

Brewsterwinkel-Mikroskopie zur Untersuchung der  
Kristallisation von Calciumcarbonaten an Modell-  
Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Luft

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Susanne Hacke

aus Northeim

Göttingen 2001

D 7

Referent: Prof. Dr. J. Troe

Korreferent: Prof. Dr. H. Gg. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung: 31.10.2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Experimentelle Methoden</b>	<b>4</b>
2.1 Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Gas	4
2.2 Charakterisierung von Monofilmen	5
2.3 Elektrische Potentiale an Grenzflächen	7
2.4 Brewsterwinkelmikroskopie	8
<b>3. Charakterisierung der Modell-Monofilme</b>	<b>12</b>
3.1 Monocarbonsäure (Stearinsäure)	12
3.2 Dicarbonsäure (Oktadecylbernsteinsäure)	17
3.3 Zusammenfassung: Vergleich beider Modell-Systeme	22
<b>4. Kristallkeimbildung und -wachstum an Modell-Monofilmen</b>	<b>23</b>
4.1 Induzierte Kristallkeimbildung	23
4.2 Kristallwachstum	25
4.3 Kristallkeimbildung und -wachstums am Modellsystem C18/SME	29
4.4 Kristallkeimbildung und -wachstums am Modellsystem OSS/SME	36
4.5 Filmdicke initialer Kristallite	43
<b>5. Zusammenfassung</b>	<b>47</b>
<b>6. Ausblick</b>	<b>48</b>
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>50</b>

## **1. Einleitung**

In der Natur beobachtet man bei zahlreichen Organismen wie Muscheln, Schnecken oder auch Seeigeln unterschiedliche Modifikationen von Calciumcarbonat in den Schalen oder Stacheln. So sind die Kalkschalen von Austern abwechselnd aus Schichten von Calcit, organischem Material und Aragonit aufgebaut, während die Stacheln von Seeigeln ausschließlich aus Aragonit bestehen.

Dies zeigt, daß viele Organismen Kristallisationsprozesse erstaunlich gut kontrollieren können. Die räumlich orientierte Keimbildung, die Kontrolle der Kristallmorphologie und die Bildung einzigartiger Protein-Einkristall-Composites liegen im Bereich des biologisch Machbaren.

Die Untersuchung dieser Kontroll- und Designmechanismen der Biomineralisation ist ein faszinierendes Arbeitsgebiet. Das Verständnis dieser biologischen und chemischen Prozesse und deren technische Umsetzung kann einerseits zur verbesserten Herstellung synthetischer Materialien, andererseits zur Lösung vieler ernster medizinischer Probleme beitragen, die in Verbindung mit Mineralisation stehen.

Biomineralien sind in der Natur mit mehr als 40 verschiedenen Typen vertreten, in Bakterien ebenso wie in Säugetieren [Lowenstam und Weiner, 1989]. Eines der bekanntesten und besten studierten Biominerale ist das Calciumcarbonat, das in den drei Modifikationen Calcit, Aragonit und Vaterit vorkommt.

Die bemerkenswerten strukturellen Unterschiede und mechanische Kräfte von Mineralphasen in lebenden Organismen (Biominerale) haben dazu beigetragen, die Bedingungen, unter denen solche Materialien entstehen, in Experimenten zu reproduzieren. Der Schlüssel zum Verständnis vom Biomineralisationsprozessen liegt in der Beschaffenheit der Makromoleküle, die als Template dienen.

Die Grundlagenforschung zur Aufklärung der Mechanismen, die an der Grenzfläche von organischem Template und dem sich bildenden Kristall stattfinden, gliedert sich in zwei Teilaspekte.

Einige Arbeitsgruppen verwenden für ihre Experimente aus mineralisiertem Gewebe isolierter Matrizen, die bereits für einige Organismen aufgrund detaillierter

biochemischer Untersuchungen gut charakterisiert sind. Andere setzen synthetische organische Template ein, die den natürlichen „nachgeahmt“ sind, wie beispielsweise zur Keimbildung an der Oberfläche von Proteinen und Glycoproteinen, an organische Kristallflächen und Langmuir-Monofilmen an der Luft/Wasser-Grenzfläche, auf Gold und an Silizium-Substraten.

In all diesen Ansätzen stand der Einfluß auf die Kontrolle der Größe, Morphologie, Textur, kristallographischen Orientierung beziehungsweise der polymorphen Auswahl der Minerale im Vordergrund.

Im Falle der Langmuir-Monofilme können die organisierten organischen Oberflächen von amphiphilen Molekülen an der Grenzfläche Wasser/Luft planmäßig so gestaltet werden, daß sie mit ihren polaren Kopfgruppen, die in Kontakt mit der Subphase stehen, wie künstliche zweidimensionale Keime wirken, die die Kristallkeimbildung fördern. Solche Filme wurden bereits zur Untersuchung von Kristallkeimbildung und -wachstum von Calciumcarbonaten eingesetzt. Sie ermöglichen einen Einblick in die Keimbildungsprozesse und sind somit ein ideales Medium zum Studium von dreidimensionalen Kristallwachstum.

Experimente von Heywood und Mann [1994] haben gezeigt, daß durch den Einsatz verschiedener Monofilme u. a. Stearinsäure die orientierte Kristallkeimbildung der drei  $\text{CaCO}_3$ -Modifikationen initiiert werden kann.

In dieser Arbeit werden erstmalig Zwei-Komponenten-Filme eingesetzt. Dabei induziert die Komponente A die Keimbildung, während die Komponente B inaktiv ist und als „spacer“ dient (Abbildung 1 (1)).

Durch die Variation der Packung in der Kopfgruppenregion (Variation des lateralen Drucks) und der Kopfgruppenzusammensetzung (Variation der Zusammensetzung von Monofilmen der Komponenten A und B) läßt sich ein Motiv erstellen, mit dem die zu bildenden Kristallflächen imitiert werden (Abbildung 1 (2)). Der laterale Druck wird so gewählt, daß sich der Monofilm in einer flüssig-kristallinen oder festen Phase mit langreichweitiger Ordnung der Moleküle befindet.

Die Ergebnisse der Mischungsserien sollen einen Hinweis darauf geben, ob die Assoziation von mehreren aktiven Gruppen erforderlich ist, um die heterogene

Keimbildung zu imitieren.

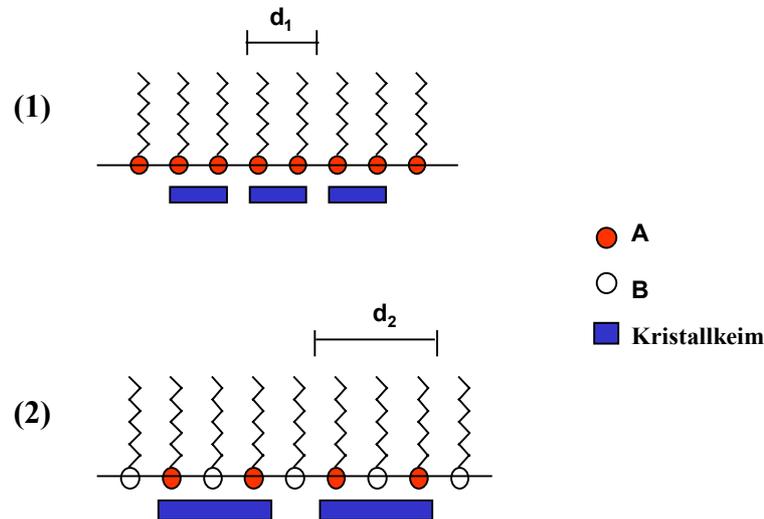


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung der initialen Kristallkeimbildung an Monofilmen: (1) Monofilm einer Komponente, (2) Monofilm mit zwei Komponenten.

Als Komponente A wurden die Monocarbonsäure Stearinsäure (C18) und die Dicarbonsäure Oktadecylbernsteinsäure (OSS) verwendet sowie Methylstearat (SME) als inerte Komponente B.

OSS wurde ausgewählt, um den Einfluß der rigiden Ordnung der zwei Carboxylgruppen pro OSS auf das Kristallisationsverhalten zu studieren. Dazu wurde ein molares Mischungsverhältnis 1 : r gewählt.

Durch die Wechselwirkungen zwischen den geladenen Kopfgruppen und den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen in der Subphase entsteht die erste Fläche des Kristallkeims, die abhängig von der Zusammensetzung des Monofilms unterschiedliche laterale Ausdehnung annimmt.

## 2. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel sollen die im Rahmen dieser Arbeit angewandten Methoden und die wichtigsten physikalischen Prinzipien vorgestellt werden.

### 2.1 Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Gas

In der vorliegenden Arbeit werden physikalische Prozesse an Monofilmen an der Grenzfläche Wasser/Gas betrachtet [Gaines, 1966]. Die Grenzfläche zwischen gasförmigen und flüssigen polaren Medien eignet sich hervorragend zur Herstellung von geordneten monomolekularen Filmen aus amphiphilen Molekülen. Beim Aufbringen dieser Moleküle auf die Grenzfläche Wasser/Gas wird der hydrophile Teil („Kopf“, mit der funktionellen Gruppe) in der Subphase verankert und der hydrophobe Teil („Schwanz“, mit einer oder mehreren Alkylketten) ragt in die gasförmige Phase hinein. Unter geeigneten Bedingungen entsteht so ein monomolekularer Film an der Grenzfläche. Aufgrund der geringen Dicke von etwa 2-3 nm kann der Monofilm als quasi-zweidimensionales System betrachtet werden.

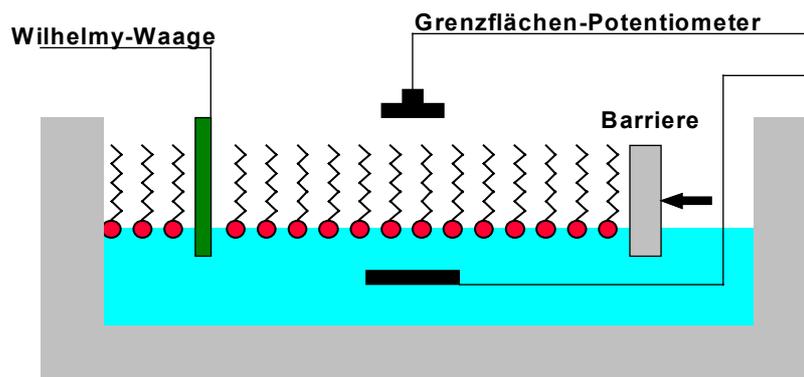


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer Filmwaage plus Grenzflächen-Potentiometer.

Die Monofilme an der Grenzfläche Wasser/Gas werden mit Hilfe einer Filmwaage untersucht. Dazu wird ein definiertes Volumen des in einem geeigneten leicht flüchtigen Lösungsmittel (z.B. Chloroform) gelösten Filmmaterials auf die Grenzfläche aufgetragen (sog. „Spreiten“). Nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, wird der Film mit beweglichen Barrieren aus Dynal oder Teflon komprimiert, wobei der Filmdruck von der Fläche pro Moleküle abhängt.

Mit den Methoden, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden, lassen sich nun bestimmte Eigenschaften des Monofilms in Abhängigkeit von der Kompression, also der Fläche pro Molekül untersuchen.

## 2.2 Charakterisierung von Monofilmen

Das Spreiten eines amphiphilen Monofilms an der Grenzfläche Wasser/Gas verursacht eine Verringerung der Oberflächenspannung (spezifische Oberflächenenergie) des flüssigen Mediums. Dies resultiert aus der geringeren Anzahl von nächsten Nachbarn für Moleküle an der Grenzfläche im Vergleich zu denen im Inneren des flüssigen Mediums.

Die Oberflächenspannung wird thermodynamisch als

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial a} \right)_{p,T} \quad (2.1)$$

definiert, wobei  $a$  die Grenzfläche und  $G$  die freie Enthalpie des Systems bezeichnet [Aveyard & Haydon, 1973].

Die Differenz zwischen den Oberflächenspannungen der reinen Grenzfläche Wasser/Gas  $\gamma_0$  und der mit einem Monofilm bedeckten Grenzfläche  $\gamma_M$  wird als Schub oder lateraler Druck  $\pi$  bezeichnet.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma_M \quad (2.2)$$

Die Schubmessung wird mit der Wilhelmy-Methode [Gaines, 1966] durchgeführt. Diese zweidimensionalen Systeme können in verschiedenen Phasen in Abhängigkeit vom lateralen Druck und der Temperatur existieren.

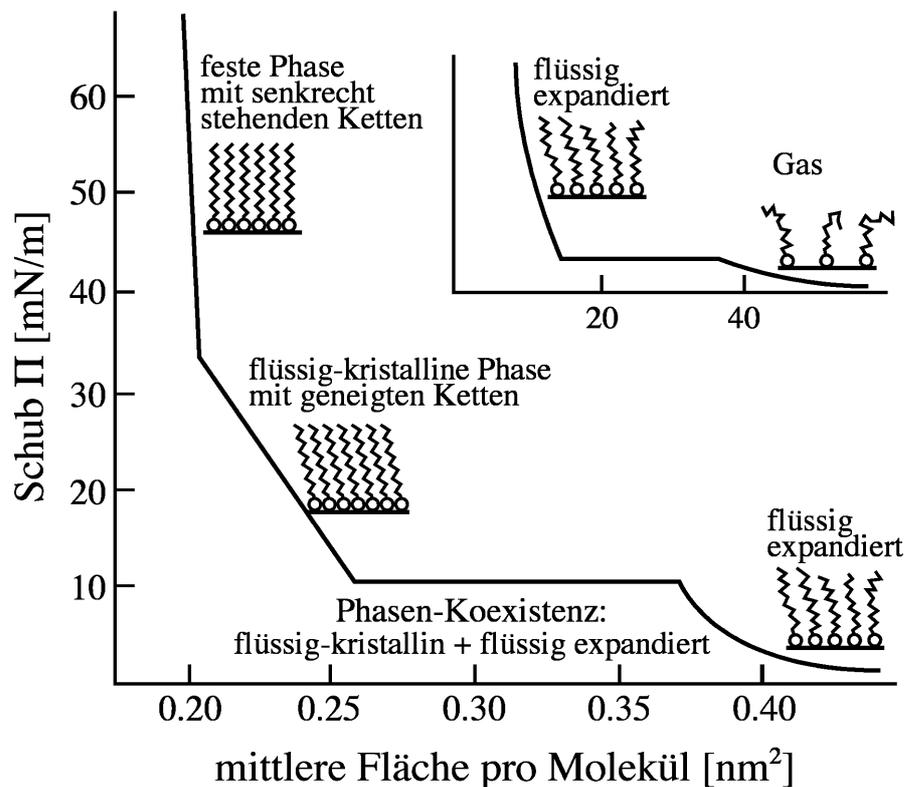


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Schub/Flächen- $(\pi/A)$ -Isothermen, verändert nach Kaganer et al. [1999].

