

Zweidimensionale Kristallographie an amphiphilen Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche

Von Didier Jacquemain, Sharon Grayer Wolf, Franck Leveiller, Moshe Deutsch, Kristian Kjaer*, Jens Als-Nielsen*, Meir Lahav* und Leslie Leiserowitz*

Durch das Aufkommen der Synchrotronstrahlung, einer Quelle für gut kollimierte Röntgenstrahlen hoher Intensität, und die konsequente Entwicklung oberflächenspezifischer Röntgenbeugungs- und Röntgenfluoreszenzverfahren ist die Untersuchung monomolekularer Langmuir-Schichten an Luft-Flüssigkeits-Grenzflächen in den letzten Jahren revolutioniert worden. Mit diesen Methoden gelang erstmals die Bestimmung der horizontalen und vertikalen Struktur solcher Monoschichten mit nahezu atomarer Auflösung. Wir werden zunächst die Verfahren, darunter die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall, Messungen bei spiegelnder Reflexion, „Bragg-Stäbe“, stehende Wellenfelder und Oberflächenfluoreszenzmethoden, kurz beschreiben und dann neuere Ergebnisse, die mit ihnen bei der Untersuchung von Langmuir-Filmen erhalten wurden, schildern. So gelang die Aufklärung der Struktur kristalliner Aggregate von amphiphilen Molekülen wie Alkoholen, Carbonsäuren und ihren Salzen, α -Aminosäuren und Phospholipiden auf der Wasseroberfläche. Des Weiteren ist es nun möglich, das Wachsen und Auflösen kristalliner Selbstaggregate sowie die bei Phasenübergängen auftretenden Strukturänderungen mit Beugungsmethoden zu verfolgen. Weiterhin konnten mit den oberflächenspezifischen Untersuchungen mit Röntgen-Strahlen neue Erkenntnisse über die Strukturen der unter einer Langmuir-Schicht liegenden Lösungsmittel- oder Ionenschichten gewonnen werden. Es werden zweidimensionale Kristalle vorgestellt, bei denen ein- oder zweifach geladene, an sie gebundene Ionen eine geordnete oder eine diffuse Schicht aus Gegenionen bilden. Auch erhält man mit Oberflächenbeugungsmethoden Informationen darüber, wie Strukturinformation von zweidimensionalen Clustern auf dreidimensionale Kristalle übertragen werden kann – ein Vorgang, der sowohl bei organischen als auch bei anorganischen Kristallen durch quasi-epitaktische Kristallisation erreicht werden konnte.

1. Einleitung

Bereits Anfang des Jahrhunderts konnte Langmuir mit einer Reihe eleganter Experimente zeigen, daß sich amphiphile Moleküle, die aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einem hydrophoben Rest bestehen, an der Luft-Wasser-Grenzfläche als Film anreichern^[1]. Diese Filme sind wegen ihrer Bedeutung für Grundlagenforschung und anwendungsbezogene Wissenschaft immer noch von großem Interesse. Beispielsweise dienen Langmuir-Monoschichten als nützliche Modelle für die Aufklärung der Strukturen und Funktionen von Biomembranen in ihren Wechselwirkungen mit Lipiden, Steroiden, Zuckern, Proteinen und Ionen^[2]. Darüber hinaus lassen sie sich auch zur Induktion der Bildung von Keimen für das Wachstum organischer und anorganischer dreidimensionaler (3D) Kristalle einsetzen, die dabei durch eine Art epitaktisches Wachstum aus den in der Subphase gelösten Molekülen oder Ionen entstehen^[3]. In dieser Hinsicht können die Filme als Modelle bei der Untersuchung der Biomineralisation dienen, bei der zweidimensionale (2D) Oberflächen biologischer Makromoleküle zur In-

duktion der mineralischen Kristallisation eingesetzt werden^[4]. Monoschichten mit Grenzflächen, die die Oberflächen von 3D-Kristallen nachahmen, ermöglichen die Untersuchung der Oberfläche-Solvans-Wechselwirkung von Kristallen und somit ein besseres Verständnis des Solvenseinflusses auf das Kristallwachstum. Weiterhin sollten Kenntnisse über die Eigenschaften von komprimierten und unkomprimierten Langmuir-Monoschichten wasserunlöslicher Amphiphile hilfreich sein bei der Aufklärung der Packungseigenschaften wasserlöslicher Amphiphile an der Luft-Wasser-Grenzfläche, deren zweidimensionale Anordnung noch weitgehend ungeklärt ist^[5]. Auch lassen sich Langmuir-Filme leicht auf feste Trägermaterialien aufbringen, so daß sie zur Bildung multimolekularer Filme (Langmuir-Blodgett-Filme) eingesetzt werden können^[6] und als piezoelektrische Sensoren^[7], als Monochromatoren für weiche Röntgen-Strahlung, in der nichtlinearen Optik^[8] und in der molekularen Elektronik^[9] technische Anwendung finden könnten.

Trotz des großen Interesses an Langmuir-Filmen existieren kaum Methoden zur Charakterisierung ihrer Eigenschaften, die direkte Informationen über die Molekülordnung in der kristallinen Packung liefern. Dies gilt beispielsweise für die Messung des Oberflächendrucks und die resultierende mittlere Fläche, die ein einzelnes Molekül auf der Oberfläche einnimmt^[10], Messungen des Oberflächenpotentials^[10], Untersuchungen der nichtlinearen optischen Eigenschaften von Oberflächen^[11] und die IR-Spektroskopie^[12]. Die Epifluoreszenzmikroskopie dagegen liefert zwar Informationen über Kristallinität und Morpho-

[*] M. Lahav, L. Leiserowitz, D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller
Structural Chemistry Department
Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
M. Deutsch
Physics Department, Bar-Ilan University
Ramat-Gan 52100 (Israel)
K. Kjaer, J. Als-Nielsen
Physics Department, Risø National Laboratory
DK-4000 Roskilde (Dänemark)

logie im μm -Bereich; ihr Einsatz ist jedoch auf Filme beschränkt, die aus Farbstoffen bestehen oder solche enthalten^[13].

