übertragen fest zusammenhängend waren und erst beim aufbringen auf den Silizium-Wafer gerissen sind. Diese Beobachtung macht deutlich, dass es sich bei den Filmen nicht um Eintrocknungsartefakte oder ähnliche Phänomene handelt.

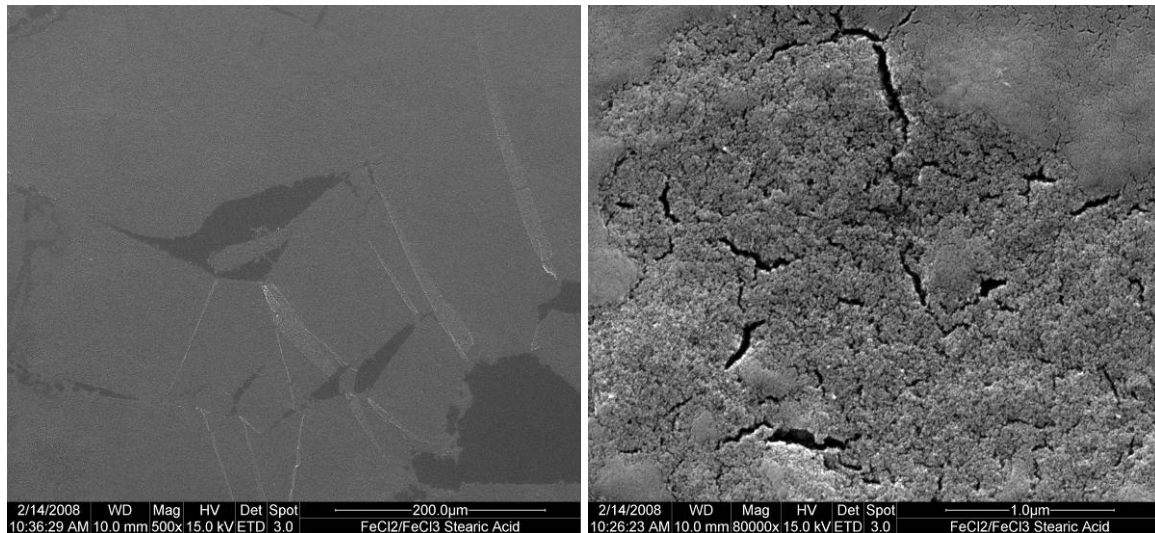


Abbildung 134: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3(1:2)$ -Lösung unter einem Stearinsäure-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre.

Die unter Stearylalkohol und teilweise die unter Stearylamin hergestellten Filme (Abbildung 135) zeigen wieder runde, glatte Objekte, welche die gleiche Zusammensetzung wie die übrigen Filme aufweisen. Weiterhin findet man auch bei dem unter Stearinsäure hergestellten Film glatte Bereiche. Wie bei der FeCl_2 -Subphase diskutiert, kann es sich hierbei um Phasenumwandlungen innerhalb der Filme handeln.

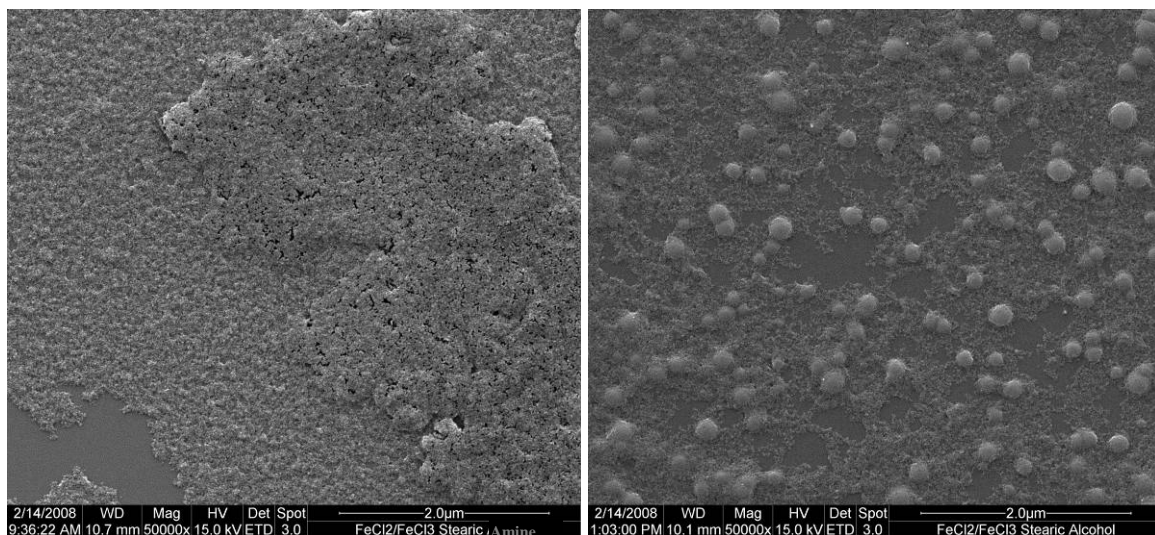


Abbildung 135: Dünnsfilme, hergestellt aus einer 8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3(1:2)$ -Lösung, unter ammoniakalischer Atmosphäre und links: Stearylamin-Monofilm, rechts: Stearylalkohol-Monofilm.

Die Schichtdicken verhalten sich ähnlich wie die Schichtdicken der aus FeCl_3 hergestellten Filme, wobei die Schichtdicken der mit $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ hergestellten Filme, aufgrund von vermehrt beobachteter Multischichtbildung, etwas größer abgeschätzt werden können.

Weiterhin wurden Filme aus FeCl_2 (Abbildung 136, links), FeCl_3 (Abbildung 136, rechts) und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ (hier nicht gezeigt) unter einem Film aus Octadecyl-Trimethyl-Silan (OTS) hergestellt. Dafür wurden $100 \mu\text{L}$ $0,1 \text{ mM}$ OTS in Chloroform auf die Subphasen-Oberfläche gespreitet. Im Kontakt mit Wasser polymerisiert das OTS und bildet einen dünnen Oberflächenfilm. Allerdings ist dieser Film bei Weitem nicht so homogen wie die Lipid-Monofilme. Er weist größere Löcher auf und bedeckt nicht die gesamte Flüssigkeitsoberfläche, auch nach Variation der gespreiteten Menge. Somit ist OTS als Grenzfläche für die Untersuchung der Mineralisierung an Grenzflächen ein wesentlich schlechteres Modellsystem. Dennoch kann man auch an der OTS-Grenzfläche die Bildung von Eisenoxid-haltigen Filmen beobachten (s. Abbildung 136).

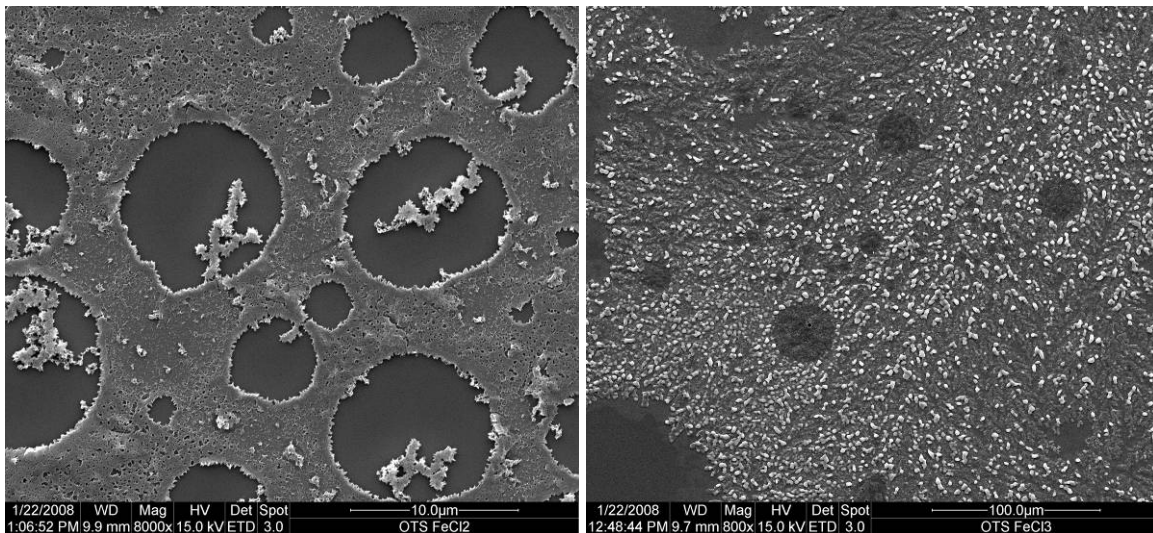


Abbildung 136: Dünnsfilme, links: hergestellt aus einer 8 mM FeCl_2 -Lösung, rechts: aus einer FeCl_3 -Lösung, unter einem Monofilm aus Octadecyl-Trimethyl-Silan und unter ammoniakalischer Atmosphäre.

3.5.5 Raster-Kraft-Mikroskopie

Die Eisenoxid-Filme wurden ebenfalls mit der Raster-Kraft-Mikroskopie (AFM) untersucht. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass Schichtdicken direkt aus dem Höhenprofil der erhaltenen Bilder abgelesen werden können. Eine Einschränkung der AFM besteht darin, dass jeweils nur ein sehr kleiner Teil der Probe untersucht werden kann, was es schwierig macht, allgemeine Aussagen treffen zu können.

Um die Schichtdicke zu bestimmen, muss ein Loch in der Schicht vorhanden sein oder man muss am Randbereich der Schicht messen. Die Erzeugung künstlicher Löcher war im Rahmen der durchgeführten Messungen nicht möglich. Daraus ergibt sich jedoch das Problem, das in Randbereichen oder in Bereichen mit Löchern nicht unbedingt die maximale Schichtdicke erreicht wird.

Die erhaltenen Daten bestätigen die Erkenntnisse aus den anderen Messmethoden (REM, DLS). Da die AFM-Bilder den REM-Bildern weitestgehend ähneln, sollen hier nur einige Beispiele abgebildet werden.

Bei Filmen, welche aus FeCl_2 -Lösungen hergestellt wurden (s. Abbildung 137) erkennt man wieder die raue Oberfläche mit den charakteristischen Strukturen (vgl. Abbildung 129). Die mittels AFM bestimmte Schichtdicke liegt zwischen 100 und 200 nm. Weiterhin erkennt man größere, runde Objekte, wie sie auch schon mittels REM auf einigen Filmen beobachtet werden konnten (s. Abbildung 130).