In der gas-analogen Phase existieren aufgrund des großen Abstands zwischen den Molekülen nur geringe Wechselwirkungen. Wird die Oberfläche verkleinert, beginnen die Alkylketten sich gegenseitig zu beeinflussen und die flüssig-expandierte Phase zu bilden. In dieser Phase, wie auch der gas-analogen Phase, sind die Kopfgruppen der Moleküle ungeordnet und die Alkylketten räumlich ungeordnet. Eine weitere Kompression des Monofilms ergibt einen Phasenübergang in eine flüssig-kristalline Phase mit unterschiedlicher langreichweitiger Ordnung der Alkylketten. Monofilme von Amphiphilen wie Fettsäuren, Alkoholen und deren Ester besitzen eine große Vielfalt an

flüssig-kristallinen Phasen [Overbeck, 1993]. Erfolgt eine weitere Erhöhung des Oberflächendrucks, findet der Übergang in eine feste Phase statt, die eine zwei-dimensionale, kristalline Ordnung und eine hohe Viskosität aufweist. Die Phasenübergänge zeigen sich oft als Knick oder Plateau in der  $\pi/A$ -Isotherme.

### 2.3 Elektrische Potentiale an Grenzflächen

Die elektrischen Eigenschaften einer Grenzfläche werden durch das Spreiten eines amphiphilen Monofilms verändert. Die Änderung des Grenzflächenpotentials  $\Delta V$  wird quantitativ durch die Helmholtzgleichung beschrieben:

$$\Delta V = \frac{\mu_z}{\epsilon_0 A} \quad (2.3)$$

mit  $\mu_z$  als z-Komponente des durch den Monofilm induzierten Dipolmomentes der Grenzfläche,  $\epsilon_0$  als Dielektrizitätskonstante des Vakuums und  $A$  der mittleren Fläche pro Molekül.

Diese Änderung basiert auf der durch Kompression des Monofilms verursachten Ausrichtung der Dipolmomente und Packung geladener Gruppen der Amphiphile. Daraus resultiert die Reorganisation der Hydrathüllen, der vicinalen Wasserschicht und der diffusen Doppelschicht der sich in der Subphase befindlichen Elektrolytionen. Gemessen wird diese Potentialänderung mit der sog. Schwingkondensator-Methode [Kinloch & McMullen, 1959], die eine stromfreie Differenzmessung der Grenzflächenpotentiale der bedeckten Oberfläche  $V_m$  und der unbedeckten Oberfläche  $V_0$  ermöglicht [Aveyard & Haydon, 1973].

$$\Delta V = V_m - V_0 \quad (2.4)$$

## 2.4 Brewsterwinkelmikroskopie

Mit dieser Methode kann die Morphologie von Oberflächenfilmen an der Grenzfläche Wasser/Gas sichtbar gemacht werden. Die Brewsterwinkelmikroskopie liefert unter Berücksichtigung von Brechungsindex, Dicke und Anisotropie detaillierte Informationen über die Eigenschaften von Monofilmen wie Homogenität, Defekte, sowie Orientierung, Größe und Morphologie von Domänen. Weiterhin können Prozesse wie Phasenübergänge, das Wachstum von Domänen und Adsorption aus der Subphase untersucht und charakterisiert werden.

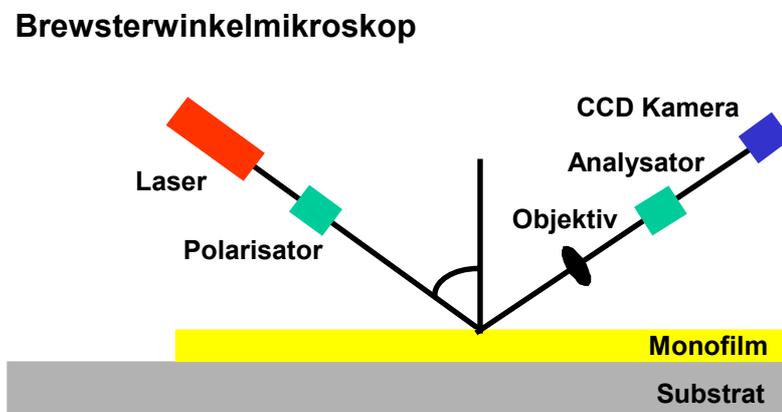


Abbildung 4: Schematischer Aufbau des verwendeten Brewsterwinkelmikroskops.

Das hier verwendete Brewsterwinkelmikroskop ist eine Spezialanfertigung des Typs BAM 2plus der Firma Nanofilm Technologie, Göttingen. Als Lichtquelle dient ein Ar-Kr-Ionenlaser (Coherent Innova 70 Spectrum,  $\lambda = 514 \text{ nm}$ ), der reflektierte Strahl wird von einer CCD-Kamera erfasst. Die laterale Auflösung dieses Mikroskops beträgt etwa  $2 \mu\text{m}$ .

Die Brewsterwinkelmikroskopie basiert auf lateralen Unterschieden des Brechungsindex und/oder der Dicke eines Films an der Grenzfläche zweier transparenter Medien mit unterschiedlichen Brechungsindices. Trifft parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich unter einem geeigneten Eintrittswinkel auf eine

reine Grenzfläche Wasser/Gas, so findet keine Reflexion an der Grenzfläche statt. Dieser als Brewsterwinkel  $\alpha_B$  bezeichnete Winkel wird durch die Brechungsindizes der beiden Phasen  $n_1$  und  $n_2$  bestimmt [Brewster, 1815]:

$$\tan \alpha_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.5)$$

Für die Grenzfläche zwischen Luft ( $n_1 = 1$ ) und Wasser ( $n_2 = 1.33$ ) ergibt sich für  $\lambda = 514 \text{ nm}$  ein Brewsterwinkel von  $\alpha = 53,1^\circ$ . Durch die Anwesenheit eines Monofilms auf der Wasseroberfläche ist das Brewster-Gesetz nicht mehr erfüllt und der einfallende Lichtstrahl wird reflektiert, wobei die Reflexion von den Eigenschaften des jeweiligen Monofilms abhängig ist [Hönig & Möbius, 1991 und 1992] sowie [Henon & Meunier, 1991 und 1992].

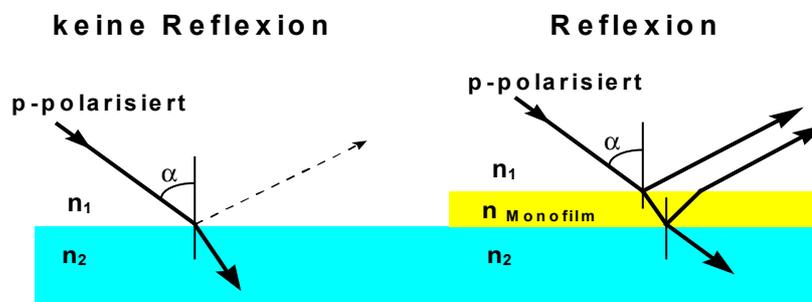


Abbildung 5: Lichtreflexion unter der Brewsterbedingung, links eine reine Wasseroberfläche, rechts eine mit einem Monofilm bedeckte Oberfläche.

Im allgemeinen kann die Orientierung der Alkylketten durch zwei Winkel, den Azimut und den Polarwinkel, charakterisiert werden:

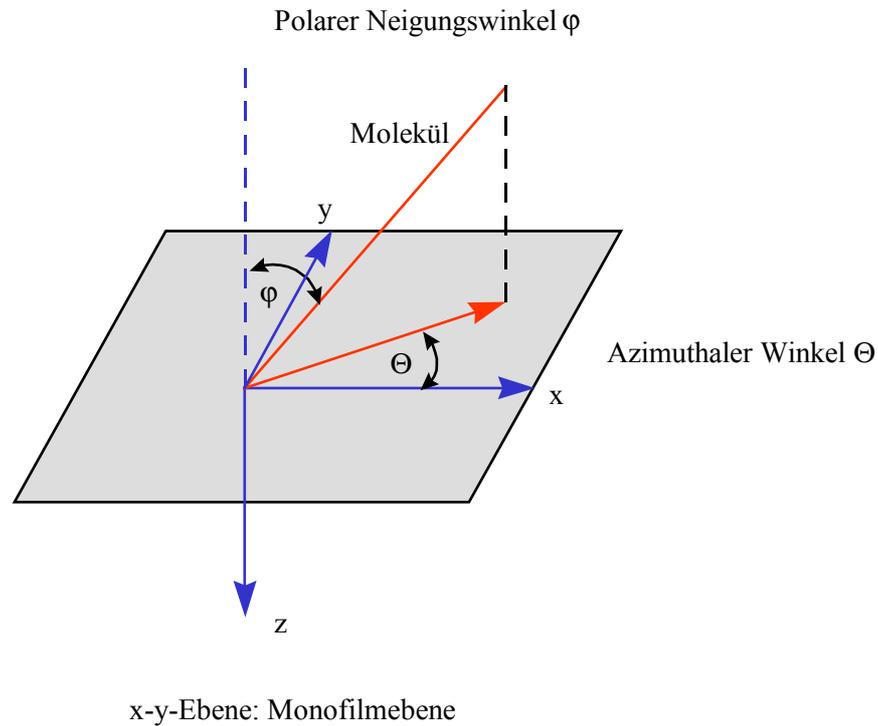


Abbildung 6: Azimutaler Winkel  $\Theta$  und polarer Neigungswinkel  $\varphi$

Die Orientierung des Koordinatensystems erfolgt nach den in der Optik üblichen Konventionen [Azzam & Bashara, 1999], mit der positiven z-Achse in Richtung des einfallenden Lichtes, senkrecht zur Oberfläche. Der Monofilm befindet sich im Halbraum mit positiver z-Koordinate, die Luft im Halbraum mit negativer z-Koordinate. Das Licht fällt unter dem Brewsterwinkel relativ zur negativen z-Achse ein. Die Projektion des Moleküls in die x-y-Ebene mit Pfeilrichtung in Richtung der Neigung des Moleküls heißt Azimutale Neigung.

Im allgemeinen sind Monofilme jedoch nicht optisch isotrop, sondern in flüssigkristallinen und festen Phasen optisch anisotrop. Im einfachsten Fall ist die Anisotropie auf Bereiche mit unterschiedlicher azimuthaler Orientierung der Moleküle im Monofilm zurückzuführen, die durch unterschiedliche Brechungsindices in Richtung parallel und senkrecht der Molekülachse eine Änderung der Polarisation des reflektierten Lichtes hervorrufen. Diese wird als Kontraständerung in der abbildenden Reflektion registriert, was eine Berechnung der Orientierungen der Moleküle erlaubt [Overbeck & Möbius, 1993; Overbeck et al., 1994]. Der Analysator im Bereich des reflektierten Strahlengangs verbessert die Detektion der Polarisationsänderung und ermöglicht eine bessere Unterscheidung der unterschiedlichen azimuthalen Orientierung.

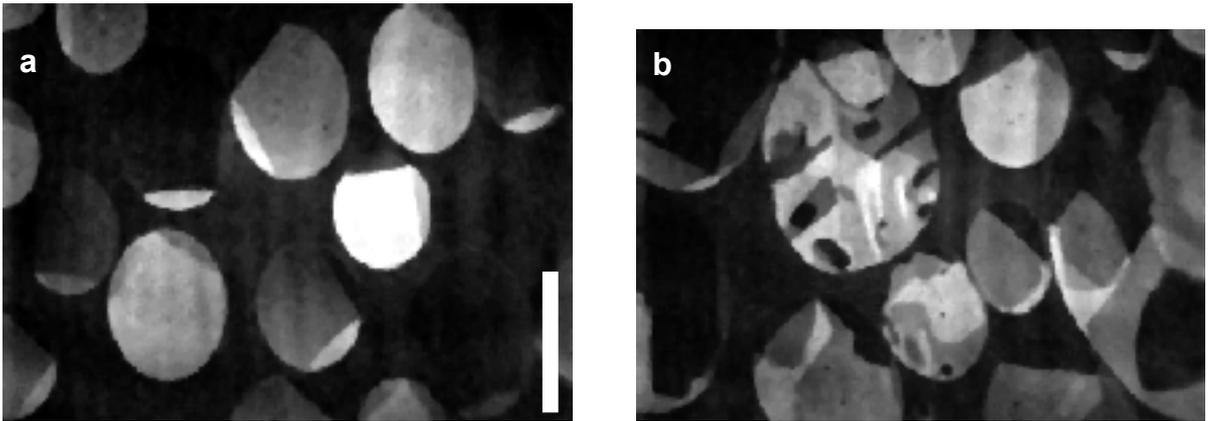


Abbildung 7: Domänen in einem Monofilm aus Pentadecansäure. Die Moleküle kann man sich als Stäbchen denken, die gegen die Vertikale geneigt sind.

Die runden Domänen weisen eine innere Struktur auf, die bei Verwendung des Analysators sichtbar wird: Von einem am Rand liegenden Defekt gehen Defektlinien aus, an denen sich die azimuthale Orientierung (Richtung der Neigung) ändert (Balken=100 $\mu$ m).

Behutsame Kompression und anschließende Expansion zerstört die ursprüngliche innere Struktur, die Domänen selbst konnten erhalten bleiben [Hönig, 1994].

### **3. Charakterisierung der Modell-Monofilme**

In diesem Kapitel sollen die Modell-Monofilme vorgestellt werden, die zur Abscheidung von Calciumcarbonatkristallen verwendet wurden.

Zur Charakterisierung dieser Zwei-Komponenten-Systeme eignet sich eine kombinierte Darstellung von Oberflächenpotential/Fläche-Isothermen ( $\Delta V/A$ -Isothermen) und Schub/Fläche-Isothermen ( $\pi/A$ -Isothermen). Eine Auftragung der Fläche  $A$  und des Oberflächenpotentials  $\Delta V$  bei konstantem Schub gegen den Molenbruch der inerten Komponente Methylstearat (SME), ermöglicht Aussagen über die Mischbarkeit und den Trend des Potentialverlaufs der Systeme.