Erkenntnisse über die Struktur zweidimensionaler Monoschichten auf molekularer Ebene wurden daher bisher hauptsächlich aus Untersuchungen dreidimensionaler Kristalle gewonnen. In der Tat schrieb M. Lundquist 1978 in einem Übersichtsartikel^[14]: „...there still remains much to be learned especially about the detailed structure of condensed monolayers and regarding the mechanism of molecular rearrangement in monolayer phase transitions. As there are no methods available for direct structure analysis of a monolayer on a water substrate, knowledge of the monolayer structure has, for the most part, been achieved by a sort of translation and application of the knowledge gained from the study of the ordinary three-dimensional state.“ Erst in jüngster Vergangenheit ist es mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlung und damit intensiver und gut kollimierter Röntgen-Strahlen möglich geworden, mit oberflächenspezifischen röntgenographischen Untersuchungsverfahren direkte Informationen über die Packung in solchen Filmen zu gewinnen.

Wir werden in dieser Übersicht einige der neuen Methoden und die mit ihnen erhältlichen Informationen beschreiben sowie einige der bisher erzielten Ergebnisse vorstellen. Das Hauptaugenmerk soll dabei auf der Packung in monomolekularen Schichten liegen, insbesondere auf der Anordnung der polaren Kopfgruppen. Wir werden die Selbstaggregation, das Wachstum und die Domänengröße der 2D-Kristallite sowie die durch Oberflächendruck oder Temperatur induzierten Phasenübergänge untersuchen. Außerdem werden der Einfluß des pH-Werts der wäßrigen Subphase und der darin gelöster Ionen und Moleküle auf die Molekülpackung und die Kristallinität sowie die Rolle der elektrostatischen Wechselwirkungen und der Strukturkomplementarität bei der Induktion der Keimbildung für 3D-Kristalle an der Monoschicht-Lösungs-Grenzfläche diskutiert.

Bereits die bisher erhaltenen Ergebnisse machen es notwendig, unsere grundlegenden Vorstellungen von Begriffen wie Kristallinität, Phasenzuordnung sowie diffusen und nichtdiffusen Gegenionenschichten zu revidieren.

2. Oberflächensensitive Analysenmethoden mit Röntgen-Strahlen

Die bei einem konventionellen Röntgenstreuexperiment gemessene Intensität ist proportional zur Zahl der Streuzentren, d.h. zum bestrahlten Probenvolumen. Dieses wiederum ist proportional zur Eindringtiefe der Strahlung in die Probe. Für Röntgen-Strahlen mit einer Wellenlänge von etwa 1 Å beträgt die Eindringtiefe bei stark absorbierenden Materialien einige Mikrometer, bei schwach absorbierenden Materialien einige Millimeter. Oberflächeneffekte hingegen wirken sich selten weiter als bis in eine Tiefe von 100 Å aus. Folglich ist die Streuung aus der Oberflächenregion im Vergleich zu der aus dem Kristallinneren so schwach, daß ihr Anteil völlig überdeckt wird. Will man ein oberflächenspezifisches Beugungs- oder Streuexperiment durchführen, muß man daher eine Methode finden, die Eindringtiefe des Strahls auf die Oberflächenregion zu beschränken. Dies läßt

sich durch die Verwendung streifender Einfallswinkel und die Nutzung des Phänomens der äußeren Totalreflexion von der Oberfläche erreichen.

Der Brechungsindex n einer Materie für Röntgen-Strahlen mit einer Wellenlänge in der Größenordnung von 1 Å ist durch Gleichung (1) gegeben^[15], wobei $\delta = 2\pi\rho r_0/k^2$ ist

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (1)$$

($k = 2\pi/\lambda$ ist die Wellenzahl der Röntgen-Strahlung und λ ihre Wellenlänge; ρ ist die Elektronendichte und $r_0 = 2.82 \times 10^{-13}$ cm der klassische Elektronenradius). δ ist typischerweise in der Größenordnung von 10^{-5} . Der Term β ist identisch mit $-\mu/(2k)$, wobei μ den linearen Absorptionskoeffizienten bezeichnet. Für Röntgen-Strahlen mit einer Wellenlänge $\lambda \approx 1$ Å ist die Absorption gering und somit $\beta \ll \delta$.

Man betrachte nun eine ebene Welle mit dem Wellenvektor \vec{k}_i , die, wie in Abbildung 1 gezeigt, von oben unter dem Einfallswinkel α_i auf eine ebene Oberfläche trifft, welche ein homogenes Medium von der Luft trennt. Ein Teil der Welle

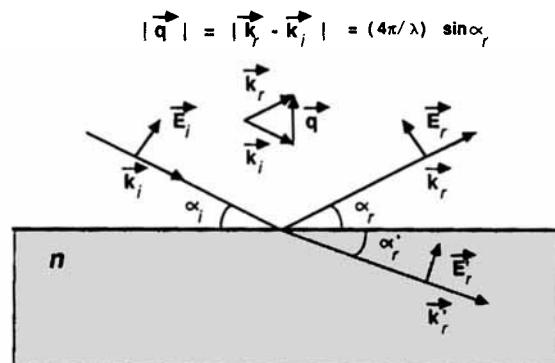


Abb. 1. Aus einer einfallenden ebenen Welle mit der Amplitude $|E_i|$ entsteht an der Grenzfläche zwischen Luft und einer Materie mit dem Brechungsindex n eine gebeugte (E_r) und eine reflektierte Welle (E'_r). Die elektrischen Felder E sind nur für eine Polarisationsrichtung gezeigt. q bezeichnet den Streuvektor, k_i und k_r die Wellenvektoren der einfallenden bzw. der reflektierten Welle mit dem Betrag $2\pi/\lambda$. Man beachte, daß für $n \lesssim 1$ (Röntgen-Strahlen) gilt: $\alpha'_r < \alpha_i = \alpha_r$. Aus dieser Beziehung folgt, daß für alle Winkel $\alpha_i < \alpha_c$, dem kritischen Winkel der äußeren Totalreflexion, die einfallende Welle vollständig reflektiert wird.

wird mit dem Winkel $\alpha_r = \alpha_i$ reflektiert, während der andere Teil mit dem Winkel α'_r in das tiefer gelegene Medium gebrochen wird. Aus dem Snellius-Gesetz ergibt sich für diesen Fall Gleichung (2).