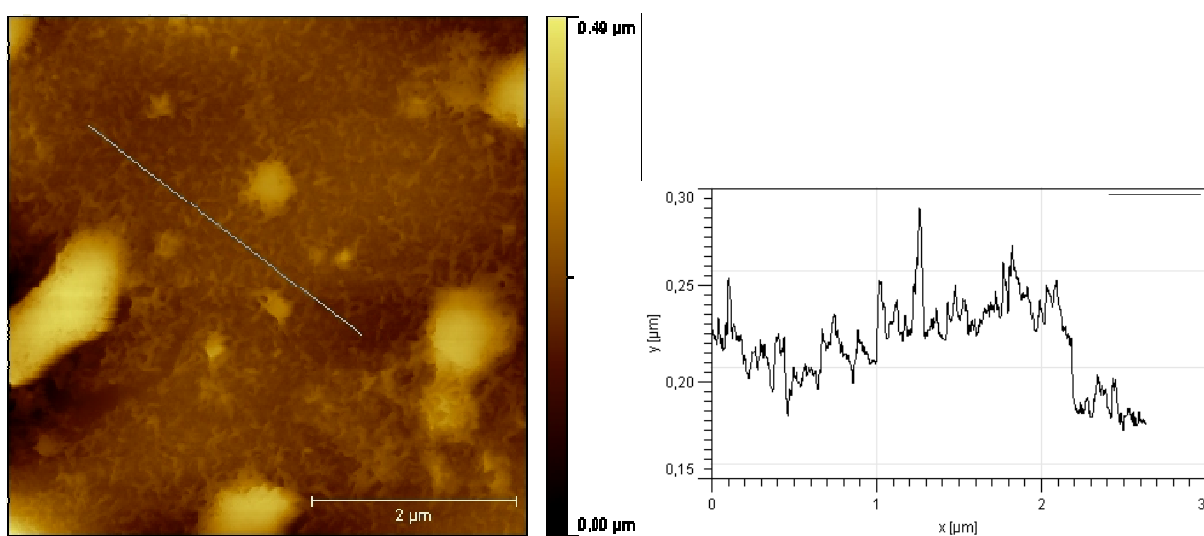


Abbildung 137: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_2 -Lösung unter einem Stearinsäure-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre (vgl. Abbildung 129). Rechts: zugehöriges Höhenprofil (s. Linie).

Bei Filmen, welche aus FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösungen (s. Abbildung 138 und Abbildung 139) hergestellt wurden, erkennt man die Nanopartikel, aus denen die Filme zusammengesetzt sind. Die zugehörigen Höhenprofile zeigen eine Schichtdicke, welche einen stufenförmigen Verlauf aufweist. Diese Stufen zeigen eine Höhe von etwa 30 nm. Dies entspricht dem Durchmesser der Nanopartikel, der mittels DLS bestimmt wurde (s. 3.5.6). Man erkennt somit mehrere Schichten aus Nanopartikeln. Die Gesamtdicke der Schichten setzt sich also, wie schon bei der Betrachtung der REM-Bilder festgestellt werden konnte, aus der Dicke mehrerer Nanopartikel-Schichten zusammen. Im Rahmen der AFM-Messungen kann weder ein Unterschied zwischen den aus FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösungen hergestellten Schichten noch ein Einfluss der Lipid-Kopfgruppen festgestellt werden.

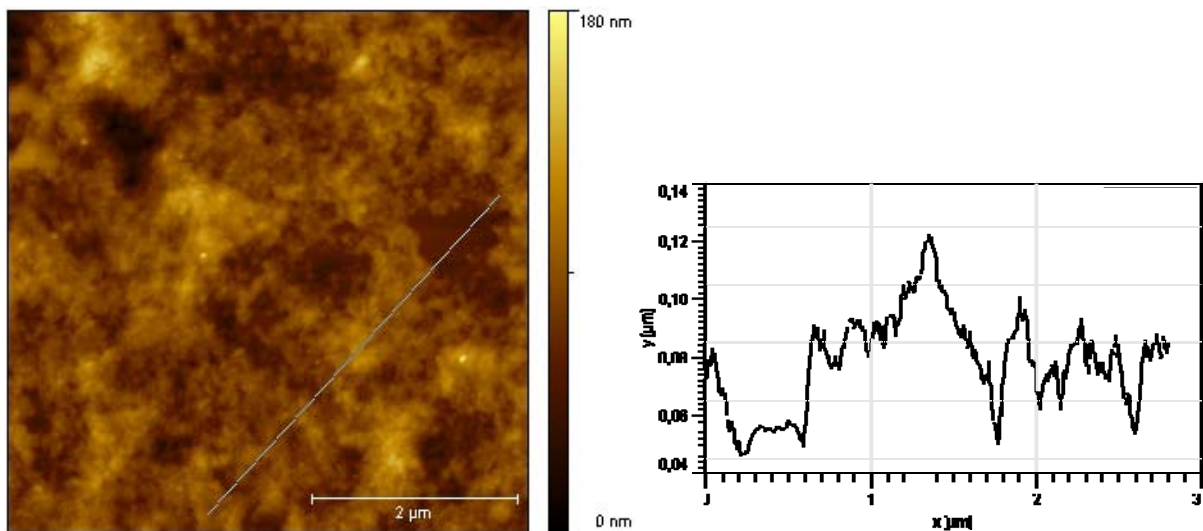


Abbildung 138: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM FeCl_3 -Lösung unter einem Stearinsäure-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre (vgl. Abbildung 132). Rechts: zugehöriges Höhenprofil (s. Linie).

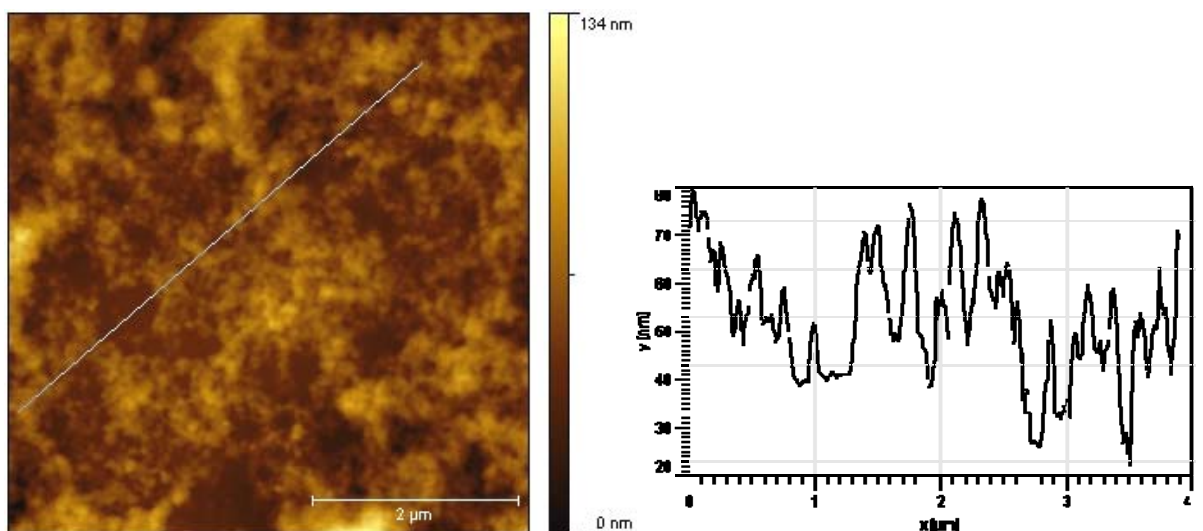


Abbildung 139: Dünnsfilm, hergestellt aus einer 8 mM $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung unter einem Stearylamin-Monofilm und unter ammoniakalischer Atmosphäre (vgl. Abbildung 135, links). Rechts: zugehöriges Höhenprofil (s. Linie).

3.5.6 Dynamische Lichtstreuung

In einer Reihe von Experimenten wurde die Größenverteilung von Partikeln im Innern der Eisenchlorid-Subphase vermessen. Dabei wurde der Einfluss der Ammoniak-Atmosphäre und des Lipid-Films untersucht, indem die Lösungen mit oder ohne Zufügen von Ammoniak und/oder Lipiden vermessen wurden. Die Ammoniak-Atmosphäre wurde in den Lichtstreu-Küvetten hergestellt, indem ein Stück mit Ammoniak getränktes Papiertuch in der Öffnung der Küvette angebracht wurde (s. Abbildung 124). Für die Lipid-Monoschichten wurde 3,5 μL einer 0,1 mM Lipidlösung in Chloroform auf der Subphase gespreitet.

In allen untersuchten Lösungen konnten Partikel gefunden werden. Bei den Proben ohne ammoniakalische Atmosphäre (Abbildung 140) erhält man Partikel mit einem Radius von etwa 100 nm. Damit sind sie etwa dreimal so groß, wie die mit REM gefundenen Partikel. Die Bildung der Partikel in den reinen Eisenchlorid-Lösungen ist in der heterogenen Nukleation begründet, die in Eisenchlorid-Lösungen nach einiger Zeit immer auftritt [67]. Die Zeit, bis die Bildung der Partikel in den reinen Eisenchlorid-Lösungen einsetzte, variierte bei den verschiedenen Experimenten stark.

Die Menge der entstandenen Partikeln lässt sich grob durch den Vergleich der Peak-Intensitäten mit einem konstanten, bei 1 nm auftretenden Artefakt abschätzen (s. Abbildung 140). Demnach entstehen in der $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung wesentlich mehr Partikel als in den anderen beiden Lösungen.

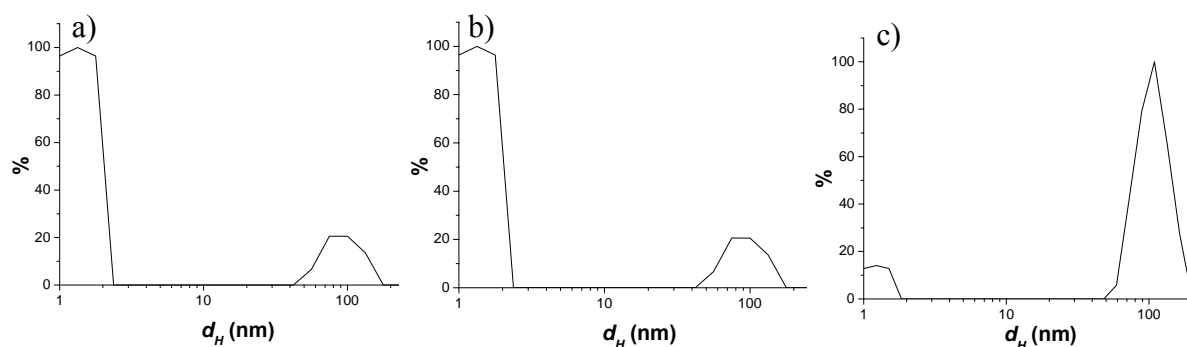


Abbildung 140: Größenverteilung von Partikeln in 8 mM a) FeCl_2 -, b) FeCl_3 - und c) $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung ohne weitere Zusätze nach 15 min. Anzahl-gewichtete Verteilung.