#### **3.1 Monocarbonsäure (Stearinsäure)**

Das System Stearinsäure (C18)/Methylstearat (SME) wurde auf unterschiedlichen Subphasen untersucht: Auf Wasser bei Zimmertemperatur und auf 2 mmolarer  $\text{CaCO}_3$ -Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Abbildung 8 zeigt einen für langkettige Fettsäuren charakteristischen Isothermenverlauf mit unterschiedlichen Phasen und Phasenübergängen mit abnehmender Fläche auf Wasser.

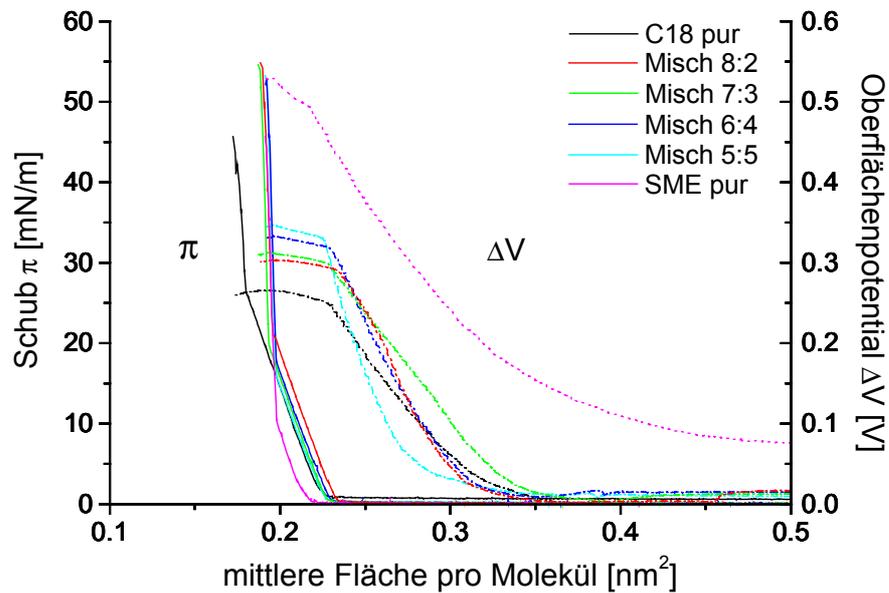


Abbildung 8: Modellsystem C18/SME auf Wasser bei 20°C.

Die  $\pi/A$ -Isothermen weisen für  $\pi \geq 20$  mN/m eine konstante Packungsdichte auf, die der der Alkylketten entspricht. Die wahrscheinliche geometrische Form eines gestreckten Stearinsäure-Moleküls an der Wasser/Luft-Grenzfläche ist zylindrisch, mit einer Länge von ca. 2,5 nm und einem Querschnitt von  $0,19 \text{ nm}^2$  [Petty, 1996].

Das Oberflächenpotentiale zeigt für C18 den geringsten und für SME den höchsten Wert. Der Werte für die Zwei-Komponenten-Filme steigen mit zunehmenden Anteil an SME an.

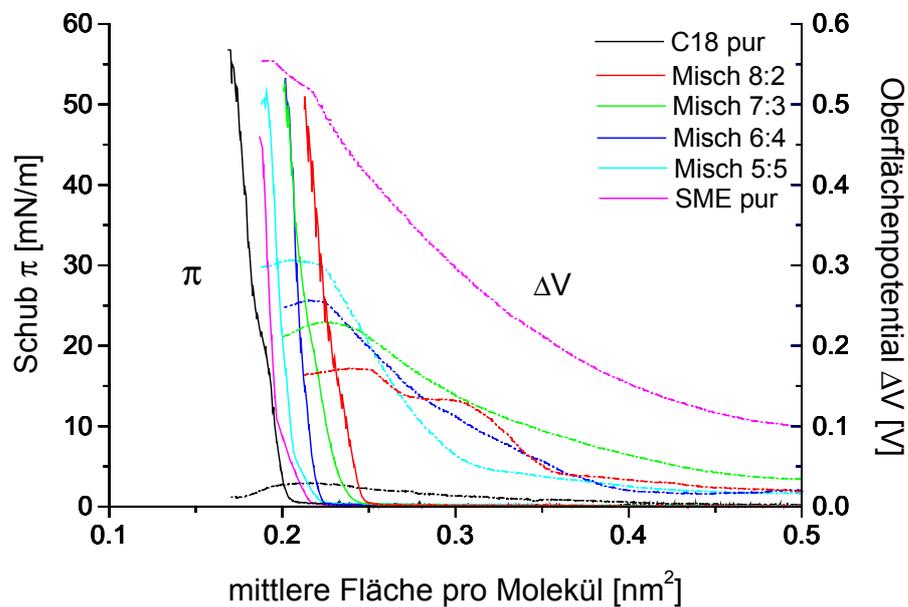


Abbildung 9: Modellsystem C18/SME auf 2 mmol  $\text{CaCO}_3$ -Lösung bei  $20^\circ\text{C}$ .

Im Vergleich dazu zeigen die Isothermen auf 2 mmol  $\text{CaCO}_3$ -Lösung bei  $20^\circ\text{C}$  (Abbildung 9), abgesehen von der Isothermen des Methylstearats, einen anderen Verlauf. Die Zwei-Komponenten-Filme besitzen mit zunehmendem C18-Anteil einen leicht ansteigenden Flächenbedarf. Die Form der Isothermen des Zwei-Komponenten-Films 8:2 deutet auf Instabilität des Films hin.

Besonders auffallend ist der Verlauf der  $\Delta V/A$ -Isothermen im Fall der Stearinsäure, die einen konstanten Potentialverlauf mit abnehmender Fläche aufweist. Dies könnte aus den starken Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe des Monofilms und den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen der Subphase resultieren.

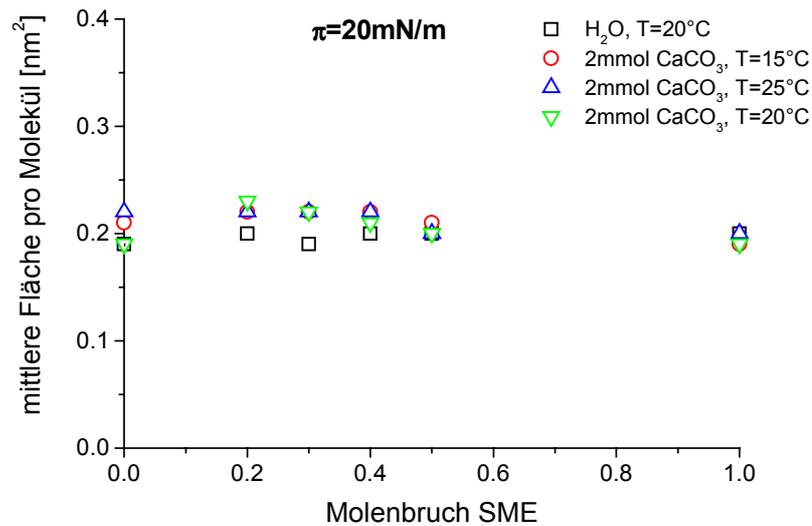


Abbildung 10: Auftragung Fläche  $A$  gegen den Molenbruch der inerten Komponente mit unterschiedlichen Subphasen, bei unterschiedlichen Temperaturen und konstantem Schub.

Wie aus Abbildung 10 deutlich wird, zeigt der Flächenbedarf der Zwei-Komponenten-Filme bei  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  mit unterschiedlichen Temperaturen auf der 2 mmol CaCO<sub>3</sub>-Subphase keinen deutlichen Unterschied. Daher wurde auf die Abbildung der Isothermen für 15°C und 25°C verzichtet.

Anhand der Abbildung 10 kann keine eindeutige Aussage zur Mischbarkeit des Systems machen werden.

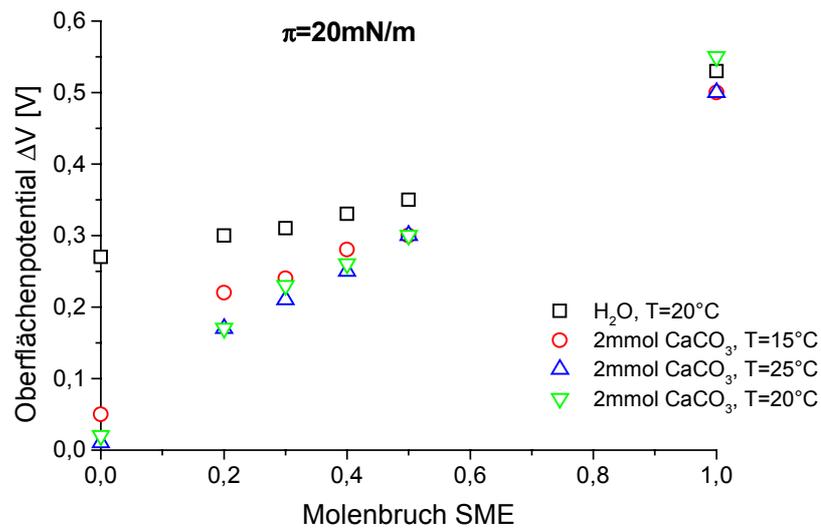


Abbildung 11: Auftragungen der Fläche  $A$  gegen den Molenbruch der inerten Komponente bei konstantem Schub.

Das Oberflächenpotential auf Wasser ist für C18 aufgrund der Carboxylgruppe am geringsten, während SME den höchsten Wert erreicht, da in diesem Fall die Kopfgruppe (Ester) neutral ist. Die Mischfilme ordnen sich, entsprechend dem Anteil SME zwischen beiden Potentialkurven an. Im Falle der CaCO<sub>3</sub>-Subphase ist für 15, 20 und 25°C ein ähnlicher Trend zu erkennen (Abbildung 11), der lediglich bei verschiedenen Temperaturen der CaCO<sub>3</sub>-Subphase variiert.

Der Potentialwert wird ermittelt, indem aus der  $\pi/A$ -Isotherme die Fläche für einen Schub von 20 mN/m bestimmt wird. Für diesen Flächenwert wird dann das entsprechende Oberflächenpotential zugeordnet.

### 3.2 Dicarbonsäure (Oktadecylbernsteinsäure)

Das System Oktadecylbernsteinsäure (OSS)/Methylstearat (SME) wurde auf unterschiedlichen Subphasen untersucht: Auf Wasser bei Zimmertemperatur und auf 4 mmolarer  $\text{CaCO}_3$ -Lösung bei unterschiedlichen Temperaturen.

Im Vergleich zur Monocarbonsäure C18 (Abbildung 8) zeigen die Zwei-Komponenten-Filme auf Wasser (Abbildung 12) ein differenziertes Bild in  $\pi/A$ -Isotherme sowie  $\Delta V/A$ -Isotherme.

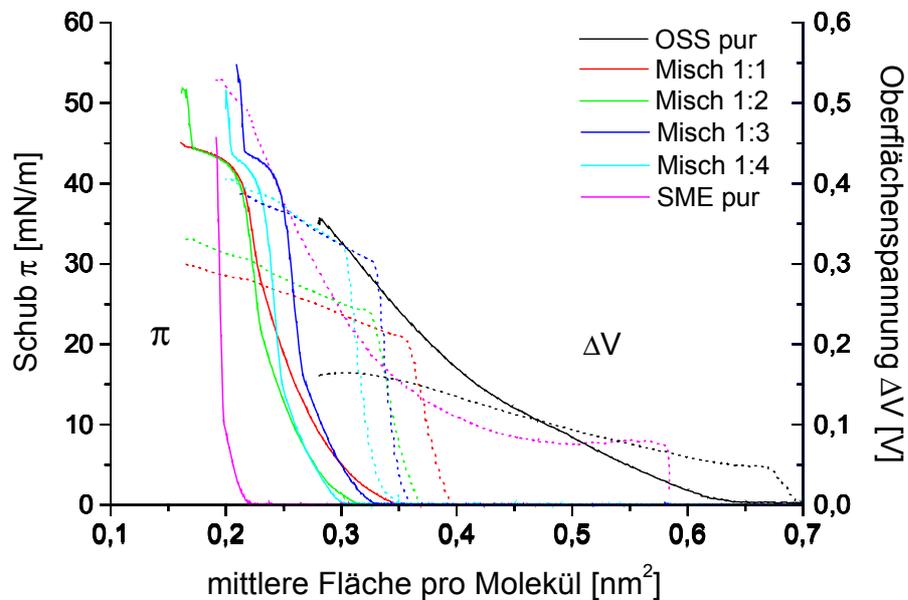


Abbildung 12: Modellsystem OSS/SME auf Wasser bei 20°C.

Durch die Existenz zweier chemisch verknüpfter Carboxylgruppen wird die Packung der OSS-Moleküle im Monofilm nicht mehr durch die Dimension der Alkylkette, sondern durch die Kopfgruppe und deren Wechselwirkungen bestimmt.

Bei reiner OSS beginnt der Schub bei einer Fläche von  $A = 0,64 \text{ nm}^2$  mit abnehmender Fläche anzusteigen. Die Isotherme zeigt kein Anzeichen eines Phasenübergangs. Der

Monofilm verhält sich daher wie eine zweidimensionale Flüssigkeit. Dies beruht auf der im Verhältnis zur Kohlenwasserstoff-Kette ausgedehnten Kopfgruppe, die eine langreichweitige Ordnung der Kohlenwasserstoff-Ketten verhindert.

Ein weiterer ausgeprägter Unterschied gegenüber C18 ist im Oberflächenpotential zu erkennen, das mit 0,19 mV gegenüber C18 mit 0,26 mV geringer ist. Dies beruht darauf, daß im Fall von OSS auf 2 COOH-Gruppen mit negativem Beitrag zum Grenzflächenpotential nur eine CH<sub>3</sub>-Gruppe mit positivem Beitrag kommt [Vogel & Möbius, 1988].

Die Isothermen zeigen einen Übergang in die flüssig-kristalline Phase und ab  $r > 1$  oberhalb von 40 mN/m in die feste Phase.

Auf einer 4 mmolaren CaCO<sub>3</sub>-Subphase zeigen die Monofilme ein deutlich anderes Verhalten im Vergleich zu Wasser (Abbildung 13).