$$n \cos \alpha'_r = \cos \alpha_i \quad (2)$$

Da $n < 1$ ist, tritt für Einfallswinkel α_i , die kleiner oder gleich einem Winkel $\alpha_c = \cos^{-1}(n) = (2\delta)^{1/2}$ sind, das bekannte Phänomen der Totalreflexion auf^[16]: Die einfallende Welle wird vollständig reflektiert, und die gebrochene Welle wird zu einer abklingenden Welle (auch Grenzflächenwelle genannt) entlang der Oberfläche. Die Amplitude der abklingenden Welle nimmt exponentiell mit der Eindringtiefe ab. Abbildung 2 zeigt die Eindringtiefe Λ von Röntgen-Strahlen in Wasser in Abhängigkeit vom Einfallswinkel α_i . Für $\alpha_i < 0.5\alpha_c$ beträgt die Eindringtiefe 46 Å, unabhängig von der Wellenlänge der Röntgen-Strahlung. Die abklingende Welle kann daher von kristallinem Material in

einer Oberflächenschicht dieser Dicke gebeugt werden und so Informationen über die Struktur in der Schichtebene liefern. Eine solche Beugung wird Beugung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Diffraction, GID)^[17] genannt.

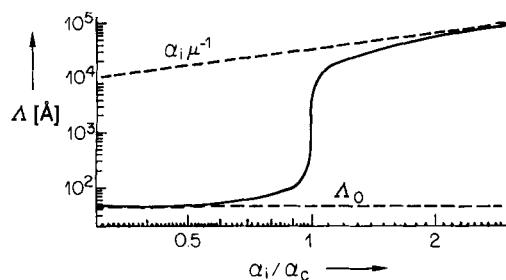


Abb. 2. Eindringtiefe Λ von Röntgen-Strahlen in Wasser für $\lambda = 1.38 \text{ \AA}$ als Funktion des Verhältnisses α_i/α_c . Der Grenzwert Λ_0 der Eindringtiefe ist für $\alpha_i/\alpha_c \ll 1$ eine charakteristische Stoffkonstante ($\Lambda_0 = (\pi r_0 \rho)^{-1/2}/4$), unabhängig von der Wellenlänge λ der Röntgen-Strahlung. Für $\alpha_i/\alpha_c \gg 1$ ist die Eindringtiefe durch $\alpha_i \mu^{-1}$ gegeben und damit wellenlängenabhängig, da der lineare Absorptionskoeffizient μ von λ abhängt.

In 3D-Kristallen tritt Beugung an einer Netzebenenschar mit einem Netzebenenabstand d nur dann auf, wenn das Bragg-Gesetz erfüllt ist, d.h. wenn erstens der Betrag $|\mathbf{q}|$ des Streuvektors, der gegeben ist durch $|\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i| = 4\pi \sin \theta/\lambda$, identisch ist mit $2\pi d^*$, wobei d^* der reziproke Netzebenenabstand ist, und zweitens die Netzebenennormale den Winkel zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl halbiert. Diese Bedingung lässt sich mathematisch durch die reziproken Gittervektoren gemäß $\mathbf{d}^* = \mathbf{h}\mathbf{a}^* + \mathbf{k}\mathbf{b}^* + \mathbf{l}\mathbf{c}^*$ ausdrücken; hierbei sind \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* und \mathbf{c}^* die zu den Basisvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} reziproken Vektoren, und die ganzzahligen Faktoren h , k und l sind die Miller-Indices zu den Netzebenen mit dem Abstand d_{hkl} . In einem 3D-Kristall tritt Beugung somit nur an den Punkten (h, k, l) des reziproken dreidimensionalen Gitters auf, auf die der Streuvektor \mathbf{q} trifft (Abb. 3c).

Bei einem 2D-Kristall gibt es bezüglich der Streuvektorkomponente \mathbf{q}_z entlang der Filmmnormale keinerlei Auswahlregeln oder Einschränkungen. Die Bragg-Streuung hat somit die Form kontinuierlicher Stäbe (Bragg Rods, BR) durch die reziproken 2D-Gitterpunkte^[18] (Abb. 3b). Die endliche

Dicke der 2D-Kristalle bewirkt, daß sich die Bragg-Stäbe über endliche q_z -Intervalle erstrecken. Die Intensitätsverteilung über diese Intervalle ist durch die vertikale Elektronendichteverteilung in den Molekülen festgelegt und lässt sich als Fourier-Transformierte der resultierenden Elektronendichte entlang der Filmmnormale ausdrücken. Durch Analyse dieser Intensitätsmodulation lassen sich nun beispielsweise Informationen über Richtung und Betrag der Neigung der Moleküle im kristallinen Teil der Langmuir-Monoschichten gewinnen^[19, 20]. Zusätzlich erhält man aus der Abweichung des gemessenen Grads der spiegelnden Reflexion (XR)^[19, 21] vom Fresnel-Gesetz^[16] detaillierte Informationen über die vertikale Elektronendichteverteilung, lateral gemittelt sowohl über die geordneten als auch über die ungeordneten Bereiche der Monoschicht. Durch Kombination der GID- und der XR-Methode lässt sich die Struktur von Langmuir-Filmen genau charakterisieren. Schließlich liefern Messungen der unter streifendem Einfall angeregten Röntgenfluoreszenz^[22] und von stehenden Röntgenwellenfeldern^[23, 24] Informationen über die Lage und Konzentration von Ionen, die an der Grenzfläche zur Subphase an die Monoschicht gebunden sind. Wir werden nun diese Methoden ausführlicher diskutieren.