In Anwesenheit des gasförmigen Ammoniaks war die Zeit, nach der die Präzipitation einsetzte, wesentlich einheitlicher. Dies legt nahe, dass in der Anwesenheit von Ammoniak homogene Nukleation aufgrund des Anstiegs des pH-Wertes über die heterogene Nukleation, die ohne äußere Einflüsse stattfindet, dominiert.

Unter der ammoniakalischen Atmosphäre und in der Abwesenheit von Lipiden (Abbildung 141) zeigten die Partikel, welche sich in der $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung gebildet haben, einen hydrodynamischen Radius von etwa 70 nm. Sie wiesen auch die höchste Count-Rate auf. Die Count-Rate der Partikel, welche in der FeCl_3 -Lösung entstanden sind, war etwas niedriger und die Durchmesser der Partikel etwas größer ($d_H \approx 100$ nm). In der FeCl_2 -Lösung entstanden kleinere Partikel ($d_H \approx 110$ nm) zusammen mit größeren Partikeln ($d_H \approx 1100$ nm) mit einer breiten Größenverteilung.

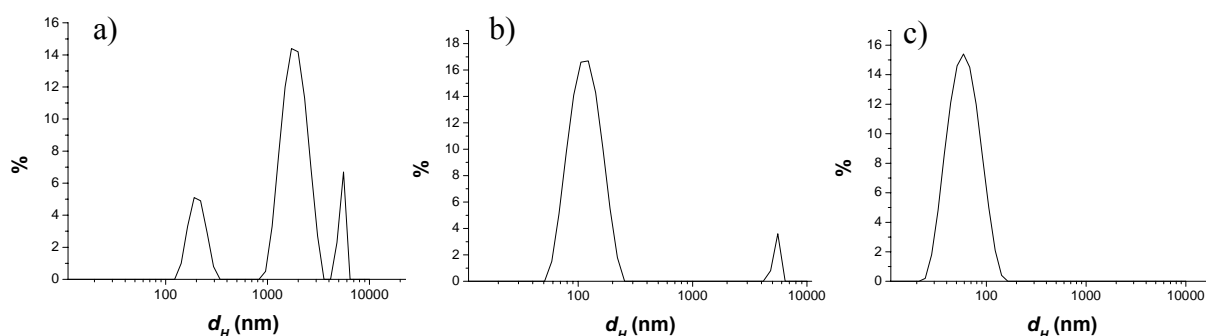


Abbildung 141: Größenverteilung von Partikeln in 8 mM a) FeCl_2 -, b) FeCl_3 - und c) $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung unter ammoniakalischer Atmosphäre nach 15 min. Anzahl-gewichtete Verteilung.

Durch das Zufügen von fest-kondensierten Lipid-Monoschichten auf der Oberfläche der Eisenchloridlösungen unter ammoniakalischer Atmosphäre (Abbildung 142), verringert sich die Größe der Partikel. Die mit der dynamischen Lichtstreuung gemessenen Durchmesser der Partikel, welche in den FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösungen entstehen, gleichen denen, die mittels REM beobachtet wurden (s. Abbildung 132 und Abbildung 134). Sie liegen bei etwa 30 nm.

Im Falle der FeCl_2 -Lösung änderten sich die Durchmesser der Partikel nicht signifikant. Daraus folgt, dass die Nanopartikel, welche in der FeCl_2 -Subphase gebildet wurden, keine entscheidende Rolle bei der Entstehung der Dünnschichten gespielt haben.

Bei allen Eisenchlorid-Lösungen waren die Ergebnisse bei allen drei unterschiedlichen Lipiden identisch. Daraus kann geschlossen werden, dass die Bildung der Partikel durch die bloße Anwesenheit der Lipid-Filme beeinflusst wird, indem die Diffusion des Ammoniaks in die Subphase durch die Monofilme kontrolliert wird. Da die Partikel, aus denen die Eisenoxid-Dünnschichten bestehen, schon in der Subphase gebildet werden und die Art der Lipid-Kopfgruppe bei der Bildung der Nanopartikel keinen Einfluss hat, kann eine Templat-Wirkung der Kopfgruppen bei der Filmbildung ausgeschlossen werden (zumindest im Fall der FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphasen).

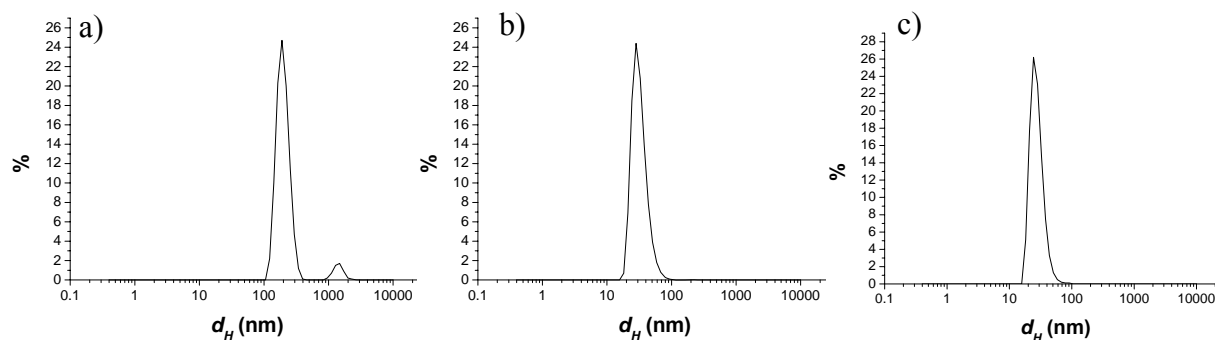


Abbildung 142: Größenverteilung von Partikeln in 8 mM a) FeCl_2 , b) FeCl_3 und c) $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ unter einem Stearinsäure-Monofilm und ammoniakalischer Atmosphäre nach 15 min. Anzahl-gewichtete Verteilung.

Es ist bekannt, dass das Vorhandensein von Ammoniak die Bildung von Nanopartikeln in der Subphase begünstigt [194, 195]. Die Lipid-Monoschichten wiederum schwächen die Diffusion von Ammoniak in die Subphase ab und hemmen somit das Wachstum der Nanopartikel.

Es ist wichtig anzumerken, dass die Graphen der DLS-Messungen (Abbildung 140-Abbildung 142) die Bildung der Partikel nach 15 min zeigen. Nach längeren Wachstumszeiten findet man zunehmend größere Partikel oder Aggregate in allen Proben. Diese größeren Objekte sedimentieren wahrscheinlich und spielen somit keine Rolle bei der Entstehung der Dünnschichten.

Weiterhin wurde das Zeta-Potential der Partikel in den reinen 8 mM Eisenchloridlösungen bestimmt. Es betrug 0 mV für die $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -, +60 mV für die FeCl_3 - und +50 mV für die FeCl_2 -Lösung. Diese Werte zeigen, dass die Partikel in der $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösung zum aggregieren neigen sollten, wohingegen die kolloidalen Dispersionen der Partikel in den anderen beiden Lösungen elektrostatisch durch die Oberflächenladungen der Partikel stabilisiert sein sollten. Dies wird teilweise durch die etwas dickeren Nanopartikel-Filme, welche aus der $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphase entstehen, verglichen mit denen aus der FeCl_3 -Subphase, reflektiert. Wie oben angemerkt waren die Lösungen selbst nicht stabil aufgrund von Partikelwachstum und/oder Aggregation.

3.5.7 Oberflächenpotential

Das Oberflächenpotential wurde als Funktion der Zeit gemessen. Dafür wurden 20 μL einer 1 mM Lipid-Lösung in Chloroform auf 50 mL Wasser oder 8 mM Eisenchlorid-Lösung gespreitet. Aufgrund des apparativen Aufbaus konnte der Einfluss der Ammoniak-Atmosphäre nicht bestimmt werden.

Es konnte beobachtet werden, dass das Oberflächenpotential im Falle einer Eisenchlorid-Lösung als Subphase wesentlich höher war als bei einer Subphase aus reinem Wasser (s. Abbildung 143 für Stearinsäure). Dieses Verhalten war für alle Lipide gleich. Im Rahmen der Messgenauigkeit der Methode (± 50 mV) konnte kein Unterschied zwischen den Absolutwerten bei den verschiedenen Lipiden oder Subphasen festgestellt werden.

Somit kann angenommen werden, dass die Ionen aus der Subphase stark mit dem Lipid-Film interagieren. Diese Wechselwirkungen führen zu einer Anreicherung der Subphasen-Ionen in der Nähe der Grenzfläche.

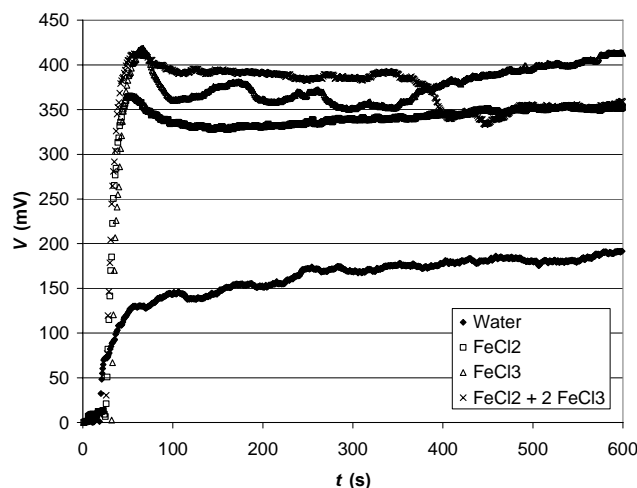


Abbildung 143: Das Oberflächenpotential als Funktion der Zeit für einen Stearinsäure-Monofilm mit verschiedenen Subphasen ohne Ammoniak.

3.5.8 Schlussfolgerungen

Im Falle der Filme, welche aus den FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphasen hergestellt wurden, war die Größe der Partikel im Innern der Subphasen-Lösungen, wie mittels DLS beobachtet werden konnte, sehr ähnlich zu der Größe der Partikel, die mittels REM auf den Silizium-Substraten gefunden werden konnten. Daraus kann man schließen, dass die Nanopartikel, aus denen die Filme aufgebaut sind, schon in der Subphase gebildet wurden. Wie die Oberflächenpotentialmessungen zeigen, reichern sich Ionen in der Nähe der Lipid-Grenzflächen an. Somit kann angenommen werden, dass die Eisenoxid-Precursor-Partikel in noch höherer Anzahl aus der erhöhten Übersättigung in der Nähe der Grenzschicht entstehen. Die hohe Ionen-Konzentration ist ebenfalls notwendig, um die Oberflächenladungen der Nanopartikel zu kompensieren, so dass die Partikel an der Grenzfläche aggregieren und einen geschlossenen Film bilden können.