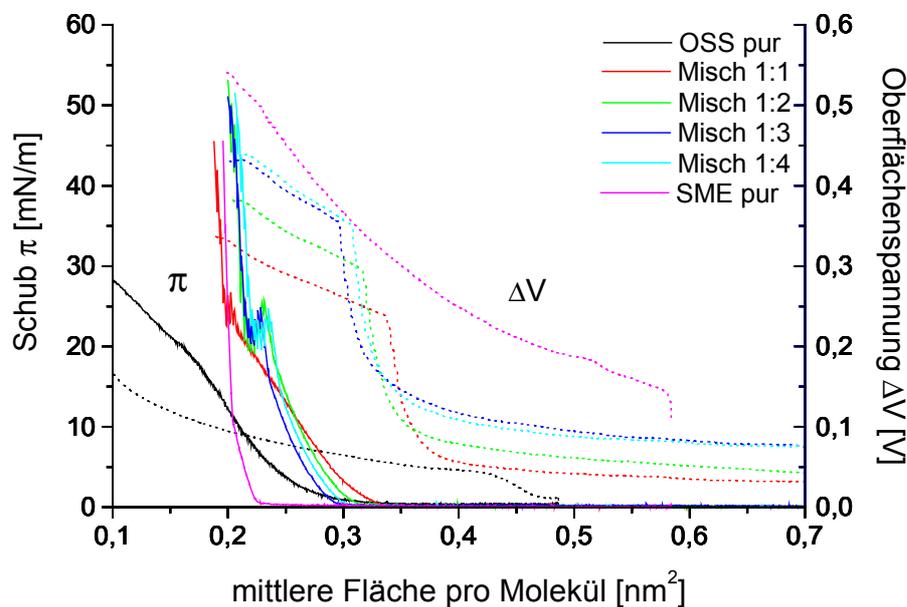


Abbildung 13: Modellsystem OSS/SME auf 4 mmol CaCO<sub>3</sub>-Lösung bei 20°C.

Alle  $\pi/A$ -Isothermen zeigen einen geringeren Flächenbedarf als auf Wasser, mit Ausnahme von reinem SME. Dabei ist der Flächenbedarf für OSS zu Beginn des Anstiegs der Isotherme im Vergleich zu Wasser um die Hälfte ( $0,32 \text{ nm}^2$ ) reduziert und unterschreitet mit abnehmender Fläche den Flächenbedarf von SME.

Daraus ist zu schließen, daß der OSS-Monofilm auf der  $\text{CaCO}_3$ -Subphase instabil ist, da schon aus sterischen Gründen der Platzbedarf der Carboxylgruppen einer Dicarbonsäure den einer Alkyl-Gruppe nicht unterschreiten kann. Vermutlich ist der Dissoziationsgrad durch Salzbildung gegenüber Wasser im starken Maße erhöht, was zu einer Erhöhung der Löslichkeit und damit zum Abtauchen der Moleküle in die Subphase führt.

Dem gegenüber sind die Zwei-Komponenten-Filme auf der  $\text{CaCO}_3$ -Subphase stabil, was mit dem „stützenden“ Anteil der Alkyl-Ketten von SME erklärt werden kann.

Alle Misch-Monofilme weisen oberhalb eines Schubs von  $20 \text{ mN/m}$  einen starken Knick in der Isotherme auf. Der Schub fällt in einem geringen Flächenbereich erst ab und steigt anschließend wieder steil an. Der Mischfilm geht dabei in eine feste Phase über. Dabei haben SME und der Misch-Monofilm 1:1 eine nahezu identische Fläche pro Molekül. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine sterische Umorientierung der Kopfgruppen der OSS sein.

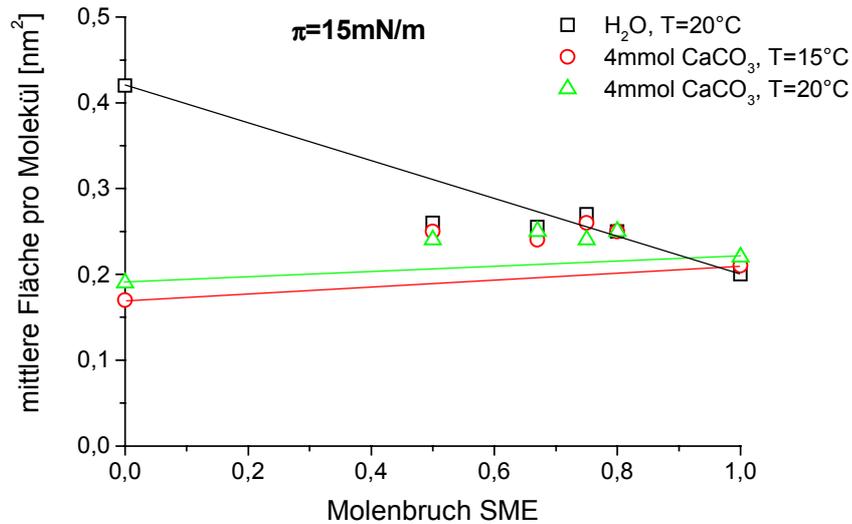


Abbildung 14: Auftragung Fläche  $A$  gegen den Molenbruch der inerten Komponente mit unterschiedlichen Subphasen, bei unterschiedlichen Temperaturen und konstantem Schub.

Da die  $\pi/A$ -Isothermen und  $\Delta V/A$ -Isothermen bei 15°C nahezu identisches Verhalten mit denen bei 20°C zeigen, wurde auf deren Darstellung verzichtet.

Aus der Abbildung 14 wird deutlich, daß dieses System kein ideales Verhalten in Bezug auf Mischbarkeit zeigt.

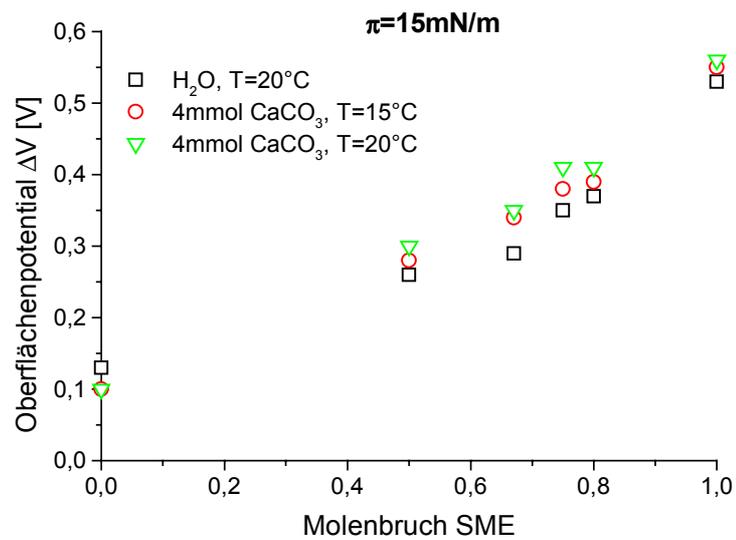


Abbildung 15: Auftragungen der Fläche  $A$  gegen den Molenbruch der inerten Komponente bei konstantem Schub.

Ein Vergleich der Oberflächenpotentiale auf beiden Subphasen zeigt analog zum System C18/SME einen deutlich geringeres Oberflächenpotential für OSS gegenüber SME (Abbildung 15).

Es ist auch kein so ausgeprägter Unterschied zwischen den Subphasen zu erkennen, wie dies bei C18/SME der Fall ist.

### 3.3 Zusammenfassung: Vergleich beider Modell-Systeme

Die Unterschiede beider Modellsysteme können wie folgt zusammengefaßt werden:

- Beide Carbonsäuren zeigen auf der  $\text{CaCO}_3$ -Subphase deutliche Unterschiede in den  $\pi/A$ -Isothermen aufgrund ihrer unterschiedlichen Stabilität. Während C18 und das entsprechende Zwei-Komponenten-System (ausgenommen Mischfilm 8:2) sich durch Stabilität auszeichnen, scheint das Zwei-Komponenten-System von OSS nur durch den stark „stützenden“ Anteil an SME auf dieser Subphase stabil zu sein.
- Das Oberflächenpotential von C18 auf  $\text{CaCO}_3$ -Subphase ist gleich Null, was auf starke Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen der Subphase und den Kopfgruppen des Monofilms hinweist.

## 4. Kristallkeimbildung und -wachstum an Modell-Monofilmen

### 4.1 Induzierte Kristallkeimbildung

In einem Stoffsystem läuft bei bekanntem Druck und Temperatur ein Vorgang nur dann spontan ab, wenn dadurch die freie Enthalpie  $G$  des Systems abnimmt. Die Bildung eines Keims ist mit der Änderung der freien Enthalpie verbunden, die sich aus mehreren Beiträgen zusammensetzt:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{Oberfläche}} + \Delta G_{\text{Volumen}} \quad (4.1)$$

wobei  $\Delta G_{\text{Volumen}}$  den Volumenbeitrag des Kristallisationskeims, eine negative Größe, darstellt, während  $\Delta G_{\text{Oberfläche}}$  der Phasengrenze flüssig/fest zugeordnet wird.

Für dreidimensionale Keime mit dem Radius  $r_K$  wird die freie Enthalpie wie folgt beschrieben:

$$\Delta G_K = 4\pi r_K^2 \sigma - \left( \frac{4\pi r_K^3}{3V_m} \right), \quad (4.2)$$

wobei  $\sigma$  als spezifische freie Grenzflächenenergie,  $\Delta G_V$  als die Änderung der freien Enthalpie der beiden Phasen und  $V_m$  als Molvolumen der Kristallphase definiert ist.

Mit Hilfe einer Auftragung von  $\Delta G_K$  als Funktion des Keimradius  $r_K$  läßt sich der kritische Keimbildungsradius  $r_K^*$  ermitteln. Erst wenn ein Keim unter Aufwendung von Keimbildungsarbeit  $\Delta G_K^*$  diese kritische Größe erreicht hat, wird durch sein weiteres Wachstum die freie Enthalpie des Systems wieder verringert. Dadurch wird der Keim stabil und wächst weiter, während unterhalb dieser kritischen Größe die Keime instabil sind.

Eine weitere, für die Kristallisation aus übersättigten Lösungen wichtige Größe ist die Keimbildungsrate bzw. Keimbildungsgeschwindigkeit  $J_K$ , die Anzahl der je Zeit- und Volumeneinheit gebildeten Keime:

$$J_K = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_K}{kT}\right) \text{ mit } k \text{ als Boltzmann-Konstante.} \quad (4.3)$$

In Anwesenheit katalytischer Oberflächen, wie z. B. einem festen Substrat oder einem Monofilm wird die Keimbildung schon bei geringer Übersättigung induziert. Man spricht von einer heterogenen Kristallisation [Mann, 1983; Davey & Garside, 2000].

Die heterogene Keimbildungsrate ist gegenüber der homogenen aufgrund der geringeren Keimbildungsarbeit begünstigt. Hier ist die Oberflächenenergie des Keims durch seine relativ kleinere spezifische Grenzflächenenergie zum Monofilm geringer. Als Folge davon verringern sich ebenso der kritische Keimradius  $r_K^*$  und die Keimbildungsarbeit  $\Delta G_K^*$ .

Heterogene Keimbildung anhand von Mischfilmen zu untersuchen, ermöglicht eine Anordnung der aktiven Zentren von Außen zu steuern.

## 4.2 Kristallwachstum

Neben Prozessen wie Phasenübergängen an Monofilmen, kann auch das Wachstum von Domänen und Adsorption aus der Subphase an der Grenzfläche Wasser/Luft sichtbar gemacht werden. Somit kann auch die Keimbildung und das Wachstum von Calciumcarbonat an der Grenzfläche untersucht werden. Dabei treten aufgrund von Unterschieden in Brechungsindex und Dicke der verschiedenen Phasen (Kristallit und Monofilm) Domänen mit unterschiedlicher Helligkeit auf. Damit wird auch eine Unterscheidung zwischen lateralem Wachstum und Wachstum in die Subphase (dreidimensional) ermöglicht.

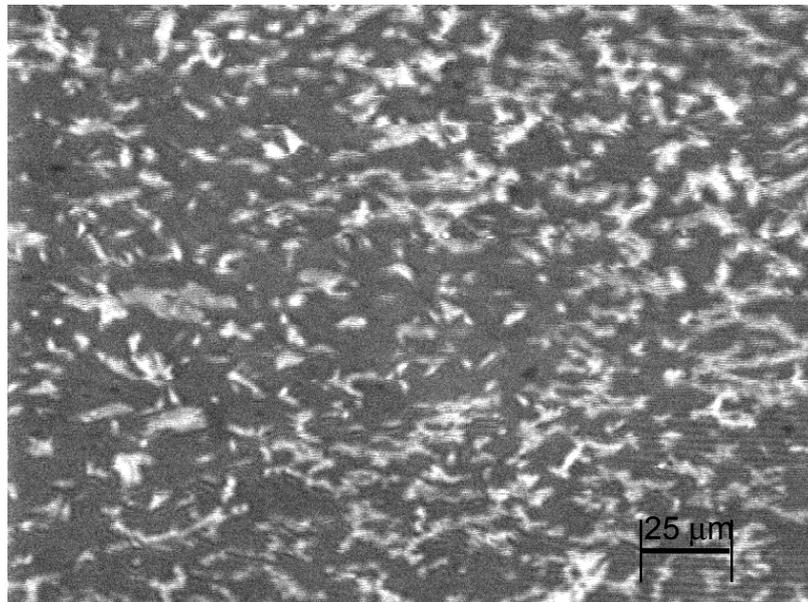


Abbildung 16: BAM-Aufnahme eines OSS/SME=1:1-Monofilms auf 4 mmolarer  $\text{CaCO}_3$ -Subphase bei  $20^\circ\text{C}$ , 23 Minuten nach Beginn der Kompression des Monofilms,  $A=0,21 \text{ nm}^2$ ,  $\pi=15 \text{ mN/m}$ .

Zum Beispiel zeigt Abbildung 16 vier verschiedene Bereiche unterschiedlicher Helligkeit. Der schwarze Bereich deutet auf den Monofilm in flüssig-expandierter Phase hin. Der dunkelgraue Bereich wird dem Monofilm und der weiße Bereich den  $\text{CaCO}_3$ -Kristalliten zugeordnet, während der hellgraue Bereich vermutlich das laterale

Wachstum der neu gebildeten Kristallphase (zweidimensionale Keimkristalle) zeigt.

Es wurden von beiden Modellsystemen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bei verschiedenen Temperaturen jeweils in einer Zeitspanne von einer Stunde Serien von BAM-Aufnahmen gemacht.

Die Bildauswertung erfolgte unter Verwendung des Computerprogramms „Image J“, das von der Research Services Branch, USA, zur Verfügung gestellt wurde. Dazu wurde ein Helligkeits-Schwellenwert festgelegt, der es ermöglicht, nur den Flächenbruch der sich bildenden Kristallite zu betrachten, die diesen Schwellenwert überschritten haben. In Anlehnung an die Arbeit von Schubert und Mersmann [1996] wurde eine Normalverteilung (Gauss-Funktion) gewählt, die die Häufigkeit der Kristallgröße in Abhängigkeit von der Helligkeit (als Maß der Filmdicke) darstellt (Abbildung 17, oben).