2.1. Der Reflexionsgrad bei spiegelnder Reflexion (XR)

Spiegelnde Reflexion bedeutet, daß der reflektierte Strahl in der von \mathbf{k}_i und dem Vektor senkrecht zur Oberfläche aufgespannten Ebene detektiert wird und daß $\alpha_i = \alpha_r$ gilt (siehe Abb. 1). Der Grad der spiegelnden Reflexion an einer idealen Oberfläche wird durch das bekannte Fresnel-Gesetz der Optik^[16] beschrieben. Bei kleinen Einfallswinkeln^[19, 21] – eine hier gültige Annahme – lässt es sich vereinfachen zu Gleichung (3). Hier bei ist $q_z = (4\pi/\lambda) \sin \alpha_i$ die z -Kompo-

$$R_F(q_z) = \left[\frac{q_z - [q_z^2 - q_c^2 + i(4\pi\mu/\lambda)]^{1/2}}{q_z + [q_z^2 - q_c^2 + i(4\pi\mu/\lambda)]^{1/2}} \right]^2 \quad (3)$$

nente des übertragenen Impulses und $q_c = (4\pi/\lambda) \sin \alpha_c$ der kritische Wert von q_z für äußere Totalreflexion. Der komplexe Term beruht auf Absorptionseffekten (siehe Abschnitt 2, Gleichung (1)). Unter Vernachlässigung der Ab-

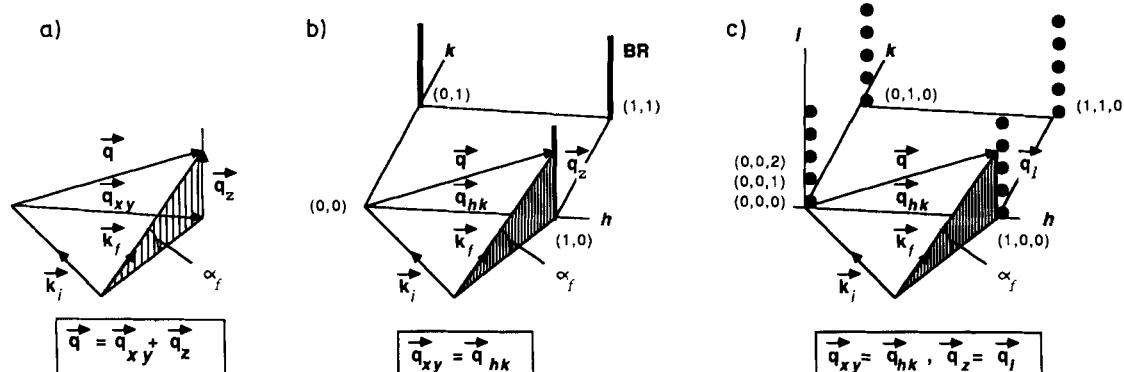


Abb. 3. a) Allgemeine Streu- und Beugungsgeometrie. Der Streuvektor $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ setzt sich aus der Komponente \mathbf{q}_{xy} parallel zur Ebene der monomolekularen Schicht und der Komponente \mathbf{q}_z senkrecht dazu zusammen. b) Die Streuung an einem zweidimensionalen kristallinen Material erfolgt im reziproken Raum an Stäben in \mathbf{q}_z -Richtung (Bragg-Stäben). Die Stäbe stehen auf der Schichtebene und auf dem reziproken 2D-Schichtgitter senkrecht. Der Endpunkt des Streuvektors \mathbf{q} muß auf einem (h, k) -Bragg-Stab liegen, damit Bragg-Streuung erfolgen kann. c) Die Streuung an einem 3D-Kristall mit einer bestimmten Orientierung erfolgt im reziproken \mathbf{q} -Raum an den reziproken Gitterpunkten (h, k, l) . Beugung tritt dann ein, wenn \mathbf{q} auf einen Punkt im reziproken Gitter trifft (in diesem Beispiel der Punkt $(1, 0, 3)$).

sorption ($q_z < q_c$) erhält man aus Gleichung (3) $R_F = 1$, d.h. Totalreflexion. Wird q_z jedoch größer als q_c , so nimmt R_F ab und nähert sich für $q_z \gtrsim 4q_c$ dem Ausdruck $R_F(q_z) \approx (q_c/2q_z)^4$. Da sich das Interesse an den reflektierten Strahlen mitunter bis in Bereiche von $q_z/q_c \approx 30$ oder sogar darüber hinaus erstreckt^[19, 21], müssen Reflexionsgrade bis hinunter zu 10^{-8} gemessen werden. Hierin liegt auch die Notwendigkeit von Synchrotronstrahlenquellen hoher Intensität und von Hochleistungsröntgenröhren mit Drehanoden für XR-Messungen begründet. Man beachte, daß Gleichung (3) nur für ideal ebene Oberflächen gilt, auf denen sich die Elektronendichte $\rho(z)$ stufenförmig zwischen zwei konstanten Werten ändert. Ist $\rho(z)$ keine Stufenfunktion, sondern ändert sich im Bereich der Oberfläche kontinuierlich, so erhält man einen modifizierten Ausdruck für den Reflexionsgrad^[19, 21] [Gl. (4)]. Das darin enthaltene ϕ ist gemäß (5) definiert.

$$R(q_z) = R_F(q_z) |\phi(q_z)|^2 \quad (4)$$

$$\phi(q_z) = \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \quad (5)$$

ρ_∞ ist dabei die konstante Elektronendichte in der Subphase. Durch Messung von $R(q_z)$ ist es also prinzipiell möglich, $\rho(z)$, d.h. die Änderung der Elektronendichte senkrecht zur Oberfläche und insbesondere in einer darauf schwimmenden monomolekularen Schicht, zu bestimmen. ϕ ist eine komplexe Funktion, von der nur der Absolutbetrag, nicht aber die Phase, durch Messung des Reflexionsgrades bestimmt werden kann. Man hat es also mit dem üblichen Phasenproblem der Röntgenstrukturanalyse zu tun, und folglich wurden bisher nahezu alle gemessenen XR-Daten durch Anpassung einer parametrisierten Modelldichte $\rho(z)$ an die Meßdaten über die Gleichungen (3), (4) und (5) analysiert.

Bei einem Ansatz zur Lösung dieses Problems erzeugt man eine Modellfunktion $\rho(z)$ als Summe der Elektronendichten $\rho_i(z)$ einzelner Atome am Ort $z = z_i$ und verfeinert dieses *atomare Modell* der Monoschichtmoleküle unter Annahme geeigneter Nebenbedingungen^[25, 26]. Eine typische Nebenbedingung wäre, daß sich der hydrophobe Rest als starrer Körper neigen muß, d.h. ohne Verzerrung der zu Beginn gewählten intramolekularen Bindungslängen und -winkel. Als freie Anpassungsparameter blieben dann noch die Neigungswinkel der Molekülsegmente, die Strecke, die jedes Molekül aus der Grenzfläche herausragt, sowie die Fläche pro Molekül.