Diese Überlegungen sind wahrscheinlich nur für die Bildung von Filmen gültig, welche aus FeCl_3 - oder $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphasen hergestellt wurden und welche komplett aus Nanopartikeln bestehen. Die Filme, die sich mithilfe der FeCl_2 -Subphase bilden, unterscheiden sich stark von den Nanopartikel-Filmen und folgen wahrscheinlich einem anderen Nukleations- und Wachstumsmechanismus. So wird im Fall der FeCl_2 -Subphase das Wachstum der Nanopartikel innerhalb der Subphasen (gemessen mittels DLS) so gut wie gar nicht von dem Vorhandensein der Lipid-Monofilme beeinflusst, obwohl die Anwesenheit von Lipid-Filmen Voraussetzung für die Entstehung dieser Filme ist. Somit beinhaltet der Wachstumsmechanismus für diese Art von Filmen wahrscheinlich eine direkte Kristallisation aus der Übersättigung in der Nähe der Grenzschicht. Dieser Wachstumsmechanismus könnte auch eine Umwandlung der Partikel an der Phasengrenze mit einschließen. Ein direkter Templat-Effekt der Lipid-Kopfgruppen kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da die Struktur des Films scheinbar nicht von den verschiedenen funktionellen Gruppen abhängt.

3.5.9 Modelle

Abbildung 144 zeigt ein schematisches Modell für die Entstehung der Nanopartikel-Filme aus FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphasen. Als erstes diffundiert das zunächst nur in der Gasphase vorliegende Ammoniak (Abbildung 144, i) durch den Lipid-Monofilm in die Subphase (Abbildung 144, ii). Daraufhin wird der pH-Wert der Subphase erhöht und es kommt zur homogenen Nukleation der Eisenoxid-Precursor-Partikel (Abbildung 144, iii). Die Nukleation findet bevorzugt in der erhöhten Übersättigung der Ionen in der Nähe der Grenzschicht statt. Die erhöhte Ionenkonzentration ermöglicht ebenfalls die Aggregation der Partikel an der Phasengrenze, sodass ein geschlossener Nanopartikel-Film entsteht.

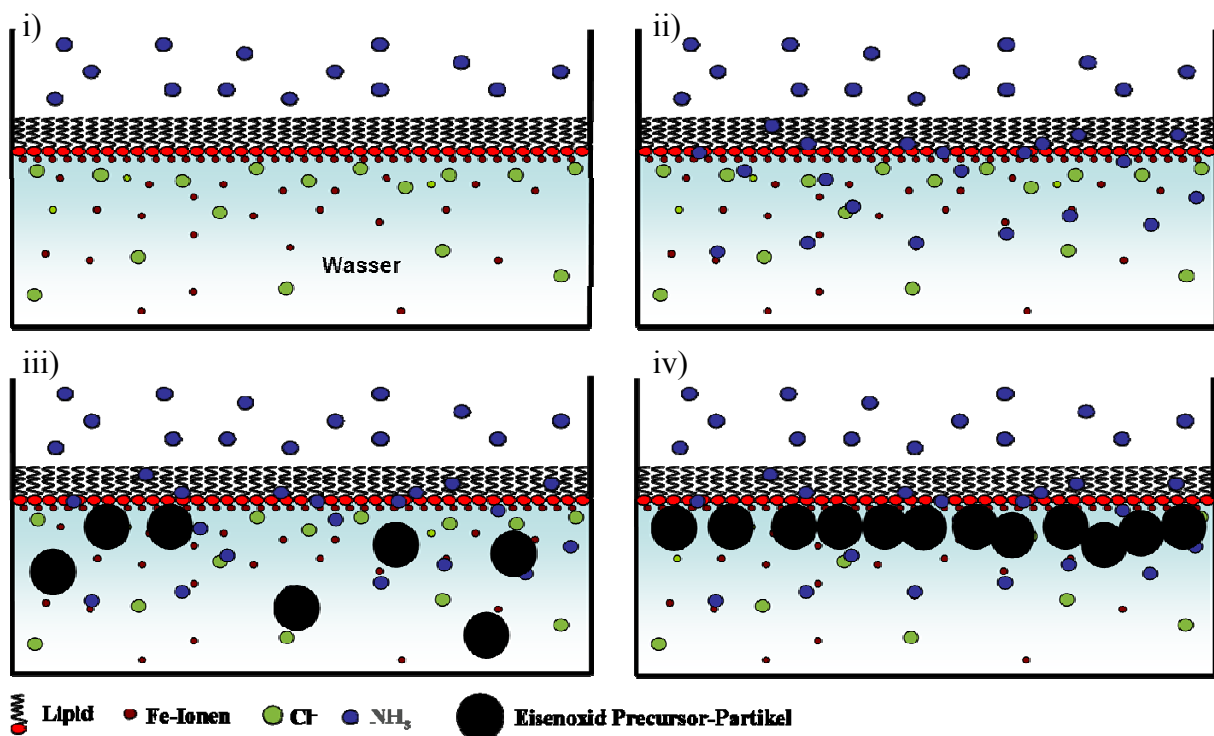


Abbildung 144: Schematisches Modell für die Bildung der Nanopartikel-Filme aus FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Lösungen.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche Systeme untersucht: Das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat an der Luft/Wasser-Grenzfläche, das Kristallisationsverhalten von Calciumcarbonat an der Öl/Wasser-Grenzfläche und die Mineralisierung von Eisenoxiden an der Luft/Wasser-Grenzfläche.

Die jeweiligen Grenzflächen wurden auf Silizium-Wafer übertragen und schwerpunktmäßig mit der Raster-Elektronen-Mikroskopie untersucht. Zusätzlich wurden viele verschiedene Methoden der Kolloid- und Grenzflächechemie sowie der Rheologie zur Charakterisierung der entstandenen Filme sowie der Untersuchung der Entstehungsprozesse herangezogen.

4.1 *Calciumcarbonat an der Luft/Wasser-Grenzfläche*

Unter einem Stearinsäure-LANGMUIR-Film an der Luft/Wasser-Grenzfläche aus einer $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Subphase kann man die Entstehung von einzelnen CaCO_3 -Kristallen und Aggregaten mehrerer CaCO_3 -Kristalle beobachten.

Dabei zeigen die Untersuchungen, dass die Kristallbildung über eine Precursor-Phase verläuft. Dieser Precursor besteht aus CaCO_3 -Nanopartikeln, welche in der $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -Lösung entstehen und sich unter dem Stearinsäurefilm anlagern. Möglich ist auch, dass in unmittelbarer Nähe zur Grenzschicht in noch größerer Anzahl Partikel entstehen, da in der Nähe des Stearinsäure-Films die Konzentration an Ionen erhöht ist. Die erhöhte Ionenkonzentration in der Nähe der Grenzschicht ermöglicht auch die Aggregation der Partikel und stellt Material zum weiteren Wachstum der Kristalle zur Verfügung. Die Nanopartikel wurden in Lösung mittels dynamischer Lichtstreuung nachgewiesen und in Aggregaten auf den mit der LB-Technik präparierten Filmen gefunden. Die Beobachtungen decken sich mit den schon in der Diplomarbeit [181] durchgeführten Experimenten mit dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop.

Besonders deutlich wird das Vorhandensein der Precursor-Phase bei der Bildung von Aggregaten von Calcit- und/oder Vaterit-Kristallen. Ginge man von einer direkten Templatwirkung des Stearinsäure-Films aus, so sollten eher einzelne und vor allem gleichmäßig angeordnete Kristalle entstehen. Die gefundenen Aggregate zeigen dahingegen keine bevorzugte Anordnung der Kristalle. Ein durch einen Precursor-Film gesteuertes Wachstum scheint allerdings nur bei bestimmten Bedingungen vorzuherrschen. So entstehen bei einem erhöhten pH-Wert nur einzelne Kristalle trotz des erhöhten Übersättigungsgrades,

woraus geschlossen werden kann, das hier ein anderer Bildungsmechanismus vorherrscht (vgl. [183, 186, 187]).

Weiterhin wird der Precursor-Film durch tiefe Temperaturen oder niedrige $\text{Ca}(\text{CHO}_3)_2$ -Konzentrationen stabilisiert. Da der Übersättigungsgrad in der Nähe des Stearinsäure-Films bei unterschiedlichen Bedingungen in etwa gleich sein sollte (s. 1.8), spielt bei dieser Beobachtung wahrscheinlich vor allem der niedrige Übersättigungsgrad in der Subphase eine Rolle. Möglicherweise kommt es wie auch bei höheren Übersättigungsgraden in der Subphase zu einer Bildung des Precursor-Films an der Monoschicht, wobei der Übersättigungsgrad in der Subphase nicht ausreicht, um die Partikelaggregate in fertige Kristalle umzuwandeln. Es ist aber durchaus möglich, dass sich der Precursor-Film in eine stabilere CaCO_3 -Modifikation umwandelt, die auch noch nach der Präparation der Schichten mittels LB-Technik auf der Oberfläche verbleibt.

Zusätzlich wurde die Filmbildung nach dem Zufügen der löslichen Polymere Polyacrylsäure und Alginat untersucht. Die Polymere stabilisieren die CaCO_3 -Precursor-Partikel, so dass geschlossene, haltbare Filme unter den LANGMUIR-Filmen entstehen. Weiterhin beeinflussen sie das Kristallwachstum einzelner Kristalle durch Anlagerung an die Wachstumsflächen und/oder Einbau in die Kristallstruktur. Bei hinreichend hoher Polymerkonzentration kommt es zur Inhibierung des Kristallwachstums.

4.2 Calciumcarbonat an der Öl/Wasser-Grenzfläche

Bei der Betrachtung des Kristallisationsverhaltens von Calciumcarbonat an der Öl/Wasser-Grenzfläche kann gezeigt werden, dass geschlossene Filme mit einem Durchmesser von 5 - 10 μm entstehen, welche aus Stearinsäure, Calciumstearat, Calcit und möglicherweise amorphem Calciumcarbonat bestehen. Aus den rheologischen Messungen kann geschlossen werden, dass die Filme aus einem permanenten Netzwerk bestehen, welches eine Kristall-ähnliche oder keramische Härte aufweist. Dabei ist es wichtig anzumerken, dass die Filme nicht aus Stearat-Schichten bestehen, welche durch Calcium-Ionen verknüpft sind (Kalkseifen). Bei Kontroll-Experimenten mit CaCl_2 -Lösungen konnten keine Hinweise auf eine Netzwerkbildung gefunden werden. Zusammen mit den anderen Kontroll-Experimenten wird deutlich, dass die Filmbildung aufgrund von spezifischen Wechselwirkungen der Calciumcarbonat-Nanopartikel mit der Stearinsäure an der Öl/Wasser-Grenzfläche stattfindet. Im Gegensatz zur Luft/Wasser-Grenzfläche können an der Öl/Wasser-Grenzfläche Transportprozesse durch die Grenzphase stattfinden. Somit kommt es wahrscheinlich im Bereich der Phasengrenze zu einer Diffusion der CaCO_3 -Nanopartikel in die Öl-Phase

und/oder einer Diffusion der Stearinsäure-Moleküle in die wässrige Phase. Diese Diffusionsprozesse sind jedoch auf einen kleinen Bereich gegenseitiger Durchdringung beider Phasen beschränkt, da – neben dem Vorhandensein der CaCO_3 -Precursor-Partikel – keine Hinweise auf Partikel oder Mizellen innerhalb der Öl- oder Wasser-Phase gefunden werden konnten. Wie die Torsionspendel-Messungen zeigen, beginnt dieser Durchdringungsprozess erst mit der Anwesenheit von CaCO_3 -Nanopartikeln.