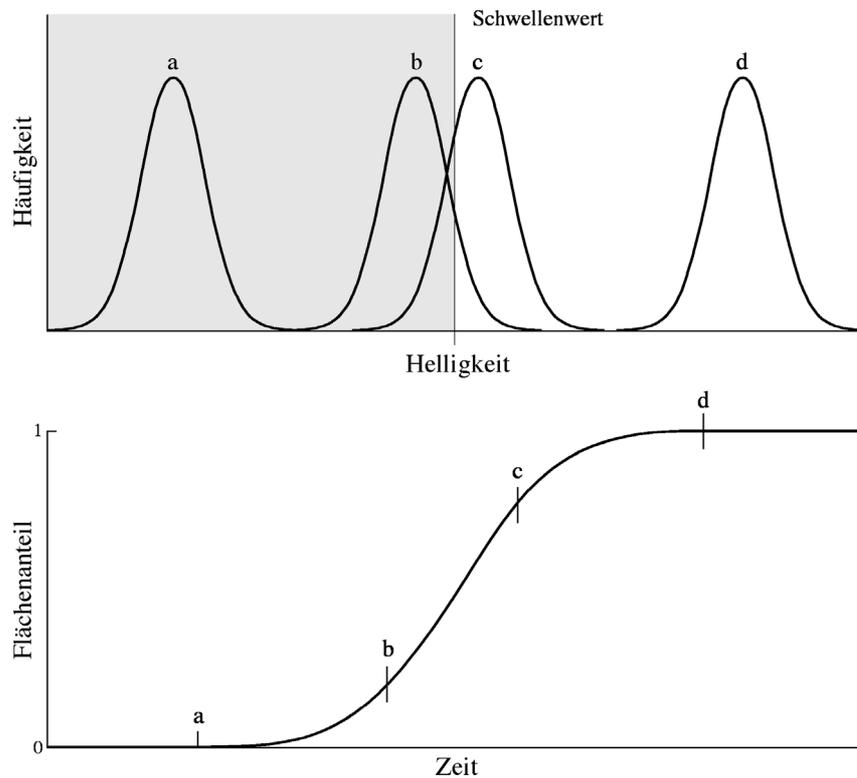


Abbildung 17: (oben) Häufigkeit der Kristallgröße in Abhängigkeit von der Helligkeit und (unten) Flächenbruch in Abhängigkeit von der Zeit.

In (a) ist eine Situation dargestellt, die unterhalb des Schwellenwerts liegt und in der noch keine gebildeten Kristallite im BAM-Bild zu erkennen sind. In (b) überschreitet ein kleiner Anteil von Kristalliten den Schwellenwert, während in (c) bereits ein großer Teil der Kristallite zu sehen ist. In (d) haben alle Kristallite den Schwellenwert überschritten.

Zur Charakterisierung der Kristallkeimbildung bzw. des -wachstums an den unterschiedlichen Modellsystemen wurde nach diesem Modell die Zeitabhängigkeit des Flächenbruchs der Kristallite bestimmt, die den Schwellenwert der Helligkeit überschreiten haben (Abbildung 17, unten) und an die experimentellen Daten angepaßt.

Dafür stehen zunächst drei Parameter zur Verfügung, die in die Häufigkeitsverteilung eingehen:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.4)$$

Anpaßbare Parameter sind die Amplitude ( $A$ ), die Halbwertsbreite ( $2\sigma$ ) und die Zeitverschiebung ( $t_0$ ) des Verschiebungsmaximums. Der Flächenbruch der Kristalle, die den Schwellenwert der Helligkeit nach der Zeit  $t$  überschritten haben, ist

$$f_{Krist.} = \frac{A}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{(t-t_0)}{\sigma\sqrt{2}} \right) \right). \quad (4.5)$$

### 4.3 Kristallkeimbildung und -wachstums am Modellsystem C18/SME

Eine Auftragung von Flächenbruch (Quadrate: experimentelle Daten, durchgezogene Linie: angepaßte Abhängigkeit) gegen die Zeit ergibt für dieses System folgendes Bild:

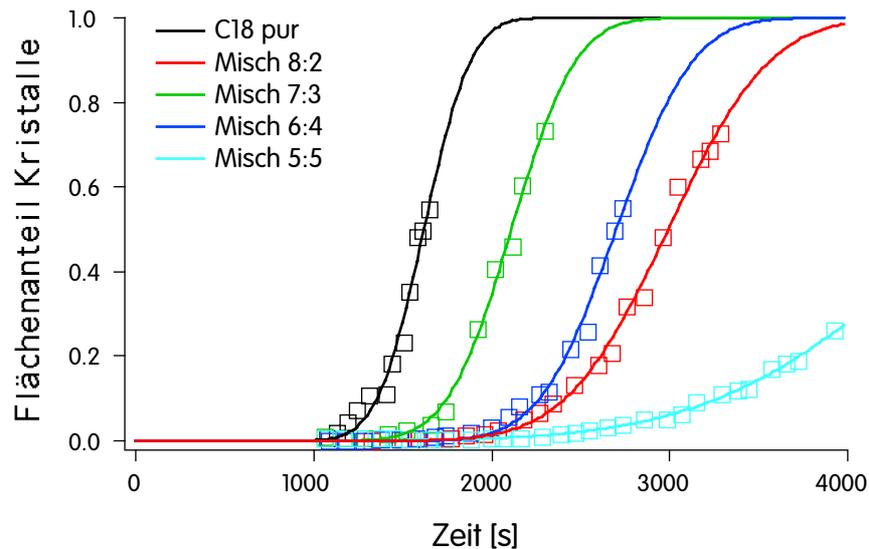


Abbildung 18: Flächenbruch der Zwei-Komponenten-Filme von C18/SME bei 20°C auf einer 2 mmolaren  $\text{CaCO}_3$ -Subphase bei konstantem Schub  $\pi=20$  mN/m.

Die experimentellen Werte lassen einen eindeutigen Trend erkennen, nach dem der Anstieg der Kurven mit zunehmendem SME-Anteil zeitlich verzögert einsetzt. Nur die Kurve des Zwei-Komponenten-Films C18/SME = 8:2 reiht sich nicht in diese Abfolge ein. Für den Zwei-Komponenten-Film 5:5 stieg der Flächenanteil im Beobachtungszeitraum nur geringfügig an.

Die Verzögerungszeitspanne bis zu 1070 Sekunden ist die Zeit, die das Meßsystem benötigt, um einen konstanten Schub von 20 mN/m zu erreichen. Bei keinem der Monofilme wurden im Beobachtungszeitraum mehr als 80% der Fläche mit Kristalliten bedeckt. Wegen der nicht hinreichenden Filmstabilität konnten die Experimente nicht solange durchgeführt werden, daß eine Sättigung erreicht wurde. Die durchgezogenen Linien wurden an die experimentellen Werte nach Gleichung (4.5) angepaßt, wobei die Amplitude für alle Kurven (least square fit)  $A = 1$  gesetzt wurde. Die daraus

resultierenden Parameter  $\sigma$  und  $t_0$  sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Mit diesen Parametern erhält man die in Abbildung 19 dargestellten Verteilungsfunktionen.

Die höchste Kristallisationsrate dieses Modellsystems wird von C18 erreicht. Mit Ausnahme des Zwei-Komponenten-Films 8:2 nimmt die Kristallisationsrate analog zum Trend aus Abbildung 18 mit zunehmendem SME-Anteil im Monofilm ab. Auch die zeitliche Verzögerung der Kristallisation ist gut zu erkennen.

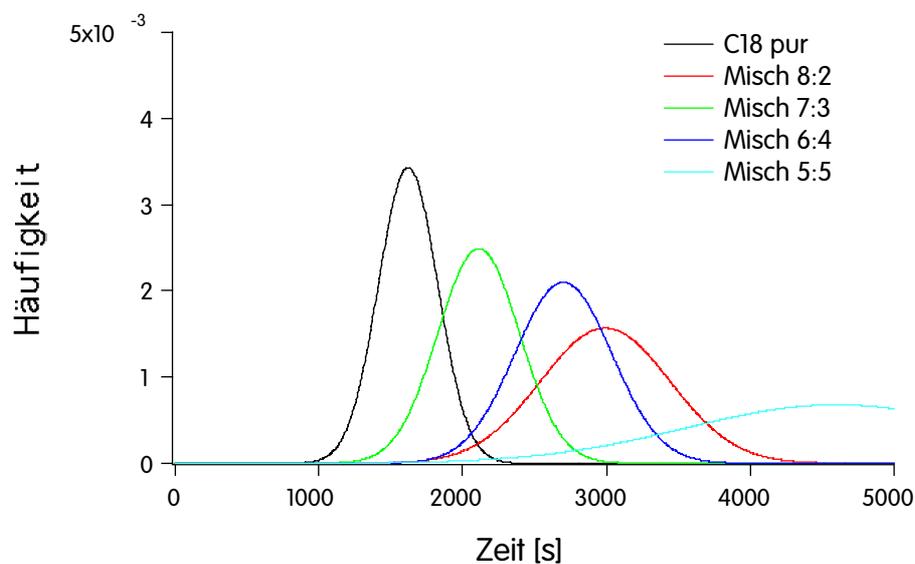


Abbildung 19: Auftragung der Häufigkeit, mit der Domänen den Schwellenwert der Helligkeit überschreiten gegen die Zeit.

Tabelle 1: Fit-Parameter zu Abbildung 19.

Mischung	Anteil C18	Amplitude $A$	$\sigma$	Zeitwert $t_0$	$\chi^2$
C18	1	1	206	1620	0.0119
8:2	0.8	1	451	2991	0.00757
7:3	0.7	1	284	2111	0.00535
6:4	0.6	1	337	2700	0.00602
5:5	0.5	1	1039	4600	0.00774

Um eine differenziertere Aussage zum Kristallisationsverhalten dieses Modellsystems machen zu können, wurde eine kombinierte Auftragung von Halbwertsbreite  $\sigma$  gegen den Molenbruch SME und Offsetzeit  $t_0$  gegen den Molenbruch SME gewählt (Abbildung 20).

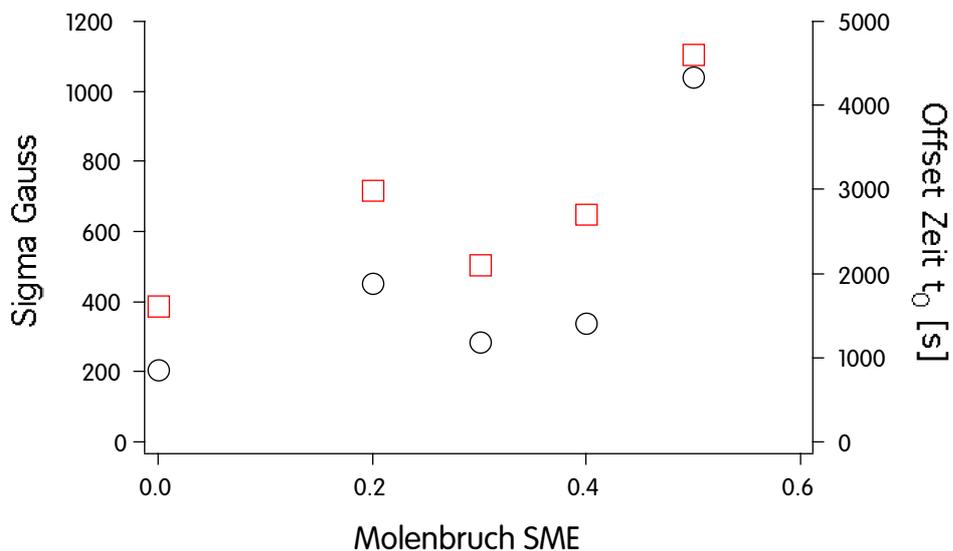


Abbildung 20: Kombination der Auftragungen von Halbwertsbreite (schwarze Kreise) und der Offsetzeit (rote Quadrate) gegen den Molenbruch SME.

Hier zeigt der Zwei-Komponenten-Film C18/SME = 8:2 ein deutlich aus der Reihe fallendes Verhalten sowohl in der Offsetzeit als auch in der Halbwertsbreite, was auf ein anderes Kristallisationsverhalten hindeutet.

Eine Ursache könnte in der Zusammensetzung des Zwei-Komponenten-Films liegen, die durch eine ungünstige Geometrie zu einer Verzögerung der Kristallisation führt.

Die Zeit vom Ende der Kompression ( $t_{komp}$ ) bis zum Durchgang des Verteilungsmaximum durch den Schwellenwert der Helligkeit ( $t_0$ ), also  $t_{max} = t - t_{komp}$ , kennzeichnet die Geschwindigkeit  $v_{max} = 1/t_{max}$  der Kristallisation.

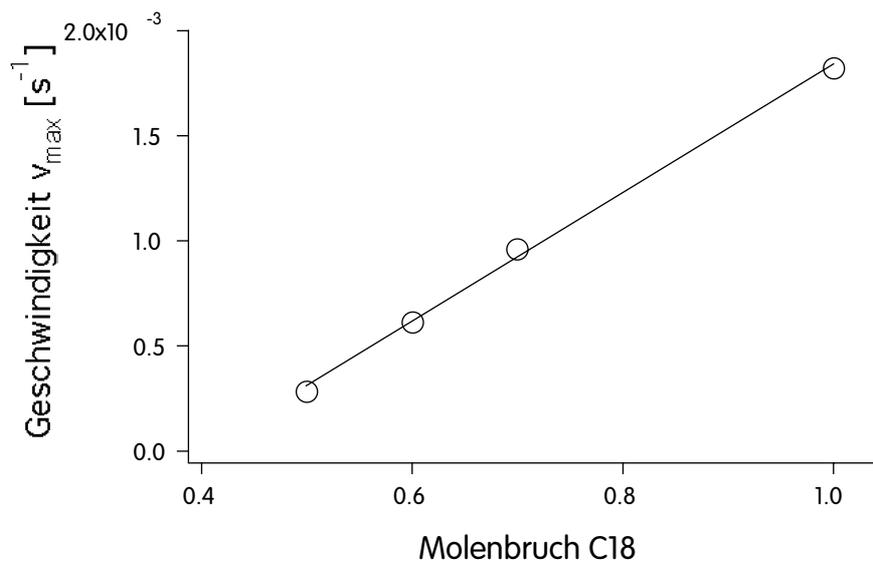


Abbildung 21: Auftragung der Kristallisationsgeschwindigkeit gegen den Molenbruch von C18.