Ein rechnerisch etwas einfacherer Ansatz besteht darin, daß man die monomolekulare Schicht als Stapel von Einzelschichten mit jeweils konstanter Dichte ρ_i und konstanter Dicke l_i betrachtet^[27]. Zwei solche Einzelschichten wären notwendig, um eine einfache Fettalkohol- oder Fettsäure-Monoschicht darzustellen^[28]. Bei der Verfeinerung eines solchen *Schichtmodells* wären dann beispielsweise die Dichten ρ_i und die Schichtdicken l_i als Anpassungsparameter geeignet.

In beiden Monoschichtmodellen muß die konstante Dichte der semi-infiniten Phase unterhalb der Grenzfläche hinzugefügt werden. Schließlich müssen in beiden Fällen die Modelldichten in z -Richtung verschmiert werden, um die vertikale Rauigkeit und den diffusen Charakter der Grenzfläche zu berücksichtigen. Die mittlere quadratische Rauig-

keit σ hat die Größenordnung 3 Å und röhrt hauptsächlich von thermisch angeregten Kapillarwellen auf der Wasseroberfläche her^[19, 21b, 21c]. Sie führt zu einem Debye-Waller-Faktor $\exp(-q_z^2 \sigma^2)$ im Ausdruck für $|\phi(q_z)|^2$ [Gl. (5)].

Der recht große Wert von $\sigma \approx 3$ Å (im normalen kristallographischen Sprachgebrauch entspricht dies $B = 8\pi^2\sigma^2 \approx 225$ Å²) hat zur Folge, daß es im atomaren Modell für $\rho(z)$ nicht notwendig ist, die exakten Ladungsdichten für die Atome einzusetzen; solange jedes Atom seine „korrekte“ Ladung Z_i beiträgt, ist die Beschreibung ausreichend. Auch der Ersatz von Atomgruppen durch Pseudoatome ist möglich. Auch daß sich die monomolekulare Schicht überhaupt angemessen durch das Schichtmodell beschreiben läßt, ist auf den großen σ -Wert zurückzuführen. Wie in Abbildung 4 gezeigt, läßt sich die Dichte $\rho(z)$ einer monomolekularen Fettsäureschicht mit beiden Modellen darstellen.

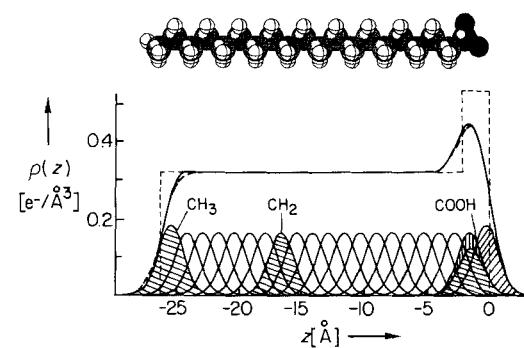


Abb. 4. Oben: Kalottenmodell eines $C_{19}H_{39}CO_2H$ -Moleküls. Unten: Modell-elektronendichten $\rho(z)$. Die gestrichelten Linien gelten für das Schichtmodell und das Modell mit „verschmierten“ Schichten, die durchgezogene Linie für ein atomares Modell mit Pseudoatomen zur Beschreibung der CH_3 - und CH_2 -Gruppen. Der Beitrag der einzelnen Pseudoatome (oder Atome der CO_2H -Kopfgruppe) zur Elektronendichte ist durch Gauß-Kurven angezeigt. Die beiden Modelle liefern beinahe exakt übereinstimmende Kurven, obwohl sie aus optischen Gründen mit einem unrealistisch kleinen Unschärfe-parameter σ von 1 Å ermittelt wurden.

2.2. Beugung unter streifendem Einfall (GID) und Bragg-Stäbe

Für GID-Studien (Abb. 5) wird der Einfallswinkel α_i der Röntgen-Strahlen unterhalb des kritischen Winkels der To-

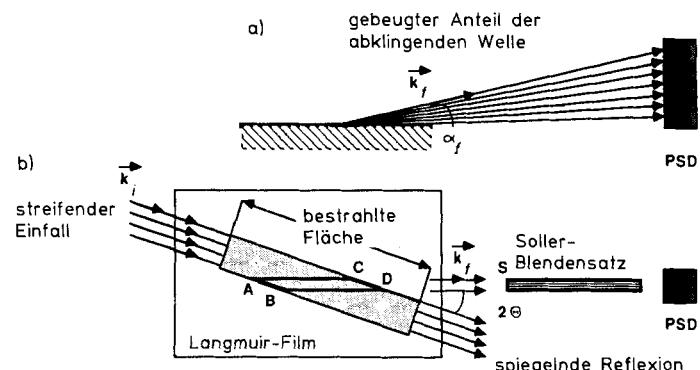


Abb. 5. a) Seitenansicht, b) Draufsicht der Röntgenbeugungsgeometrie für GID-Studien. Die vom einfallenden Strahl bestrahlte Fläche ist gerastert. Die Achse des ortsempfindlichen Detektors (PSD) ist senkrecht ausgerichtet. Nur die durch die sekundärseitige Blende definierte Fläche ABCD trägt zur gemessenen Streuintensität bei. Der Soller-Blendensatz besteht aus dünnen, senkrecht angebrachten absorbierenden Folien, die durch ihre Stapelung die horizontale Auflösung des Detektors definieren.

talreflexion α_c gehalten. Die Eindringtiefe des Strahls wird dadurch auf die der abklingenden Welle begrenzt und die Streuung durch die Subphase auf wirksame Weise ausgeschaltet. Dies ermöglicht eine genaue Messung des schwachen Beugungssignals aus der kristallinen Monoschicht. Aus allen bisher vermessenen Beugungsmustern folgt, daß die monomolekularen Schichten aus statistisch auf der Wasseroberfläche orientierten 2D-Kristalliten bestehen, d.h. sie sind eine Art „2D-Pulver“. Aus diesem Grund benötigt man zur Aufnahme eines Beugungsbildes nur einen 2θ - oder q_{xy} -Scan. Die Datenanalyse verläuft ähnlich wie bei einem konventionellen 3D-Pulverdiffraktogramm; die Reflexe können mit zwei Miller-Indices, h und k , indiziert werden. Aus den Winkelpositionen $2\theta_{hk}$, die den übertragenen Impulsen $q_{hk} = (4\pi/\lambda) \sin \theta_{hk}$ entsprechen, lassen sich die periodisch wiederkehrenden Abstände $d_{hk} = 2\pi/q_{hk}$ des 2D-Gitters ermitteln. Die Auflösungskorrelierte 2θ -Linienbreite (FWHM) Δ liefert über die bekannte Scherrer-Beziehung [Gl. (6)]^[29] die Kohärenzlänge L des 2D-Kristalls.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta_{hk} \Delta} \quad (6)$$