Somit wird, in Analogie zu den Experimenten an der Luft/Wasser-Grenzfläche, ein Wachstumsmechanismus vorgeschlagen, welcher die Anreicherung von CaCO_3 -Precursor-Partikeln an der Grenzfläche beinhaltet. Die Nanopartikel dienen als Füllsubstanz und Vernetzungsmittel zwischen den Stearinsäure-Molekülen und bilden so einen geschlossenen Film. Durch die Wechselwirkungen mit der Stearinsäure werden die Partikel stabilisiert, was zu der langen Haltbarkeit der Filme im Vergleich zu den transienten Filmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche führt. Im Laufe der Zeit kristallisieren die instabilen Partikel und Calcit-Kristalle entstehen im Innern der Filme.

4.3 Eisenoxide an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Bei der Untersuchung der Mineralisierung von Eisenoxiden aus Eisenchloridsuphasen unter LANGMUIR-Filmen konnten zwei verschiedene Arten von Filmen beobachtet werden. Aus FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Suphasen entstehen geschlossene Filme, welche aus Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 30 nm bestehen. Aus FeCl_2 -Subphasen entstehen hingegen geschlossene Filme, welche eine raue Oberflächenstrukturierung mit größeren Poren aufweisen.

Im Falle der Filme, welche aus den FeCl_3 - und $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Suphasen hergestellt wurden, war die Größe der Partikel im Innern der Subphasen-Lösungen, wie mittels DLS beobachtet werden konnte, sehr ähnlich zu der Größe der Partikel, die mittels SEM auf den Silizium-Substraten gefunden werden konnten. Daraus kann man schließen, dass die Nanopartikel, aus denen die Filme aufgebaut sind, schon in der Subphase gebildet wurden. Wie die Oberflächenpotentialmessungen zeigen, reichern sich Ionen in der Nähe der Lipid-Grenzflächen an. Somit kann angenommen werden, dass die Eisenoxid-Precursor-Partikel in noch höherer Anzahl in der erhöhten Übersättigung in der Nähe der Grenzschicht entstehen. Die hohe Ionen-Konzentration ist ebenfalls notwendig, um die Oberflächenladungen der Nanopartikel zu kompensieren, so dass die Partikel an der Grenzfläche aggregieren und einen geschlossenen Film bilden können.

Diese Überlegungen sind wahrscheinlich nur für die Bildung von Filmen gültig, welche aus den FeCl_3 - oder $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ -Subphasen hergestellt wurden und welche komplett aus Nanopartikeln bestehen. Die Filme, die sich mithilfe der FeCl_2 -Subphase bildeten, unterscheiden sich stark von den Nanopartikel-Filmen und folgen wahrscheinlich einem anderen Nukleations- und Wachstumsmechanismus. So wird im Fall der FeCl_2 -Subphase das Wachstum der Nanopartikel innerhalb der Subphasen (gemessen mittels DLS) so gut wie gar nicht vom Vorhandensein der Lipid-Monofilme beeinflusst, obwohl die Anwesenheit von Lipid-Filmen Voraussetzung für die Entstehung dieser Filme ist. Somit beinhaltet der Wachstumsmechanismus für diese Art von Filmen wahrscheinlich eine direkte Kristallisation aus der Übersättigung in der Nähe der Grenzschicht. Dieser Wachstumsmechanismus könnte auch eine Umwandlung der Partikel an der Phasengrenze mit einschließen. Ein direkter Templat-Effekt der Lipid-Kopfgruppen kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da die Struktur des Films scheinbar nicht von den verschiedenen funktionellen Gruppen abhängt.

5 English Summary

The focus of this thesis lies in the investigation of three different systems: the crystallisation of calcium carbonate at the air/water interface, the crystallisation of calcium carbonate at the oil/water interface and the mineralization of iron oxides at the air/water interface.

The different interfaces were transferred to a silicon wafer and primarily studied with scanning electron microscopy. Additionally, many different methods of colloid- and interface sciences and of rheology were applied for the characterization of the resulting films as well as the investigation of the growth mechanisms.

5.1 *Calcium Carbonate at the Air/Water Interface*

Below a stearic acid LANGMUIR-film at the air/water interface from a $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -subphase it is possible to observe the formation of isolated CaCO_3 -crystals and of aggregates of multiple CaCO_3 -crystals. The investigations showed that the formation of crystals proceeds via a precursor phase. This precursor consists of CaCO_3 -nanoparticles. The particles formed inside the $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -solution and aggregated underneath the stearic acid film. It is also possible that a larger quantity of particles formed in the vicinity of the interface, due to the increased concentration of ions adjacent to the monolayer. Furthermore, the increased ion concentration in the vicinity of the interface allows the aggregation of particles and supplies material needed for further crystal growth. The nanoparticles were detected inside the solution via dynamic light scattering and were found on the films prepared by the LB-technique. The observations correspond to the experiments with the BREWSTER-angle-microscopy which were carried out beforehand during the diploma thesis [181].

The existence of a precursor phase becomes especially clear with the formation of aggregates of calcite and/or vaterite crystals. If the growth process was based on the direct templating of the crystal growth by the stearic acid monolayer, the formation of isolated, homogeneous crystals should have been observed. The aggregates which were found on the surfaces of the silicon substrates showed no special alignment of the crystals. However, crystal growth which is guided by a precursor phase seems to predominate only under special circumstances. Thus, when the subphase pH is increased, only isolated crystals form in spite of the increased amount of supersaturation in the subphase. In this case probably another growth mechanism predominates (compare [183, 186, 187]).

Furthermore, the precursor film is stabilized by low temperatures or low $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -concentrations. As the supersaturation in the vicinity of the stearic acid film should be about

the same in spite of the different conditions (see 1.8), the low amount of supersaturation in the subphase probably plays a major role here. Probably the formation of a precursor film occurs at the interface, as could be observed with higher supersaturations, but the amount of material in the subphase is not sufficient to allow the transformation of the precursor aggregates into complete crystals. On the other hand it is possible that the precursor film transforms into a more stable modification of CaCO_3 , which remains at the interface after the preparation of the substrates via the LB-technique.

Additionally, the film formation was investigated after the addition of the soluble polymers poly acrylic acid and alginate. The polymers stabilize the CaCO_3 precursor particles so that closed, durable films can form underneath the LANGMUIR-films. Furthermore the additives influence the crystal growth of isolated crystals by attaching to growth planes or incorporating into the crystal structure. With a sufficiently high polymer concentration, inhibition of the crystal growth occurs.

5.2 Calcium Carbonate at the Oil/Water-Interface

The investigation of the crystal growth of calcium carbonate at the oil/water interface yielded the formation of closed films with a thickness of 5 to 10 μm , which consisted of stearic acid, calcium stearate, calcite and possibly amorphous calcium carbonate. The rheological experiments showed that the films consisted of a permanent network which exhibited a crystal-like or ceramic hardness. It is important to note that the films did not consist of layers of stearate, which were crosslinked by calcium ions (chalk soaps). Control experiments with CaCl_2 -solutions gave no evidence of the formation of a network. Together with further control experiments it becomes clear that the film growth occurs because of special interactions of calcium carbonate nanoparticles with stearic acid at the oil/water interface.

As opposed to the air/water interface, at the oil/water interface transport processes through the interfacial phase are likely. Therefore it is possible that a diffusion of CaCO_3 -nanoparticles into the oil-phase and/or a diffusion of stearic acid molecules into the aqueous phase occurs. However, the diffusion processes are constricted to a small region of mutual permeation of the phases. This is because no evidence of particles – excluding the CaCO_3 -particles in the aqueous phase – could be found neither in the oil nor in the aqueous phase. As the torsion pendulum measurements show, these permeation processes will not start in the absence of CaCO_3 -nanoparticles.

Therefore, in analogy to the experiments at the air/water interface, we propose a growth mechanism which includes the accumulation of nanoparticles at the interface. The

nanoparticles serve as a filling and a crosslinking agent between the stearic acid molecules and consequently form a closed film. The particles are stabilized by interactions with stearic acid, which leads to the high durability of the films compared to the transient films which form at the air/water interface. After a period of time, crystallization of the instable particles occurs and stable calcite crystals form inside the films.

5.3 Iron Oxides at the Air/Water-Interface

The investigations of the mineralisation processes of iron oxides from iron chloride subphases underneath LANGMUIR-Films showed two kinds of thin films. From FeCl_3 and $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ subphases closed films formed, which completely consisted of nanoparticles with diameters of about 30 nm. However, from the FeCl_2 subphases closed films formed, which exhibited a rough surface structure with larger pores.

In the case of the films formed from the FeCl_3 and $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, the size of the particles inside the subphases as observed with DLS was very close to the size of the particles on the wafers as observed with SEM. Therefore, it can be concluded that the particles from which the thin films are formed were already formed in the subphase. The surface potential measurements show that ions in the subphase accumulate at the lipid interface. It can be assumed that iron oxide particles preferably form out of the higher concentration of ions in the vicinity of the interface, but as mentioned before, nanoparticles will also form inside the subphase. The high concentration of ions is also necessary to compensate the surface charge of the particles, so that the particles can aggregate at the interface and form a coherent film.

These considerations are probably only valid for the formation of films grown from FeCl_3 or $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ subphases which consisted completely of nanoparticles. Films formed from FeCl_2 are different and possibly follow a different nucleation and growth mechanism. Furthermore, in the case of the FeCl_2 -subphase the growth of nanoparticles in the subphase (as observed with DLS) is almost not influenced by the presence of a lipid monolayer, as opposed to the film growth itself. Therefore, the growth mechanism for the films probably involves direct crystallization from the supersaturation of ions in the vicinity of the lipid monolayer. This different growth mechanism may also include the rearrangement of the particles at the interface. A direct templating effect of the lipid head groups can probably be excluded in case of these films because the structure of the films was not influenced by the different head groups.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit ausgeführten Untersuchungen stellen einen Ausgangspunkt für weitere Forschungsarbeiten dar.