In Abbildung 21 sind die Werte von  $v_{max}$  (mit Ausnahme des Wertes für C18/SME = 8:2) gegen den Molenbruch von C18 aufgetragen. Man erkennt einen linearen Zusammenhang, der auf eine homogene Verteilung von C18 und SME im Zwei-Komponenten-Film hindeutet.

Die Temperaturabhängigkeit dieses Modellsystems wird beispielhaft am Zwei-Komponenten-Film 7:3 erläutert:

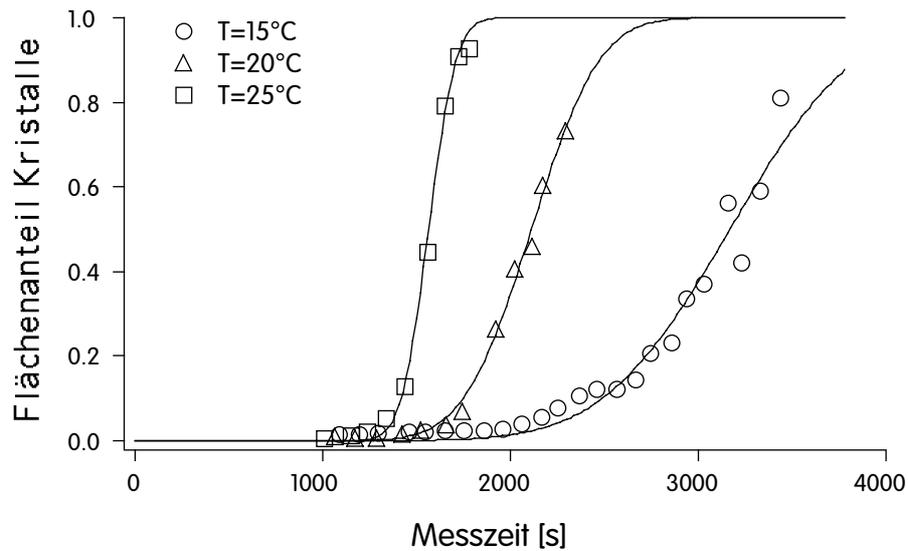


Abbildung 22: Auftragung des Flächenanteils der Kristalle des Zwei-Komponenten-Films 7:3 gegen die Zeit für drei Temperaturen.

Die experimentellen Werte (Quadrate, Dreiecke und Kreise) des Flächenanteil Kristalle, sowie die angepasste Kurve (durchgezogene Linie) gegen die Zeit aufgetragen, zeigt Abbildung 22. Bei der Anpassung wurde wie zuvor die Amplitude  $A = 1$  gesetzt.

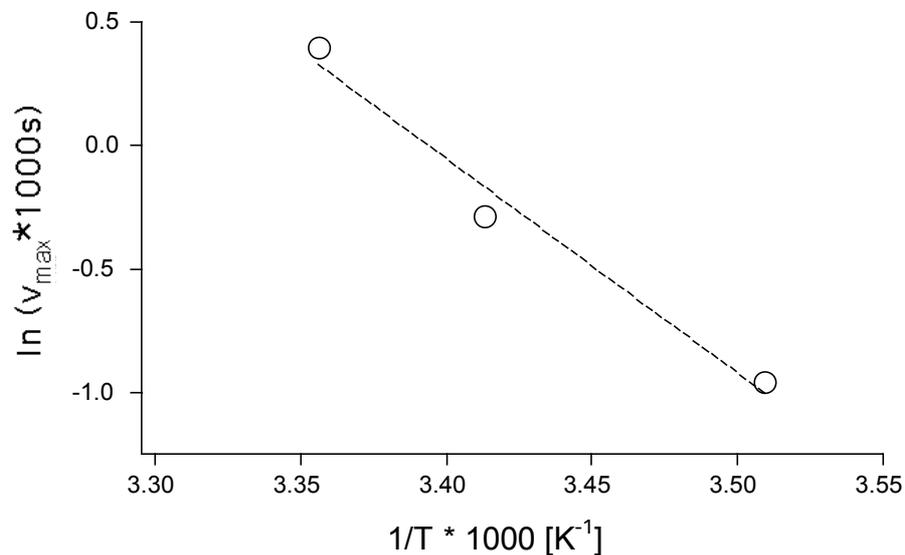


Abbildung 23: Arrhenius-Auftragung für den Zwei-Komponenten-Film 7:3.

Abbildung 23 zeigt die Abhängigkeit der Geschwindigkeit  $v_{\max}$  von der Temperatur  $T$  in einer Auftragung  $1/T$ .

Wie zu erwarten ist, wird die Kristallisation mit abnehmender Temperatur verzögert. Bei 15°C wurde innerhalb der Meßzeit von mehr als einer Stunde lediglich eine Bedeckung von etwa 25% erreicht.

Mit Hilfe der Arrhenius-Auftragung (Abbildung 23) läßt sich die Aktivierungsenergie für diesen Zwei-Komponenten-Film bestimmen.

Die dazu notwendigen Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Parameter für die Arrhenius-Auftragung.

$T$ [°C]	$T$ [K]	$t_{max}$	$\sigma$	$t_{komp}$ [s]	$t_0$ [s]
15	288	2613	329.98	1085	3168.4
20	293	1332	283.9	1064	2112
25	298	672	115.82	1009	1564.8

Für die Aktivierungsenergie ergibt sich:

$$E_A = -R \cdot \frac{dv_{max}}{d\frac{1}{T}} \approx 72 \text{ J/mol} \quad (4.6)$$

#### 4.4 Kristallkeimbildung und -wachstums am Modellsystem OSS/SME

Eine Auftragung von Flächenbruch Kristallite gegen die Zeit ergibt für dieses System im Vergleich zum Modellsystem C18/SME ein völlig anderes Bild (Abbildung 24).

Die Kreise zeigen die experimentellen Werte und die durchgezogenen Linien die angepaßten Kurven nach der Gleichung 4.5.

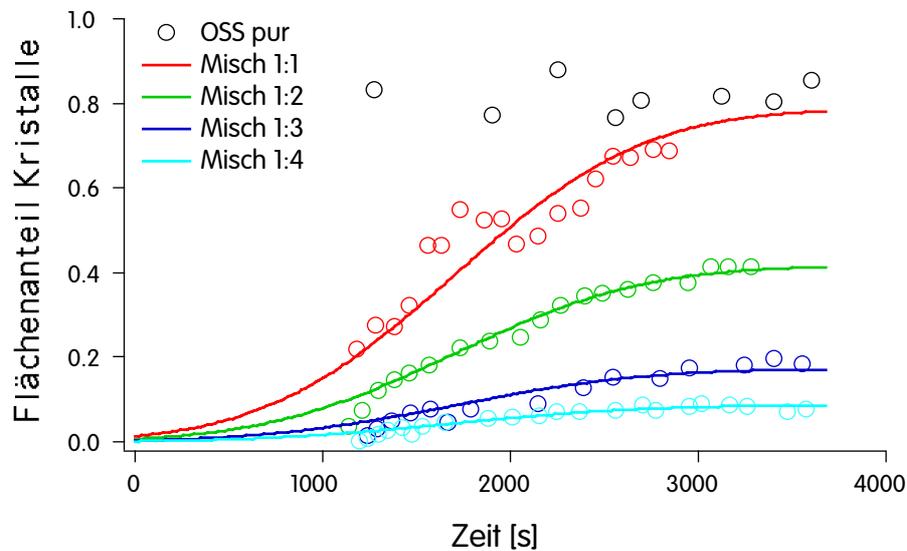


Abbildung 24: Flächenbruch der Zwei-Komponenten-Filme von OSS/SME bei 20°C auf einer 4 mmolaren CaCO<sub>3</sub>-Subphase bei konstantem Schub  $\pi=15$  mN/m.

Während in Abbildung 18 ein steiler Anstieg der Flächenanteile mit der Zeit zu erkennen ist, ist der Anstieg beim Modellsystem OSS/SME nur sehr gering und ein deutlich sichtbarer Anteil Kristallite existiert bereits nach dem Ende der Kompression für  $r = 1$  (rot) und  $r = 2$  (grün). Ein weiterer auffälliger Unterschied ist die Sättigung, d.h. das Erreichen eines definierten Grenzwerts des Flächenanteils. Dies wurde im Falle des Modellsystem C18/SME nicht beobachtet. Damit sind beide Systeme durch ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten geprägt.

Die dazu gehörige Verteilungsfunktionen (Abbildung 25) zeigen, daß die Kristallisation

bereits zu Beginn der Kompression einsetzt. Es liegen also unmittelbar nach dem Spreiten Kristallisationszentren vor. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums ist unabhängig vom Molenbruch SME. Die Beobachtungen legen den Schluß nahe, daß sich der Zwei-Komponenten-Film aus zwei Phasen zusammensetzt. Die bezüglich der Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$  aktiven Phase kann jedoch nicht nur aus OSS bestehen, da der Monofilm aus OSS instabil ist.

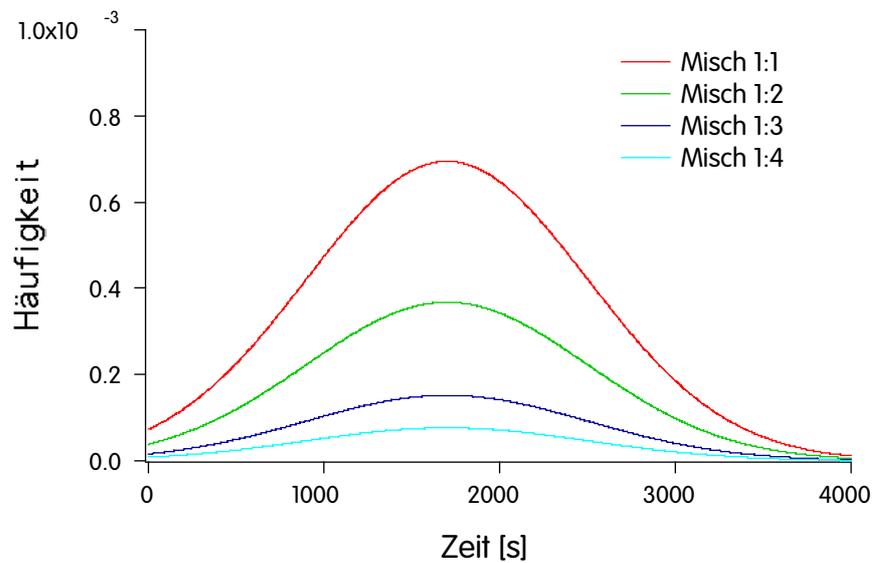


Abbildung 25: Auftragung der Häufigkeit, mit der Domänen den Schwellenwert der Helligkeit überschreiten gegen die Zeit.

Die vier experimentellen Datensätze wurden nach der Gleichung 4.5 durch Anpassung nur eines einzigen Parameters, der Amplitude  $A$ , angenähert. Die Parameter  $\sigma = 800$  s und  $t_0 = 1700$  s wurden konstant gehalten.

Tabelle 3: Fit-Parameter zur Abbildung 25.

Mischung	Amplitude $A$	$\chi^2$
1:1	0.78636	0.07604
1:2	0.41553	0.00733
1:3	0.17235	0.00570
1:4	0.08666	0.00138

Die stabilisierende Wirkung der Zwei-Komponenten-Filme ist auf den SME-Anteil zurückzuführen, da OSS selbst auf der Subphase nicht stabil ist. Es handelt sich immer um die gleiche Kristallisationsoberfläche, nur mit unterschiedlichen SME-Anteilen, was einen Rückschluß auf das Vorliegen einer Entmischung des Systems zuläßt.

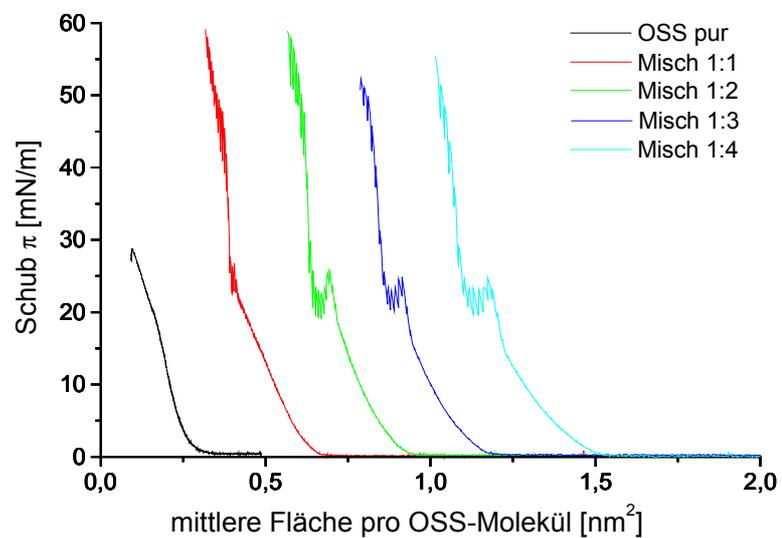


Abbildung 26:  $\pi/A$ -Isothermen für das Modellsystem OSS/SME in der Auftragung gegen die Fläche pro OSS.

Deutlicher geht dies aus der Auftragung der Fläche pro OSS gegen das molare Verhältnis von SME zu OSS hervor.

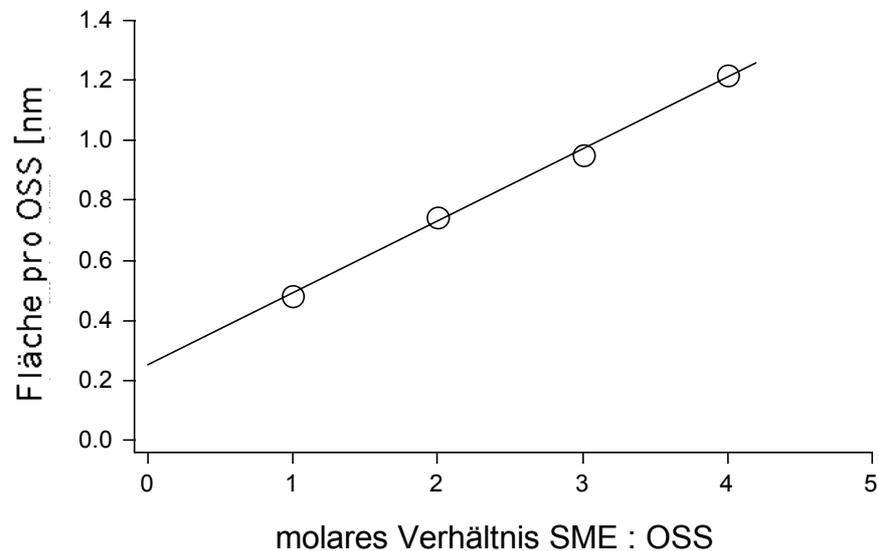


Abbildung 27: Auftragung der Fläche pro OSS gegen das molare Verhältnis von SME zu OSS.