Die Peakintensität erhält man durch Integration des Quadrats des Molekülstrukturfaktors $|F_{hk}|^2$ entlang des Bragg-Stabes über die vom Detektor in q_z -Richtung erfaßte Fensterbreite^[15]. Der Strukturfaktor F_{hk} ist gegeben durch Gleichung (7)^[18-20, 30a]. Hierbei ist f_j der Atomformfaktor

$$F_{hk}(q_z) = \sum_j f_j e^{i(q_{hk} r_{x,y,j} + q_z z_j)} \quad (7)$$

des Atoms j , $r_{x,y,j}$ der Vektor, der seine x, y -Lage in der Elementarzelle beschreibt, und z_j die Atomkoordinate in vertikaler Richtung.

Mehr Information kann man erhalten, indem man die Abhängigkeit der Intensität $I_{hk}(q_z)$ von q_z , d.h. ihre Änderung entlang des Bragg-Stabes untersucht^[18-20, 30a] [Gl. (8)].

$$I_{hk}(q_z) = |V(q_z)F_{hk}(q_z)|^2 e^{-q_z^2 \sigma^2} \quad (8)$$

Die gemessene Bragg-Stab-Intensität I ist eine Summe über all jene (h, k) -Reflexe, deren Bragg-Stäbe bei einem be-

stimmten horizontalen 2θ -Winkel (oder einer q_{xy} -Position) zusammenfallen^[18-20, 30a]. Der Verlauf von I in Gleichung (8) wird vor allem vom Molekülstrukturfaktor $|F_{hk}(q_z)|$ bestimmt. Bei den hier betrachteten einfachen linearen Tensidmolekülen ist das Quadrat des Strukturfaktors $|F(q)|^2$ eine Glockenkurve mit dem Maximum für q ($= (q_{hk}, q_z)$) senkrecht zur Molekülachse. Sind die Moleküle vertikal ausgerichtet oder in einer Ebene senkrecht zu q_{hk} geneigt, tritt daher das Intensitätsmaximum des Bragg-Stabes in der Ebene, d.h. bei $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ auf. Sind die Moleküle in eine andere Richtung gekippt, ist das Intensitätsmaximum des Bragg-Stabes bei einem endlichen q_z -Wert zu erwarten, der vom Neigungswinkel und von der Richtung, in der die Moleküle gegenüber dem in der Filmebene liegenden Streuvektor q_{hk} verkippt sind, abhängt. Die Breite des parallel zur Molekülachse gemessenen glockenförmigen Intensitätsprofils ist umgekehrt proportional zur Länge des Moleküls^[19, 20].

Die oben erwähnte einfache Beschreibung von $F(q)$ läßt sich verbessern, indem man $F(q)$, wie in den Gleichungen (7) und (8) gezeigt, mit einem atomaren Molekülmodell berechnet^[20, 30a]. Für lineare Moleküle erhält man mit beiden Modellen qualitativ ähnliche Ergebnisse^[20]. Der Exponentialfaktor in Gleichung (8) (der vertikale Debye-Waller-Faktor) berücksichtigt die interne thermische Bewegung der Atome im Molekül sowie Kapillarwellen auf der Wasseroberfläche, die die Rauhigkeit der Grenzfläche verursachen^[19, 21b, c]. Der Faktor $V(q_z)$ in Gleichung (8) beschreibt die Interferenz von aufwärts gebeugten Strahlen mit abwärts gebeugten und anschließend von der Grenzfläche reflektierten Strahlen^[18a]. Nur für q_z -Werte nahe $1/2 q_c$ weicht $V(q_z)$ von 1 ab und trägt mit einem scharfen Peak zu I bei (vgl. Abb. 8 und den zugehörigen Text).

Sowohl die BR- als auch die XR-Methode liefern Informationen über die vertikale Änderung der Elektronendichte; dennoch unterscheiden sich die beiden Verfahren grundlegend. 1. Der Bragg-Stab, der unter streifendem Einfall an einem gegebenen Beugungsmaximum gemessen wird, wird ausschließlich durch kristallines Material hervorgerufen. Im Gegensatz dazu wird bei der Bestimmung des Reflexionsgrades von Röntgen-Strahlung, unabhängig vom Bedeckungsgrad und der Struktur in der Filmebene, ein über die gesamte bestrahlte Fläche gemitteltes Signal gemessen. 2. Da zudem die Moleküle in den zur Streuung beitragenden Kristalliten