Wie sich herausgestellt hat, spielen sich an der Öl/Wasser-Grenzfläche Prozesse ab, die nicht unmittelbar mit den Prozessen an der Luft/Wasser-Grenzfläche vergleichbar sind. Allerdings gibt es nur sehr wenige Methoden, um die Öl/Wasser-Grenzfläche *in situ* zu untersuchen. Somit ist es für eine weiterführende Erforschung der Mineralisierung an der Öl/Wasser-Grenzfläche erforderlich, die vorhandenen Methoden weiterzuentwickeln und Apparaturen, die Messungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche ermöglichen, für die Öl/Wasser-Grenzfläche umzurüsten. Auch grundlegende Studien über Adsorptions- und Stofftransport-Prozesse unter der gegebenen Fragestellung können das Verständnis der Mineralisierung an der Phasengrenze erhöhen.

Weiterhin stellen Synchrotron-Experimente ein geeignetes Werkzeug dar, um Nukleierung und Adsorption an Grenzflächen in den Frühphasen des Schichtwachstums zu studieren [165, 166]. Erste Experimente in Bezug auf die Eisenoxid-Schichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche wurden bereits durchgeführt.

Es ist von anwendungsbezogenem Interesse die geschlossenen Schichten von der planen Grenzfläche auf gekrümmte Grenzflächen zu übertragen und somit die Herstellung von Kapseln zu ermöglichen. Die Herausforderung bei dieser Aufgabenstellung liegt darin, Systeme zu finden, die hinreichend stabil sind um die langsamen Schichtbildungsprozesse zu ermöglichen. Vorstudien haben gezeigt, dass die Kapselbildung mit an der Öl/Wasser-Grenzfläche hergestellten CaCO_3 /Stearinsäure-Schichten um makroskopische Wassertropfen problemlos möglich ist, die Kapselbildung in Emulsionen allerdings nicht gelingt. Hier werden komplexere Systeme zur Stabilisierung der Emulsionströpfchen z.B. durch den Zusatz von löslichen Polymeren wie PAA nötig sein, wie teilweise in der Literatur gezeigt werden konnte [58].

Allgemein lässt sich sagen, dass mit einer Weiterentwicklung der Methoden der Kolloid- und Grenzflächechemie, die sich im Spannungsfeld zwischen chemischer Analytik und makroskopischen Messmethoden befinden, auch ein Erkenntnisgewinn im Bereich der Biomineralisation einhergehen wird.

7 Liste der Variablen und Abkürzungen

7.1 Chemikalien und Apparaturen

ACC	Amorphes Calciumcarbonat	FTIR	FOURIER-Transform-IR-Spektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy	H ₂ O	Wasser
BAM	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie	IR	Infrarot-Spektroskopie
Ca	Calcium	ISR	Interfacial Shear Rheometer
Ca(HCO ₃) ₂	Calciumhydrogencarbonat	LB-Technik	LANGMUIR-BLODGETT-Technik
CaCO ₃	Calciumcarbonat	Mg	Magnesium
CHCl ₃	Chloroform	OTS	Octadecyltrichlorsilan
CO ₂	Kohlendioxid	PAA	Polyacrylsäure
DLS	Dynamische Lichtstreuung	PO ₄ ³⁻	Phosphat
EDX	Energie dispersive RÖNTGEN Analyse	REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
FeCl ₂	Eisen(II)chlorid	XRD	RÖNTGENDiffraktometrie
FeCl ₃	Eisen(III)chlorid		

7.2 Große lateinische Buchstaben

A	Fläche	M	Molar (mol/L)
D	Diffusionskoeffizient		Drehmoment
E	Energie	M^g	Gas-analoge Phase
	GIBBS-Elastizität	M^{lc}	Flüssig-kondensierte Phase
E^*	Komplexes Oberflächendilatationsmodul	M^{le}	Flüssig-expandierte Phase
F	Kraft	M^{sc}	Fest-kondensierte Phase
	Funktion	R	Rydberg Konstante
G	Freie Enthalpie		Reflexionskoeffizient
	Elastizität	S	Enthropie
	Schermodul	S_K	Spreitungskoeffizient
	Elastizität	T	Temperatur
G^*	Komplexer Schermodul		Transmission
G'	Speichermodul	U_e	Elektrophoretische Mobilität
G''	Verlustmodul	V	Volumen
I	Intensität		Oberflächenpotential
K_0	Filmkollaps	W	Arbeit
L	Länge		

7.3 Kleine lateinische Buchstaben

a	Aktivität	n	Brechungsindex
c	Konzentration		Teilchenzahl
	Offset	q	Streuvektor
d	Ableitung	r	Radius
	Abstand	r^*	Kritischer Keimbildungsradius
	Durchmesser	s	Auslenkung
g	Freie Enthalpie pro Volumeneinheit	t	Zeit
	Autokorrelationsfunktion	v	Geschwindigkeit
	Gravitationskonstante	x	Weg
h	Höhe		Unabhängige Variable
	Eintauchtiefe	y_0	Amplitude
k	HELMHOLTZ-Konstante		

7.4 Große griechische Buchstaben

Γ	Oberflächenüberschuss	Π	Oberflächendruck
Δ	Differenz	Ψ_d	Potential der diffusen Schicht
θ	Kontaktwinkel	Ψ_s	STERN-Potential
2θ	Brechungswinkel		

7.5 Kleine griechische Buchstaben

α_B	BREWSTER-Winkel	λ	Wellenlänge
γ	Deformation	μ	Dipolmoment
	Oberflächenspannung	μ'	2-dimensionales Speichermodul
$\dot{\gamma}$	Scherrate	μ''	2-dimensionales Verlustmodul
δ	Phasenverschiebung	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	ρ	Dichte
ϵ_r	Dielektrizitätszahl	ρ	Komplexes Verhältnis der Reflexionskoeffizienten
ζ	Zeta-Potential	σ	Grenzflächenspannung
η	Viskosität	τ	Schubspannung
η^*	Komplexe Viskosität	τ	Korrelationszeit
κ^{-1}	DEBYE-Länge	ω	Winkelgeschwindigkeit

8 Literatur

1. Weiner S, Lowenstam HA (1989) *On Biomineralization*, Oxford University Press Inc,
2. Mann S (2001) *Biomineralization, principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*, Oxford University Press, Oxford
3. Bauerlein E, Behrens P, Epple M (2007) *Handbook of Biomineralization*, Wiley-VCH, Weinheim
4. (2008) *Wikipedia Commons Archive under Creative Commons license, GNU Free Documentation License or released to the public domain*. [On-line].
5. Marsh ME (1994) *Protoplasma* 177:108-122
6. Marsh ME, Dickinson DP (1997) *Protoplasma* 199:9-17
7. Marsh ME, Chang DK, King GC (1992) *J Biol Chem* 267:20507-20512
8. van der Wal P, de Jong EW, Westbroek P, de Bruijm WC, Mulder-Stapel AA (1983) *J Ultrastruct Res* 85:139-158
9. Bauerlein E (2003) *Angewandte Chemie-International Edition* 42:614-641
10. Marsh ME (2003) *Comparative Biochemistry and Physiology Part B* 136:743-754
11. Xu AW, Ma Y, Cölfen H (2006) *Journal of Materials Chemistry* 17:415-449
12. Mann S, Archibald DD, Didymus JM, Douglas T, Heywood BR, Meldrum FC, Reeves NJ (1993) *Science* 261:1286-1292
13. Bunker BC, Rieke PC, Tarasevich BJ, Campbell AA, Fryxell GE, Graff GL, Song L, Liu JW, McVay GL (1994) *Science* 264:48-55
14. Mullin JW (1992) *Crystallization*, Butterworth-Heinemann, Boston
15. Takeo M (1999) *Disperse Systems*, Wiley-VCH, Weinheim
16. Schmelzer J, Röpke G, Mahnke R (1999) *Aggregation Phenomena in Complex Systems*, Wiley-VCH, Weinheim
17. Debenedetti PG (1996) *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton
18. Wulff G (1991) *Z Kristallogr* 34:449
19. Adair JH, Suvaci E (2000) *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 5:160-167
20. DiMasi E, Patel VM, Sivakumar M, Olszta MJ, Yang YP, Gower LB (2002) *Langmuir* 18:8902-8909
21. Brisdon BJ, Heywood BR, Hodson AGW, Mann S, Wong KKW (1993) *Advanced Materials* 5:49-51
22. Widawski G, Rawiso M, Francois B (1994) *Letters to Nature* 369:387-389
23. Lin J, Cates E, Bianconi PA (1994) *Journal of the American Chemical Society* 116:4738-4745
24. Fendler JH (1996) *Chemistry of Materials* 8:1616-1624
25. D'Souza SM, Alexander C, Carr SW, Waller AM, Whitcombe MJ, Vulfson EN (1999) *Nature* 398:312-316

26. Kato T, Suzuki T, Irie T (2000) *Chemistry Letters* 2:186-187
27. Hosoda N, Kato T (2001) *Chem Mater* 13:688-693
28. Yu S-H, Cölfen H (2004) *Journal of Materials Chemistry* 14:2124-2147
29. Zhang S, Gonsalves KE (1998) *Langmuir* 14:6761-6766
30. Wada N, Suda S, Kanamura K, Umegaki T (2004) *Journal of Colloid and Interface Science* 279:167-174
31. Koga N, Nakagoe Y, Tanaka H (1998) *Thermochimica Acta* 318:239-244
32. Ogino T, Suzuki T, Sawada K (1987) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51:2757-2767
33. Bolze J, Peng B, Dingenouts N, Panine P, Narayanan T, Ballauff M (2002) *Langmuir* 18:8364-8369
34. Aizenberg J, Lambert G, Weiner S, Addadi L (2002) *Journal of the American Chemical Society* 124:32-39
35. Mann S, Kirschvink JL, Jones DS, MacFadden BJ (1985) *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms*, Plenum Press, New York
36. Towe KM, Lowenstam HA (2005) *J Ultrastruct Res* 17:1
37. Beniash E, Aizenberg J, Addadi L, Weiner S (1997) *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* 264:461-465
38. Politi Y, Arad T, Klein E, Weiner S, Addadi L (2004) *Science* 306:1161-1164
39. Marxen JC, Becker W, Finke D, Hasse B, Epple M (2003) *J Mollus Stud* 69:113-121
40. Weiss IM, Addadi L, Weiner S (2002) *J Exp Zool* 293:478-491
41. Lowenstam HA, Weiner S (1985) *Science* 227:51-53
42. Meiborn A, Cuif J-P, Hillion F, Constanz BR, Juilliet-Leclerc A, Dauphin Y, Watanabe T, Dunbar RB (2004) *Geophys Res Lett* 31:23310
43. Dillaman R, Hequembourg S, Gay M (2005) *J Morphol* 263:3679-3685
44. Addadi L, Raz S, Weiner S (2003) *Advanced Materials* 15:959-970
45. Pontoni D, Bolze J, Dingenouts N, Narayanan T, Ballauff M (2003) *J Phys Chem B* 107:5123-5125
46. Raz S, Weiner S, Addadi L (2000) *Advanced Materials* 12:38-42
47. Li M, Mann S (2002) *Advanced Functional Materials* 12:773-779
48. Olszta MJ, Odom DJ, Douglas EP, Gower LB (2003) *Connective Tissue Research* 44:326-334
49. Xu X, Han JT, Cho K (2004) *Chem Mater* 16:1740-1746
50. Brecevic L, Nielsen AE (1989) *Journal of Crystal Growth* 98:504-510
51. Weiner S, Levi-Kalishman Y, Addadi L (2003) *Connective Tissue Research* 44:214-218
52. Aizenberg J, Lambert G, Addadi L, Weiner S (1996) *Advanced Materials* 8:222-226
53. Mann S, Heywood BR, Rajam S, Walker JBA (1991) *Journal of Physics D-Applied Physics* 24:154-164