Die Umrechnung der mittleren Fläche  $A_m$  in die mittlere Fläche pro OSS erfolgt nach

$$A_{m,OSS} = (r + 1) \cdot A_m, \quad (4.7)$$

wobei  $r$  das molare Verhältnis SME:OSS bezeichnet. In Abbildung 27 ist die Fläche pro OSS ( $A_{m,OSS}$ ) im Zwei-Komponenten-Film bei  $\pi = 15$  mN/m gegen das molare Verhältnis von SME zu OSS, ( $r$ ) aufgetragen. Die experimentellen Werte (Kreise) lassen sich sehr gut durch eine lineare Beziehung anpassen. Man erhält den Achsenabschnitt  $0.2455 \text{ nm}^2$  und die Steigung  $0.2417 \text{ nm}^2$ .

Da der pure Monofilm von OSS auf diesem Substrat nicht stabil ist, kann von einer Stabilisierung durch Bildung eines Assoziats mit SME ausgegangen werden. Im Fall eines Assoziats (COS) von 2 OSS-Molekülen zu 1 Molekül SME gilt für die mittlere Fläche pro OSS:

$$A_{m,OSS} = A_{COS} + (r - 0,5) \cdot A_{SME} \quad (4.8)$$

Hier ist  $A_{cos, OSS}$  die Fläche des Assoziats pro OSS. Daher ist die Fläche pro Assoziat:

$$A_{COS} = 2 \cdot A_{COS,OSS} \quad (4.9)$$

Aus dem Ergebnis der lineare Regression der Auftragung können die Werte für die Fläche von SME sowie der Fläche des Komplexes entnommen werden. Die Steigung ergibt  $A_{SME} = 0.2417 \text{ nm}^2$  und man erhält  $A_{cos} = 0.7327 \text{ nm}^2$ .

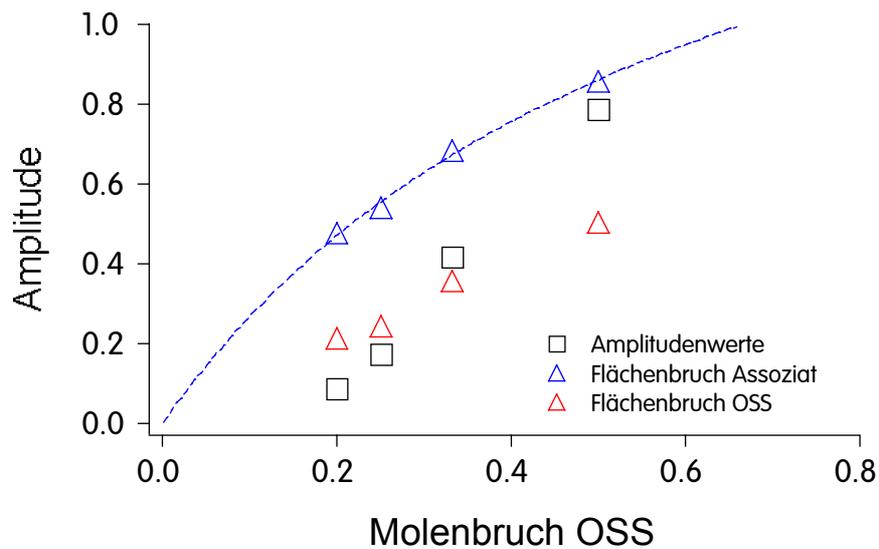


Abbildung 28: Kombination der Auftragung von Amplitude, Flächenbruch des Komplexes und Flächenbruch von OSS gegen den Molenbruch von OSS.

Anhand der Abbildung 28 kann man vermuten, daß die Amplitudenwerte der angepaßten Kurven durch den Flächenbruch des Assoziats  $f_{A,cos}$  im Zwei-Komponenten-Film beschrieben werden, nicht aber durch den Flächenbruch  $f_{A,oss}$  von OSS.

Die lineare Beziehung in Abbildung 27 kann alternativ durch den Ansatz

$$A_{m,oss} = A_{OSS} + rA_{SME} \quad (4.10)$$

beschrieben werden. Daraus erhält man mit dem Ergebnis der linearen Regression die Werte  $A_{OSS} = 0.2455 \text{ nm}^2$  und  $A_{SME} = 0.2417 \text{ nm}^2$ . Der Flächenbruch  $f_{A,oss}$  ist dann

$$f_{A,oss} = \frac{A_{OSS}}{A_{OSS} + r * A_{SME}} \quad (4.11)$$

während

$$f_{A,COS} = \frac{A_{COS}}{A_{COS} + (r - 0.5) A_{SME}} \quad (4.12)$$

ist.

Dieser Flächenbruch läßt sich als Funktion des Molenbruchs von OSS,  $f_{m,oss}$ , im Zwei-Komponenten-Film darstellen:

$$(f_{m,oss} = \frac{1}{(1+r)}). \quad (4.13)$$

Die gestrichelte blaue Linie stellt  $f_{A,OSS}$  als Funktion des Molenbruchs dar. Offensichtlich beschreibt der Flächenbruch von OSS nicht die ermittelten Amplitudenwerte. Die Abhängigkeit des Flächenbruchs des postulierten Assoziats vom Molenbruch erscheint aussichtsreicher, obwohl die Werte, insbesondere für kleine Werte des Molenbruchs OSS deutlich größer sind als die Amplitudenwerte.

Dafür gibt es eine plausible Erklärung:

In der inerten Matrix von SME befinden sich Domänen des Assoziats, deren Größe von der Differenz der Wechselwirkungen COS - COS und COS - SME abhängt. Sehr kleine Domänen fungieren als Zentren der Keimbildung. Um die Amplitudenwerte zu erhalten, muß daher der Flächenbruch COS um den Anteil dieser kleinen Domänen verringert werden. Eine Möglichkeit den Anteil aktiver Domänen zu bestimmen, bietet die Monte-Carlo-Rechnung.

### 4.5 Filmdicke initialer Kristallite

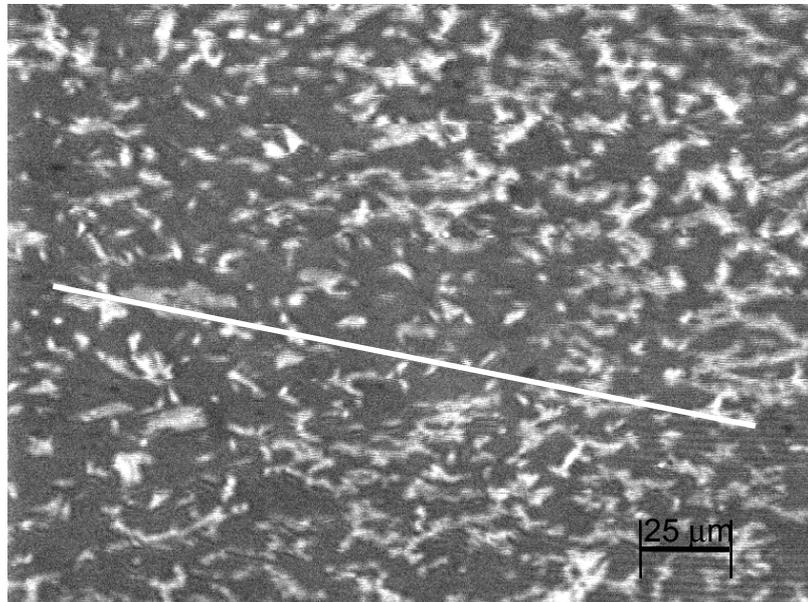


Abbildung 29: BAM-Aufnahme eines OSS/SME=1:1-Monofilms auf 4 mmolarer  $\text{CaCO}_3$ -Subphase bei  $20^\circ\text{C}$ , 23 Minuten nach Beginn der Kompression des Monofilms,  $A=0,21 \text{ nm}^2$ ,  $\pi=15 \text{ mN/m}$ .

In Abbildung 29 sind deutlich Domänen unterschiedlicher Helligkeit zu erkennen. Dies wird besonders deutlich in dem Helligkeitsprofil (Abbildung 30), das entlang der weißen Linie aus Abbildung 29 durch Bildauswertung erhalten wurde.

Die Helligkeit variiert in 256 Graustufen. Die dunkelste Domäne des Profils, die dem System „Grenzfläche plus gas-analoger Phase“ entspricht, hat den Helligkeitwert a. Die nächst hellere Zone mit dem Wert b wird dem SME-Film zugeordnet. Darauf folgen Domänen mit der Helligkeitsstufe c, die dem System „COS - Film plus initialer Kristallit“ entspricht. Die hellsten Domänen sind Bereiche, in denen die Kristallite bereits weit in die Subphase gewachsen sind. Die Helligkeitswerte b und c werden durch Subtraktion von a korrigiert.

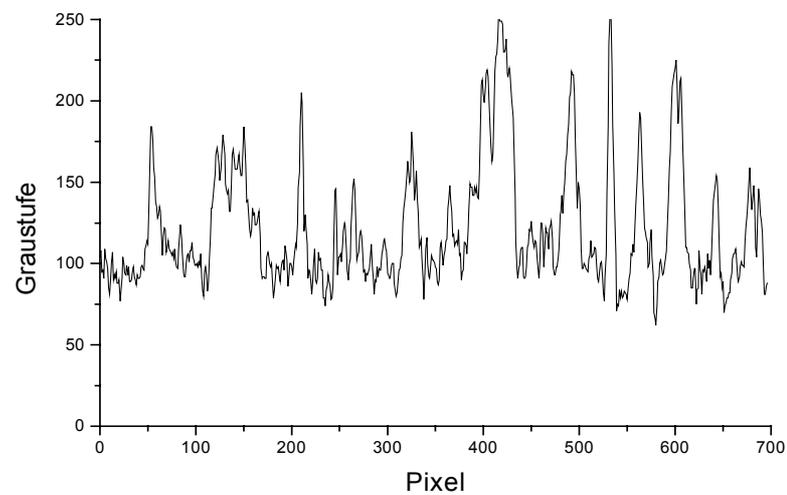


Abbildung 30: Helligkeitsprofil entlang der weißen Linie, siehe Abbildung 29.

Nach einer Kalibrierung der Kamera, z.B. durch Zuordnung eines Helligkeitswertes zu einer bekannten Filmdicke, kann aus den Helligkeitswerten an dieser Domäne deren Filmdicke abgeschätzt werden. In diese Abschätzung geht der Brechungsindex ein. Da hier nur eine grobe Abschätzung erfolgen soll, werden Kristallit und Zwei-Komponenten-Monofilm als ein optisch isotroper Film betrachtet.

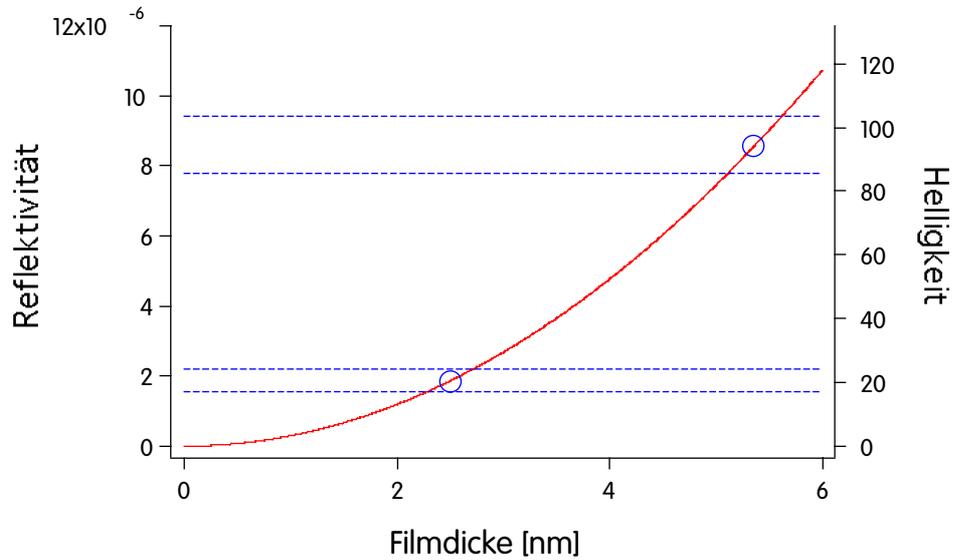


Abbildung 31: Auftragung von Reflektivität und Helligkeit gegen Filmdicke.

Nach Hönig (1994) gilt für die Reflektivität eines dünnen Films auf einem transparenten Substrat die Dickenabhängigkeit:

$$R = \left( \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{\left[ n_F^2 - n_S^2 - 1 + \left( \frac{n_S}{n_F} \right)^2 \right]^2}{1 + n_S^2} \quad (4.14)$$

Für die Abschätzung der Filmdicke  $d$  wurden die Brechungsindizes  $n_F = 1,5$  (Brechungsindex Film, typisch für Alkylketten) und  $n_S = 1,4$  (Brechungsindex Substrat, konzentrierte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung) bei  $\lambda = 514 \text{ nm}$  verwendet. Damit ergibt sich:

$$R = 2,9836 \cdot 10^{-7} d^2.$$

Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 29 als durchgezogene weiße Linie dargestellt. Aus der Auswertung von vier Profilen (je 1 für jeden Zwei-Komponenten-Film) des Systems OSS/SME wurde der korrigierte Helligkeitswert  $b_{corr.} = 20,62 \pm 3,53$  bestimmt. Dieser entspricht einer Filmdicke von 2,5 nm (blauer Kreis in Abbildung 31). Damit ist die Helligkeitsskala für eine grobe Abschätzung hinreichend kalibriert.

Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Fehlerbreite des Helligkeitswerts  $b_{corr.}$  Für Domänen mit initialen Kristalliten findet man den Helligkeitswert  $c_{corr.} = 94,5 \pm 9,03$ .

Aus Abbildung 31 läßt sich dafür die Filmdicke 5,4 nm ablesen. Für den Kristallit verbleibt demnach eine mittlere Dicke von  $5,4 \text{ nm} - 2,5 \text{ nm} = 2,9 \text{ nm}$ .