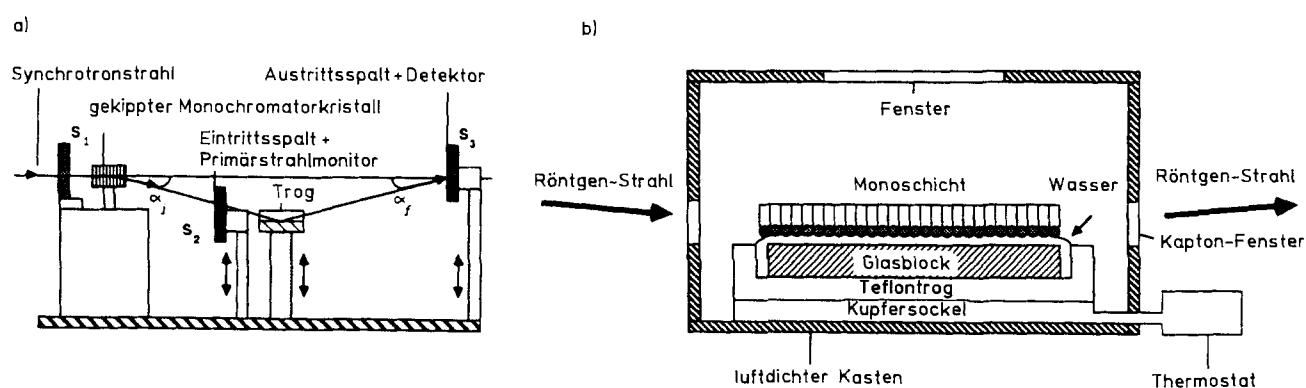


Abb. 6. Beispiel für den experimentellen Aufbau eines Diffraktometers für die Untersuchung von Flüssigkeitsoberflächen (Meßstand D4, Synchrotronquelle am HASYLAB, Hamburg). a) Seitenansicht der Streuebene. Der Strahlverlauf wird durch Spalte definiert, der monochromatische Strahl durch Kippung des Monochromatorkristalls nach unten abgelenkt. Die Intensität des einfallenden Strahls wird nach der Blende S_2 gemessen. b) Die vergrößerte Ansicht des Langmuir-Trogs zeigt die auf einem dünnen Wasserfilm gespreitete Monoschicht. Der Glasblock garantiert einen dünnen Flüssigkeitsfilm (Dicke ca. 0.3 mm), so daß Oberflächenkapillarwellen wirksam unterdrückt werden.

eine bestimmte Orientierung relativ zu q_{hk} aufweisen, hängt das BR-Intensitätsprofil sehr empfindlich davon ab, in welche azimutale Richtung die Moleküle geneigt sind. Die XR-Methode hingegen mittelt über sämtliche Azimutwinkel und liefert daher keine Informationen über die azimutale Molekülorientierung.

Wir möchten nun kurz eine mögliche experimentelle Umsetzung (Abb. 6) der in Abbildung 5 gezeigten Streugeometrie^[31-33] beschreiben. Die horizontal von links einfallende Synchrotronstrahlung (Abb. 6a) wird durch eine geeignete Blende S_1 begrenzt. Ein monochromatischer Strahl wird durch Bragg-Reflexion an einem Monochromatorkristall, typischerweise einem idealen Ge-Kristall in (111)-Orientierung, aus dem „weißen“ Spektrum herausgefiltert. Durch Neigung der Netzebenennormale des Monochromatorkristalls gegenüber der Horizontalen läßt sich der monochromatische Strahl nach unten ablenken, und man erhält streifenden Einfall auf die horizontale Flüssigkeitsoberfläche. Die Probe ist auf einem Hubtisch montiert, so daß die Flüssigkeitsoberfläche stets den monochromatischen Strahl schneidet. Durch eine vor der Probe angebrachte Blende S_2 mit engem Spalt wird ein geeignetes Strahlprofil auf der Flüssigkeitsoberfläche definiert. Mit der Blende S_3 wird die diffuse Untergrundstreuung in der Umgebung des reflektierten Strahls eliminiert. Der Spalt S_3 ist gemeinsam mit einem Szintillationszähler auf einem Hubtisch montiert; dieser wiederum ist auf einem Diffraktometerarm angebracht, der um eine durch die Probenmitte verlaufende vertikale Achse gedreht werden kann. Für Beugungsmessungen in der Filmebene wird der Spalt S_3 durch einen Soller-Blendensatz, der eine Kollimation von 1 bis 2 mrad ermöglicht, ersetzt und anstelle des Szintillationszählers ein ortsempfindlicher Detektor für die Bragg-Stab-Messungen verwendet (siehe Abb. 5).

2.3. Röntgenfluoreszenzmethoden

Bestrahlt man Atome mit Röntgenquanten, deren Energie höher ist als die der Absorptionskanten, so senden die Atome eine charakteristische Sekundärstrahlung aus, deren Intensität proportional zur Zahl der angeregten Atome ist. So kann man beispielsweise durch Verwendung monochromatischer Röntgen-Strahlung mit einer Energie höher als die der K-Absorptionskante eines in der Subphase gelösten Ions die Tiefenabhängigkeit der Konzentration dieses Ions in der Subphase untersuchen. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, läßt sich die Eindringtiefe der Primärstrahlung und damit die Tiefe, bis zu der die in der Subphase gelösten Ionen angeregt werden, durch Variation von α_i in der Nähe des kritischen Winkels α_c genau einstellen. Grob gesagt ist die Intensitätsänderung der Sekundärstrahlung dann proportional zur Änderung der Konzentration der angeregten Ionen mit dem Abstand zur Grenzfläche^[34].

Dieses Verfahren der nahezu vollständigen äußeren Fluoreszenz (*Near-total External Fluorescence*, NTEF) liefert Informationen über die vertikale Änderung der Konzentration des fluoreszierenden Ions. Bei einer Variante dieser Methode, der Oberflächen-EXAFS-Spektroskopie (*Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure*, SEXAFS), wird die Änderung der Fluoreszenzstrahlungsintensität in Abhängigkeit von der Energie der Anregungsstrahlung bestimmt; die

Wellenlänge der Anregungsstrahlung wird hierbei im Bereich der Absorptionskante des zu untersuchenden Atoms kontinuierlich verändert^[22]. Indem man den Einfallswinkel so wählt, daß $\alpha_i > \alpha_c$ gilt, läßt sich die Eindringtiefe auf Werte unter 100 Å begrenzen. Mit dem Standardauswertungsverfahren für EXAFS-Spektroskopie erhält man die Atompaar-Korrelationsfunktion der Oberflächenschicht für kurze Atomabstände (diese Funktion ist ein Maß für die relative Häufigkeit interatomarer Abstände im untersuchten System). Aus der Änderung dieser Funktion in Abhängigkeit vom Oberflächendruck in einer auf der Subphase abgeschiedenen monomolekularen Schicht lassen sich interatomare Abstände in einer an der Grenzfläche zwischen Monoschicht und Subphase befindlichen Ionenschicht bestimmen, die durch Adsorption von Ionen aus der Subphase entstanden ist^[22].