54. Heywood BR, Mann S (1994) *Chemistry of Materials* 6:311-318
55. Buijnsters PJJ, Donners JJM, Hill SJ, Heywood BR, Nolte RJM, Zwanenburg B, Sommerdijk NAJM (2001) *Langmuir* 17:3623-3628
56. Fricke, M. and Volkmer, D. (2007) Crystallization of calcium carbonate beneath insoluble monolayers: suitable models of mineral-matrix interactions in biomineralization, in *Biomineralization II* (Kensuke, N., ed.), pp. 1-41, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
57. DiMasi E, Olszta MJ, Patel VM, Gower LB (2003) *CrystEngComm* 5:346-350
58. Cölfen H (2003) *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8:23-31
59. Cölfen H, Mann S (2003) *Angewandte Chemie-International Edition* 42:2350-2365
60. Nebel H, Neumann M, Mayer C, Epple M (2008) *Inorganic Chemistry* 47:7874-7879
61. Plummer LN, Busenberg E (1982) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46:1001-1040
62. Nebel H, Epple M (2008) *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 634:1439-1443
63. Turnbull AG (1973) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37:1593-1601
64. Subba Rao M (1973) *Bull Chem Soc Jpn* 46:1414-1417
65. Becker A, Bismayer U, Epple M, Fabritius H, Hasse B, Shi J, Ziegler A (2003) *Dalton Trans* 4:551-555
66. Neumann M (2008)
67. Schwertmann U, Cornell RM (2001) *Iron Oxides in the Laboratory*, 2th edn. VCH Publishers, New York
68. Towe KM, Lowenstam HA (2005) *J Ultrastruct Res* 17:1
69. Dörfler H-D (2008) *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer Verlag, Berlin; Heidelberg; New York
70. Vollhardt D, Retter U (1991) *J Phys Chem* 95:3723-3727
71. Lee Y-L, Liu K-L (2004) *Langmuir* 20:3180-3187
72. Vollhardt D, Kato T, Kawano M (1996) *J Phys Chem* 110:4141-4147
73. Vollhardt D, Retter U (1998) *Langmuir* 14:7250-7254
74. Siegel S, Hönig D, Vollhardt D, Möbius D (1992) *J Phys Chem* 96:8157-8160
75. Kato T, Hirobe Y, Kato M (1991) *Langmuir* 7:2208-2212
76. Meine K, Weidemann G, Vollhardt D, Brezesinski G, Kondrashkina EA (1997) *Langmuir* 13:6577-6581
77. Kaganer VM, Möhwald H, Dutta P (1999) *Reviews of Modern Physics* 71:799-819
78. Vollhardt D (1999) *Advances in Colloid and Interface Science* 79:19-57
79. Volinsky R, Gaboriaud F, Berman A, Jelinek R (2002) *J Phys Chem B* 106:9231-9236
80. Jacquemain D, Wolf SG, Leveiller F, Deutsch M, Kjaer K, Als-Nielsen J, Lahav M, Leierowitz L (1992) *Angew Chemie* 104:134-158
81. Kundu S, Datta A, Hazra A (2005) *Langmuir* 21:5894-5900

82. Bagg J, Abramson MB, Fichman M, Haber MD, Gregor HP (1964) *J Am Chem Soc* 86:2759-2763
83. Ghaskadvi RS, Carr S, Dennin M (1999) *J Chem Phys* 111:3675-3687
84. Altenbach C, Seelig J (1984) *Biochemistry* 23:3913-3920
85. Ye S, Noda H, Nishida T, Morita S, Osawa M (2004) *Langmuir* 20:357-365
86. He W, Jiang C, Liu F, Zihou T, Liang Y, Gou Z, Zhu L (2008) *Journal of Colloid and Interface Science* 246:335-342
87. McLaughlin S (1989) *Annu Rev Biophys Biophys Chem* 18:113-136
88. Lochhead MJ, Letellier SR, Vogel V (1997) *Journal of Physical Chemistry B* 101:10821-10827
89. Horn D, Rieger J (2001) *Angewandte Chemie-International Edition* 40:4331-4361
90. Bresme F, Oettel M (2007) *J Pyhs : Condens Matter* 19:2-30
91. Mezger TG (2006) *Das Rheologie Handbuch*, 2nd Editionth edn. Vincentz Network, Hannover
92. Sobotka Z (1984) *Rheology of Materials and Engineering Structures*, Elsevier Verlag, Amsterdam
93. Giesekus H (1994) *Phänomenologische Rheologie*, Springer Verlag,
94. Husmann M (2001) *Polyorganosiloxan-Filme zwischen fluiden Phasen: Rheologisches Verhalten von ultradünnen Membranen, Mikrokapseln und Kapselsuspensionen*.
95. Ray DR, Kumar A, Reddy S, Sainkar SR, Pavaskar NR, Sastry M (2001) *CrystEngComm* 3:449-452
96. Hacke S, Möbius D (2004) *Colloid and Polymer Sciences* 282:1242-1246
97. Kmetko J, Yu C, Evmenenko G, Kewalramani S, Dutta P (2003) *Pyhsical Review B* 68:085415-1-085415-6
98. Mann S, Heywood BR, Rajam S, Birchall JD (1988) *Nature* 334:692-695
99. Volkmer D, Fricke M, Agena C, Mattay J (2004) *Journal of Materials Chemistry* 14:2249-2259
100. Loste E, Diaz-Martí E, Zarbakhsh A, Meldrum FC (2003) *Langmuir* 19:2830-2837
101. Benitez IO, Talham DR (2004) *Langmuir* 20:8287-8293
102. Zhang L-J, Liu H-G, Feng X-S, Zhang R-J, Zhang L, Mu Y-D, Hao J-C, Qian D-J, Lou Y-F (2004) *Langmuir* 20:2243-2249
103. Backov R, Khan SR, Mingotaud C, Byer K, Lee CM, Talham DR (1999) *Journal of the American Society of Nephrology* 10:359-363
104. Backov R, Lee CM, Khan SR, Mingotaud C, Fanucci GE, Talham DR (2000) *Langmuir* 16:6013-6019
105. Liu XY, Lim SW (2003) *Journal of the American Chemical Society* 125:888-895
106. Duffy DM, Harding JH (2004) *Langmuir* 20:7637-7642
107. Olszta MJ, Odom DJ, Douglas EP, Gower LB (2003) *Connective Tissue Research* 44:326-334
108. DiMasi E, Kwak SY, Amos FF, Olszta MJ, Lush D, Gower L (2006) *Physical Review Letters* 97:045503-1-045503-4

109. Collier JH, Messersmith PB (2001) *Annu Rev Mater Res* 31:237-263
110. Rieger J (2002) *Tenside Surf Det* 39:221-225
111. Xu GF, Yao N, Aksay IA, Groves JT (1998) *Journal of the American Chemical Society* 120:11977-11985
112. Jada A, Verraes A (2002) *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 219:7-15
113. Volkmer D, Harms M, Gower L, Ziegler A (2005) *Advanced Materials, int ed* 44:639-644
114. Müller H, Zentel R, Janshoff A, Janke M (2006) *Langmuir* 22:11034-11040
115. Donnet M, Bowen P, Jongen N, Lemaitre J, Hofmann H (2005) *Langmuir* 21:100-108
116. Sethmann I, Putnis A, Grassmann O, Löbmann P (2005) *American Mineralogist* 90:1213-1217
117. Voinescu AE, Touraud D, Lecker A, Pfitzner A, Kunz W, Ninham BW (2007) *Langmuir* 23:12269-12274
118. Jiao Y, Feng Q, Li X (2006) *Materials Science & Engineering C-Biomimetic Materials Sensors and Systems* 26:648-652
119. Naka K, Chujo Y (2001) *Chem Mater* 13:3245-3259
120. Orme CA, Noy A, Wierzbicki A, McBride MT, Grantham M, Teng HH, Dove PM, DeYoreo JJ (2001) *Nature* 411:775-779
121. Chen B-D, Cilliers JJ, Davey RJ, Garside J, Woodburn ET (1998) *J Am Chem Soc* 120:1625-1626
122. Subburaman K, Pernodet N, Kwak SY, DiMasi E, Ge S, Zaitsev V, Ba X, Yang NL, Rafailovich M (2006) *PNAS* 103:14672-14677
123. Arias JL, Fernández MS (2003) *Materials Characterization* 50:189-195
124. He G, Gajjeraman S, Schultz D, Cookson D, Qin C, Butler WT, Hao J, George A (2005) *Biochemistry* 44:16140-16148
125. Endo H, Takagi Y, Ozaki N, Kogure T, Watanabe T (2004) *Biochem J* 284:159-167
126. Becker A, Becker W, Marxen JC, Epple M (2003) *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 629:2305-2311
127. Albeck S, Weiner S, Addadi L (1996) *Chem Eur J* 2:278-284
128. Albeck S, Addadi L, Weiner S (1996) *Connective Tissue Research* 35:365-370
129. Falini G, Albeck S, Weiner S, Addadi L (1996) *Science* 271:67-69
130. Belcher AM, Wu XH, Christensen RJ, Hansma PK, Stucky GD, Morse DE (1996) *Nature* 381:56-58
131. Blank S, Arnoldi M, Khoshnavaz S, Treccani L, Kuntz M, Mann KH, Grathwohl G, Fritz M. (2003) *Journal of Microscopy* 212:280-291
132. Coblenz FE, Shafer TH, Roer RD (1998) *Comparative Biochemistry and Physiology B-Biochemistry & Molecular Biology* 121:349-360
133. Feng QL, Pu G, Pei Y, Cui FZ, Li HD, Kim TN (2000) *Journal of Crystal Growth* 216:459-465
134. Gotliv BA, Weiner S, Addadi L (2003) *ChemBioChem* 4:529
135. Raz S, Hamilton PC, Wilt FH, Weiner S, Addadi L (2003) *Advanced Functional Materials* 13:480-486