Dies ist ein außerordentlich interessantes Ergebnis. Mittels Brewsterwinkel-mikroskopie wurde damit nachgewiesen, daß im System OSS/SME initiale Kristalle von der Dicke einiger weniger Lagen direkt beobachtet werden können. Ein genaueres Modell müßte von vier Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindices ausgehen (Luft, Monofilm,  $\text{CaCO}_3$  und Lösung).

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Modell-Monofilme mit unterschiedlichen aktiven Komponenten in identischer Matrix (Methylstearat - SME) untersucht.

Das Modellsystem Stearinsäure/SME zeichnet sich durch homogene molekulare Verteilung der Komponenten aus. Die Geschwindigkeit der Kristallisation nimmt mit abnehmenden Molenbruch von Stearinsäure ab.

Im Modellsystem Oktadecylbernsteinsäure/SME liegt keine homogene Verteilung vor. Statt dessen kommt es zur Bildung von aktiven Assoziaten. Die Kristallkeimbildungs- und -wachstumsgeschwindigkeit ist in diesem System für die unterschiedlichen Mischungsverhältnisse identisch, und das Kristallwachstum führt bis in die Sättigung.

Daraus wurde das Modell der Bildung großer Domänen der aktiven Assoziante in der Matrix SME entwickelt.

Mit dem Brewsterwinkel-Mikroskop können initiale Kristallite mit einer Schichtdicke in der Größenordnung weniger nm und einer lateralen Ausdehnung von mehreren  $\mu\text{m}$  beobachtet werden.

Die beschriebenen Beobachtungen zeigen, daß auch im Fall identischer aktiver Kopfgruppen (COOH) die Organisation auf molekularer Ebene ausschlaggebend ist. Die Untersuchungen an den hier vorgeschlagenen Modellsystemen ermöglichen neue Einblicke in die an Oberflächen verlaufenden Vorgänge bei heterogener Kristallkeimbildung und -wachstum von Calciumcarbonat.

## 6. Ausblick

Die Beobachtung, daß die Amplitude der Bildauswertung im System OSS/SME kleiner ist als der Flächenbruch des Assoziats COS von 2 Molekülen OSS und 1 Molekül SME (siehe Abbildung 32), legt die Vermutung nahe, daß nicht alle Assoziate im Zwei-Komponenten-Monofilm hinsichtlich der Keimbildung aktiv sind. Offensichtlich ist die Bildung größerer Domänen des Assoziats erforderlich. In Monte-Carlo-Simulationen läßt sich der Bruchteil von OSS bestimmen, der als nächste Nachbarn nur OSS hat. Erste vorläufige Simulationen wurden von Heiko Seeger und Thomas Heimbürg am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie durchgeführt. Dabei wurden OSS und SME im vorgegebenen molaren Verhältnis auf ein quadratisches Gitter von 100x100 Plätzen verteilt. Durch Platzwechsel wurden Diffusionsvorgänge simuliert, die infolge einer Wechselwirkungsenergie von 120 cal/Mol bzw. 240 cal/Mol zur Bildung von Domänen von OSS führten. Dabei nimmt die Häufigkeit der OSS-Moleküle, die nur OSS-Moleküle als Nachbarn haben, sich also im Inneren einer Domäne befinden, zu und erreicht einen Endwert. Diese Häufigkeit  $P_{\text{dom}}$  ist in Abbildung 32 gegen den Flächenbruch von COS im Zwei-Komponenten-Monofilm aufgetragen: blaue Quadrate für 240 cal/Mol, grüne Kreise für 120 cal/Mol. Die Amplitudenwerte der Bildauswertung aus der Abbildung 25 sind als rote Quadrate dargestellt.

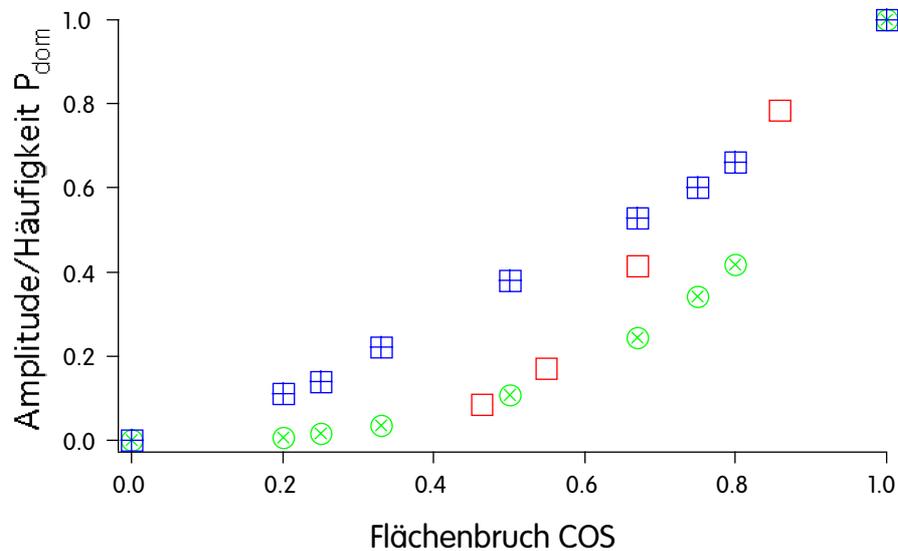


Abbildung 32: Amplitudenwerte der Bildauswertung (Abbildung 25), rote Quadrate und Häufigkeit  $P_{\text{dom}}$ , mit der OSS-Moleküle nur OSS-Nachbarn haben, aufgetragen gegen den Flächenbruch des Assoziats COS im Zwei-Komponenten-Monofilm vom OSS und SME;  $P_{\text{dom}}$  wurde durch Monte-Carlo-Simulation mit den Wechselwirkungsenergien 120 cal/Mol (grüne Kreise) und 240 cal/Mol (blaue Quadrate) erhalten.

Es ist deutlich zu erkennen, daß diese vorläufigen Simulationsrechnungen tendenziell der Abhängigkeit der Amplitudenwerte vom Flächenbruch COS folgen. Das hier verwendete Modell entspricht allerdings nicht ganz dem in dieser Arbeit vorgeschlagenen Modell. Es erscheint aber sehr aussichtsreich, diesen Weg zu verfolgen, um die Beobachtungen des Kristallwachstums an den Modellfilmen erfolgreich zu modellieren.

## 7. Literaturverzeichnis

- R. Aveyard and D.A. Haydon (1973): *An Introduction of the Principles of Surface Chemistry*; Cambridge University Press, Cambridge.
- R.M.A. Azzam and N.M. Bashara (1999): *Ellipsometrie and Polarized Light*; 4<sup>th</sup> Edition, Elsevier, Amsterdam.
- D. Brewster (1815): On the law which Regulate the Polarisation of Light by Reflexion from Transparent Bodies; *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **105**, 125.
- R. Davey and J. Garside (2000): *From Molecules to Crystallizers - An Introduction to Crystallization*; Oxford University Press, Oxford.
- G. Gaines (1966): *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface*; Wiley (Interscience), New York.
- S. Henon and J. Meunier (1991): Microscopy at Brewster Angle - Direct Observation 1<sup>st</sup> Order Phase-Transition in Monolayers without Fluorescent-Probes; *Rev. Sci. Instr.* **62** (4), 936-939.
- S. Henon and J. Meunier (1992): Observation of 1<sup>st</sup> Order Phase-Transition in Monolayers; *Thin Solid Films* **210** (1-2), 121-123.
- B.R. Heywood and S. Mann (1994): Template-directed nucleation and growth of inorganic material; *Adv. Mater.* **6**, 9-20.
- D. Hönig (1994): *Molekular organisierte Filme: Laterale Struktur und optische Eigenschaften*; Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.

- D. Hönig and D. Möbius (1991): Direct Visualisation of Monolayers at Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy; *J. Phys. Chem.* **95**, 4590-4592.
- D. Hönig and D. Möbius (1992): Reflectometry at the Brewster Angle and Brewster Angle Microscopy at the Air-Water Interface; *Thin Solid Films* **159**, 1.
- V.M. Kaganer, H. Möhwald and P. Dutta (1999): Structure and Phase Transitions in Langmuir Monolayers - Reviews of Modern Physics **71** (3), 779-819.
- C.D. Kinloch and A.I. McMullen (1959): Improved Equipment for the Measurement of Interfacial Potentials; *J. Sci. Instr.* **36**, 347.
- H.A. Lowenstam and S. Weiner (1989): *On Biomineralization*, University Press Inc., Oxford.
- S. Mann (1983): Mineralization in Biological System; *Structure and Bonding* **54**, 125-174.
- G.A. Overbeck (1993): *Phasen, Phasenübergänge und Texturen in Langmuir-Filmen*; Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
- G.A. Overbeck and D. Möbius (1993): A New Phase in the Generalized Phase-Diagram of Monolayer Film of Long-Chain Fatty Acids; *J. Chem. Phys.* **97** (30), 7999-8004.
- G.A. Overbeck, D. Hönig and D. Möbius (1994): Stars, Stripes and Shells in Monolayers: Simulation of the Molecular Arrangement in Schlieren Structures; *Thin Solid Films* **242** (1-2), 213-219.
- M.C. Petty (1996): *Langmuir-Blodgett Films - An Introduction*; Cambridge University Press, Cambridge.

- H. Schubert and A. Mersmann (1996): Determination of Heterogeneous Nucleation Rates; *Chemical Engineering Research & Design* **74** (A7), 821-827.
- V. Vogel and D. Möbius (1988): Local surface potentials and electronic dipol moments of lipid monolayers: Contributions of the water/lipid and the lipid/air interfaces; *Journal of Colloid and Interface Science*. **126** (2), 408-420.

## **Danksagung**

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dietmar Möbius sehr herzlich für die Förderung der wissenschaftlichen Ideen dieser Arbeit und die vielen anregenden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. J. Troe danke ich für seine Bereitschaft, die Betreuung der Arbeit an der Universität Göttingen als Mitglied des Fachbereichs Chemie zu übernehmen.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. H. Gg. Wagner für die Übernahme des Korreferats.

Herzlich danken möchte ich auch Herrn W. Zeiss und Herrn V.-T. Lieu, deren Geduld und Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Mann und meinen Eltern für ihr Verständnis und ihre Unterstützung.

## **Lebenslauf**

Ich wurde am 27.09.1962 als deutsche Staatsbürgerin in Northeim geboren. Im Mai 1983 habe ich mit Erreichen der allgemeine Hochschulreife das Gymnasium abgeschlossen. Im Oktober 1983 begann ich das Chemiestudium an der Georg-August-Universität Göttingen und immatrikulierte mich im Oktober 1987 zusätzlich in den Fachbereich Geowissenschaften. Im April 1990 legte ich die Diplomvorprüfung im Studienfach Mineralogie ab. Mein Diplom erwarb ich im Juli 1993 mit einer Arbeit zum Thema "Geochemische Untersuchungen an rezenten Auftriebsedimenten aus dem Golf von Kalifornien (Mexiko)" unter Leitung von Prof. Dr. H.-J. Brumsack am Mineralogischen Institut in der Abteilung Geochemie. Meine wissenschaftliche Mitarbeit am Forschungsprojekt "Stoffflüsse in marinen Geosystemen" im Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen wurde zwischen Februar 1994 und April 1995 im Rahmen des Graduierten-Förderprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gefördert. Im Anschluß daran habe ich mein Chemiestudium in Göttingen wieder aufgenommen und mich von Mai bis Dezember 1995 mit den Vorbereitungen zum Forschungsprojekt "Experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten und PVT<sub>x</sub>-Daten des binären Systems Schwefelwasserstoff-Wasser bei hohen Drücken" an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover befaßt. Von Oktober 1996 bis Juni 1998 habe ich mich als wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Reitner am Institut und Museum für Geologie und Paläontologie der Universität Göttingen mit Biomineralisationsprozessen beschäftigt und war am Aufbau und der Inbetriebnahme des biochemischen Analytiklabors beteiligt. Die Untersuchungen von Biomineralisationsprozessen, speziell an Grenzflächen, setzte ich Februar 1998 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Möbius am Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie fort. Seit Mai 1999 beschäftigte ich mich mit Untersuchungen zur Kristallisation von Calciumcarbonat an Modell-Monofilmen. Als Ergebnis dieser Tätigkeit entstand die vorliegende Arbeit.

## Beiträge zu Kongressen und Veröffentlichungen

S. Hacke and D. Möbius (1999): Nucleation and Growth of Calcium Carbonate in Monolayers at the Air/Water Interface Using Brewster Angle Microscopy; *J. of Conference Abstracts - European Union of Geoscience* **4** (1), 580.

S.Y. Zaitsev, E.A. Baryshnikova, T.I. Sergeeva, S.P. Gromov, O.A. Fedorova, O.V. Yescheulova, M.V. Alfimov, S. Hacke, W. Zeiss and D. Möbius (2000): Langmuir films of the novel anion-capped amphiphilic benzodithia-15-crown-5 dye; *Thin Solid Films* **372** (1-2), 230-236.

S.Y. Zaitsev, E.A. Baryshnikova, T.I. Sergeeva, S.P. Gromov, O.A. Fedorova, O.V. Yescheulova, M.V. Alfimov, S. Hacke, W. Zeiss and D. Möbius (2000): Monolayers of the photosensitive benzodithia-15-crown-5 derivative; *Colloids & Surfaces A-Physicochemical & Engineering Aspects*. **171** (1-3), 283-290.

S. Hacke and D. Möbius (2000) Oriented Nucleation and Growth Studies of Calcium Carbonate Under Compressed Model-Layers at the Air/Water Interface, Gordon Research Conference on Biomineralization, New London, New Hampshire, USA.

S. Hacke and D. Möbius (2000): Oriented Nucleation and Growth of Calcium Carbonate under Compressed Model-Monolayers at the Air/Water Interface; *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. Z. Eur. J. Mineral.* **12** (1), 71.

- S. Hacke and D. Möbius (2000): Nucleation and Growth Studies of Calcium Carbonate in Model-Monolayers at the Air/Water Interface; 9<sup>th</sup> International Conference on Organised Molecular Films, LB9, Potsdam, Germany.
- S. Hacke and D. Möbius (2001): Transformation of Calcium Carbonate Minerals in Model Monofilms; *J. of Conference Abstracts - European Union of Geoscience* **6** (1), 698.
- S. Hacke and D. Möbius (2001): Early Stage of Nucleation and Growth of Calcium Carbonate Minerals in Model Biofilms; 40. Hauptversammlung der Kolloid-Gesellschaft e.V., Potsdam, Germany.