136. Wada N, Okazaki M, Tachikawa S (1993) *Journal of Crystal Growth* 132:115-121
137. Wheeler AP, George JW, Evans CA (1981) *Science* 212:1397-1398
138. Zaremba CM, Belcher AM, Fritz M, Li Y, Mann S, Hansma PK, Morse DE, Speck JS, Stucky GD (1996) *Chemical Materials* 8:679-690
139. Manoli F, Dalas E (2002) *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 13:155-158
140. Bolze J, Pontoni D, Ballauff M, Narayanan T, Cölfen H (2004) *Journal of Colloid and Interface Science* 277:84-96
141. Naka K (2003) *Top Curr Chem* 228:141-158
142. Lee I, Han WS, Lee SJ, Choi HJ, Kim K (2002) *Advanced Materials* 14:1640-1643
143. Küther J, Seshadri R, Knoll W, Tremel W (1998) *Journal of Materials Chemistry* 8:641-650
144. Balz M, Barriau E, Istratov V, Frey H, Tremel W (2005) *Langmuir* 21:3987-3991
145. Xu G, Aksay IA, Groves JT (2001) *J Am Chem Soc* 123:2196-2203
146. Kitamura M (2001) *Journal of Colloid and Interface Science* 236:327
147. Wada N, Yamashita K, Umegaki T (1999) *Journal of Colloid and Interface Science* 212:357-364
148. Reddy MM, Nancollas GH (1976) *Journal of Crystal Growth* 35:33-38
149. Walsh D, Mann S (1995) *Nature* 377:320-323
150. Zuiderduin WCJ, Westzaan C, Huétink J, Gaymans RJ (2002) *Polymer* 44:261-275
151. Xu X, Han JT, Kim DH, Cho K (2006) *J Phys Chem B* 110:2764-2770
152. Enomae T (1999) *Proceedings of the 5th Asian textile conference* 1:464-467
153. Estroff LA, Hamilton AD (2001) *Chem Mater* 13:3227-3235
154. Cölfen, H. (2006) Bio-inspired Mineralization Using Hydrophilic Polymers, in *Topics in Current Chemistry 270: Biomineralization I* (Naka, K., ed.) Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
155. Kato T, Sugawara A, Hosoda N (2002) *Advanced Materials* 14:869-877
156. Reddy S, Rautaray D, Sainkar SR, Sastry M (2003) *Bull Mater Sci* 26:283-288
157. Meldrum FC, Mann S, Heywood BR, Frankel RB, Bazylinski DA (1993) *Proceedings of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* 251:237-242
158. Grünberg K, Müller E-C, Otto A, Reszka R, Linder D, Kube M, Reinhardt R, Schüler D (2004) *Applied and Environmental Microbiology* 70:1040-1050
159. Taylor AP, Barry JC (2003) *Journal of Microscopy* 213:180-197
160. Nesterova MV, Walton SA, Webb J (2000) *Journal of Inorganic Biochemistry* 79:109-118
161. Correa-Duarte M, Giersig M, Kotov NA, Liz-Marzan LM (1998) *Langmuir* 14:6430-6435
162. Meldrum FC, Kotov NA, Fendler JH (1994) *J Phys Chem* 98:4506-4510
163. Nakanishi T, Masuda Y, Koumoto K (2004) *Chem Mater* 16:3484-3488

164. Kang YS, Lee DK, Lee CS (2002) *J Phys Chem* 106:9341-9346
165. Paulus M, Degen P, Schmacke S, Maas M, Kahner R, Struth B, Tolan M, Rehage H (2008) submitted to *European Physical Journal*
166. Degen P, Paulus M, Maas M, Kahner R, Schmacke S, Struth B, Tolan M, Rehage H (2008) *Langmuir* 24:12958-12962
167. Lin H, Sakamoto H, Seo WS, Kuwabara K, Koumoto K (1998) *Journal of Crystal Growth* 192:250-256
168. Stanier RY, Doudoroff M, Adelberg EA (1970) *The microbial world*, 3th edn. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J
169. Degen P (2008) *Ultradünne Filme: Molekulare Rezeptoren und magnetisch schaltbare Polymere an flüssigen und festen Grenzflächen*. Dissertation, Dortmund/Essen
170. Motschmann, H. and Teppner, R. (2001) *Ellipsometry in Interface Science*, in *Novel methods to Study Interfacial Layers* (Miller, R. and Moebius, D., eds.) Elsevier.
171. Hacke S (2001) *Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Untersuchung der Kristallisation von Calciumcarbonaten an Modell-Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft*. Dissertation, Göttingen
172. Winter R, Noll F (1998) *Methoden der Biophysikalischen Chemie*, Teubner, Stuttgart
173. Miller R, Wüsteneck R, Krägel J, Kretzschmar G (1995) *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 111:75
174. Jiang TS, Chen JD, Slattery JC (1983) *Journal of Colloid and Interface Science* 96:7
175. Krägel J, Siegel S, Miller R, Born M, Schano K-H (1994) *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* 91:169-180
176. Goodrich FC (1973) *Progress in Surface and Membrane Science* 7:151-181
177. Poskanzer A, Goodrich FC (1975) *Journal of Colloid and Interface Science* 52:213-221
178. Walkenhorst R (1995) *Statische und dynamische Lichtstreuung an Polyelektrolytlösungen*. Göttingen
179. Phillips Th (1991) *Statische und dynamische Lichtstreuung von hochmolekularen Lösungen und Suspensionen*. Duisburg
180. Pieper G, Rehage H, Barthès-Biesel D (1998) *Journal of Colloid and Interface Science* 202:293-300
181. Maas M (2005) *Grundlagen der Biomineralisation: Entstehung und Charakterisierung dünner Calciumcarbonat-Schichten unter Langmuir-Filmen*. Diplomarbeit, Dortmund
182. Maas M, Rehage H, Nebel H, Epple M (2007) *Colloid and Polymer Sciences* 285:1301-1311
183. Heywood BR, Mann S (1994) *Chemistry of Materials* 6:311-318
184. Loste E, az-Marti E, Zorbakhsh A, Meldrum FC (2003) *Langmuir* 19:2830-2837
185. Bolze J, Peng B, Dingenouts N, Panine P, Narayanan T, Ballauff M (2002) *Langmuir* 18:8364-8369
186. Mann S, Archibald DD, Didymus JM, Douglas T, Heywood BR, Meldrum FC, Reeves NJ (1993) *Science* 261:1286-1292
187. Buijnsters PJJ, Donners JJM, Hill SJ, Heywood BR, Nolte RJM, Zwanenburg B, Sommerdijk NAJM (2001) *Langmuir* 17:3623-3628
188. DiMasi E, Patel VM, Sivakumar M, Olszta MJ, Yang YP, Gower LB (2002) *Langmuir* 18:8902-8909

189. Nuhn P (2006) *Naturstoffchemie*, 4th edn. S.Hirzel Verlag, Stuttgart
190. Maas,M., Rehage,H., Nebel,H., and Epple,M. (2008) Formation and Structure of Coherent, Ultra-thin Calcium Carbonate Films below Monolayers of Stearic Acid at the Oil/Water Interface, pp. 11-18, Springer, Berlin / Heidelberg.
191. Maas M, Rehage H, Nebel H, Epple M (2008) accepted by Langmuir
192. Dreamer DW, Meek DW, Cornwell DG (1967) *Journal of Lipid Research* 8:255-263
193. Maas M, Degen P, Rehage H, Nebel H, Epple M (2008) submitted to *Colloids and Surfaces A*
194. Shukla A, Degen P, Rehage H (2007) *J Am Chem Soc* 129:8056-8057
195. Kang YS, Lee DK, Lee CS (2002) *J Phys Chem* 106:9341

Lebenslauf von Michael Maas

Name: Michael Maas

Geburtstag: 20.10.1980

Geburtsort: Dortmund

Eltern: Vater: Wolfgang Maas,
Mutter: Marion Maas, geb. Pietzka

Schulausbildung: 1987 - 1991 Grundschule Cappenberg
1991 - 2000 Gymnasium Altlünen
Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

Zivildienst: 2000 - 2001 Pfl egetätigkeit im
Kurzzeitpflegeheim der AWO in Lünen

Studium: 2001 - 2003 Grundstudium der Chemie an der
Universität Dortmund
2003 - 2005 Hauptstudium der Chemie mit dem
Schwerpunkt Biowissenschaften an der
Universität Dortmund
18.5. - 16.11.2005 Diplomarbeit mit dem Thema
„Grundlagen der Biomineralisation: Entstehung
und Charakterisierung dünner Calciumcarbonat-
Schichten unter LANGMUIR-Filmen“

Promotion: seit 1.12.2005 - 11.2008 Promotion mit dem
Thema „Biomimetische Bildung von Dünnschichten
an Lipid-Monoschichten“.

Liste der Publikationen und Tagungsbeiträge

Publikationen:

1. Maas, M., Rehage, H., Nebel, H. & Epple, M. (2007). On the formation of calcium carbonate thin films under Langmuir monolayers of stearic acid. *Colloid and Polymer Sciences* 285, 1301-1311.
2. Maas, M., Rehage, H., Nebel, H. & Epple, M. (2008). Formation and Structure of Coherent, Ultra-thin Calcium Carbonate Films below Monolayers of Stearic Acid at the Oil/Water Interface. *Progress in Colloid and Polymer Science*, Springer, Berlin / Heidelberg.
3. Maas, M., Rehage, H., Nebel, H. & Epple, M. (2008). A detailed study of closed calcium carbonate films at the oil/water interface. *Accepted for publication by Langmuir*.
4. Maas, M., Degen, P., Rehage, H., Nebel, H. & Epple, M. (2008). Biomimetic formation of iron-containing organic/inorganic composite thin films. *Submitted for publication to Colloids and Surfaces A*.
5. Degen, P., Paulus, M., Maas, M., Kahner, R., Schmacke, S., Struth, B., Tolan, M. & Rehage, H. (2008). In Situ Observation of γ -Fe₂O₃ Nanoparticle Adsorption under different Monolayers at the Air/Water Interface. *Langmuir* 24, 12958-12962.
6. Paulus, M., Degen, P., Schmacke, S., Maas, M., Kahner, R., Struth, B., Tolan, M. & Rehage, H. (2008). In situ observation of maghemite nanoparticle adsorption at the water/gas interface. *Submitted to the European Physical Journal*.

Tagungsbeiträge:

1. Maas, M., Rehage, H.; Formation and structure of coherent, ultra-thin calcium carbonate films below monolayers of stearic acid at the oil/water interface. Vortrag und Poster, 43rd Meeting of the Colloid Society, Mainz, 8.-10. Oktober 2007, Abstract: Tagungsband L33.
2. Maas, M., Rehage, H.; Biomimetic formation of ultra thin iron oxide films under lipid monolayers. Vortrag, 4. Zsigmondy Colloquium, Essen, 3.-4. April 2008, Abstract: Tagungsband L8.
3. Maas, M., Rehage, H.; Biomimetic formation of coherent, ultra-thin calcium carbonate and iron oxide films below lipid monolayers. Vortrag, 107. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, 1.-3. Mai 2008, Abstract: Tagungsband B3.