Aus einer Kombination von NTEF und SEXAFS erhält man folglich Informationen über die vertikale und die horizontale Anordnung der untersuchten Ionen nahe der Oberfläche. Man muß jedoch beachten, daß die SEXAFS-Spektroskopie, im Gegensatz zur GID-Methode, nur Strukturinformation im Bereich kurzer Abstände in der Ebene, günstigstenfalls bis zum übernächsten Nachbarn liefert. Die GID-Methode wiederum ist nur dann anwendbar, wenn sich die Fernordnung über ausreichend große Entfernung (≥ 100 Å) erstreckt. Die SEXAFS-Spektroskopie hingegen macht auch bei völlig amorphen Systemen Aussagen über die mittleren Abstände zu den nächsten Nachbarn des untersuchten Ions oder Atoms möglich.

2.4. Stehende Röntgenwellenfelder

Stehende Wellenfelder entstehen, wenn sich zwei kohärente ebene Wellen im selben Raumgebiet überlagern^[23]. Dies ist schematisch in Abbildung 7a gezeigt: Durch Interferenz zwischen einer einfallenden Planwelle mit Wellenvektor k_i und der an einer spiegelnden Oberfläche reflektierten Welle mit Wellenvektor k_r entsteht eine stehende Welle.

Üblicherweise verwendet man die dynamische Bragg-Beugung an idealen Einkristallen zur Erzeugung eines stehenden Röntgenwellenfeldes; die Periode d der stehenden Welle entspricht dann exakt dem Abstand der streuenden Netzebenen des Kristalls. Bei Filmen mit einer Dicke zwischen 20 und 100 Å, die auf einer Kristalloberfläche adsorbiert sind, benötigt man langperiodische stehende Röntgenwellenfelder^[24], die sich durch Bragg-Beugung an synthetischen Mikroschichtstrukturen (*Layered Synthetic Microstructures*, LSM, Abb. 7b) erzeugen lassen. Die zu Beugungszwecken hergestellten LSM sind periodische Schichtstrukturen aus 10 bis 200 Schichtpaaren, wobei die Einzelschichten abwechselnd aus Material hoher und niedriger Elektronendichte (z. B. W und Si) bestehen. Man erhält auf diese Weise Streuebenen mit Abständen von 20 bis 200 Å. Auch durch äußere Totalreflexion lassen sich langperiodische stehende Röntgenwellenfelder erzeugen, und zwar wenn der Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel α_c ist (Abb. 7a). Die Periode der stehenden Welle beträgt dann $d = \lambda/2 \sin \alpha_i$.

Der Effekt von stehenden Wellenfeldern läßt sich experimentell beispielsweise so bestimmen, daß mit einem über der Oberfläche angebrachten energieauflösenden Detektor die Röntgenfluoreszenzstrahlung gemessen wird, die von Ato-

men emittiert wird, die an der Kristalloberfläche adsorbiert sind oder sich in deren Nähe befinden. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung hängt von der Lage dieser Atome ab, da sich Periode und Phase der stehenden Welle mit dem Einfallwinkel der Primärstrahlung ändern. Abbildung 7b

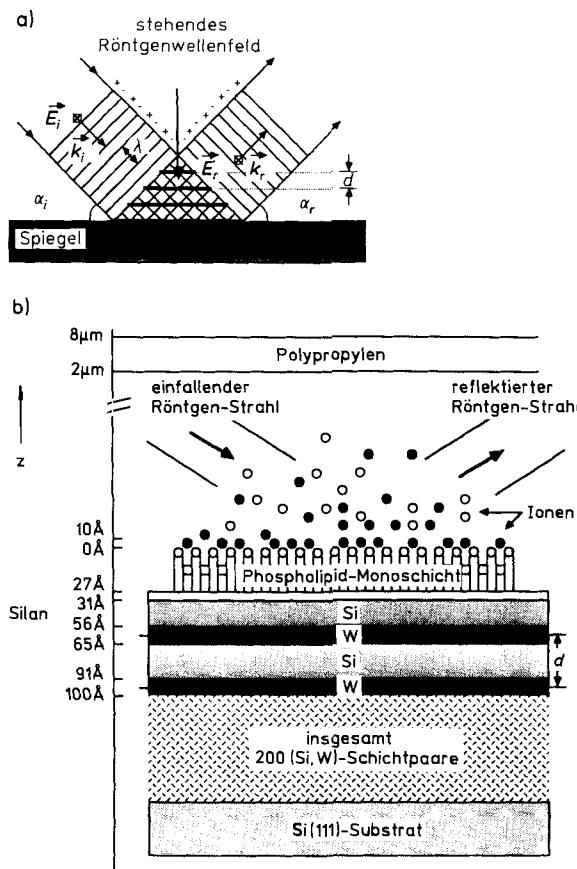


Abb. 7. a) Entstehung eines stehenden Röntgenwellenfeldes durch Interferenz zwischen einfallender (E_i) und spiegelnd reflektierter ebener Welle (E_r) oberhalb einer Spiegeloberfläche. Aus den Schnittpunkten der Wellenberge (mit + markierte Linien) und -täler (mit - markierte Linien) der beiden ebenen Wellen folgt, daß die Bäuche der stehenden Welle parallel zur Spiegeloberfläche verlaufen. Da die äußere Totalreflexion von Röntgen-Strahlen mit Wellenlängen im Å-Bereich bei Einfallwinkel unter 0.5° auftritt, beträgt d typischerweise zwischen 100 und 1000 Å. b) Das Schema zeigt eine Phospholipid-Monoschicht auf einer silanierten synthetischen Si/W-Mikroschichtstruktur (LSM). In dem mit diesem Bild beschriebenen Experiment [24b] steht die Kopfgruppe (mit der anionischen Phosphatgruppe) in Kontakt mit einer 0.1 mM $ZnCl_2$ -Lösung, aus der sie Zn^{2+} -Ionen elektrostatisch bindet. Zwischen dem Polypropylen-Film und dem LSM-Trägermaterial befindet sich eine 2 μm dicke Wasserschicht.

illustriert eine interessante Anwendung dieses Verfahrens beim Studium von Ion-Tensid-Wechselwirkungen; hierbei werden die Grenzflächen zwischen adsorbierten geladenen Monoschichten und die Verteilung der Gegenionen in der Lösung untersucht^[24b].

3. Allgemeine Packungseigenschaften monomolekularer Langmuir-Schichten auf Wasser

Vor der Entwicklung oberflächensensitiver Röntgenbeugungsmethoden griff man, wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt, auf das Wissen über die Molekülanordnung im dreidimensionalen Zustand zurück, um ein besseres Verständnis der Struktur und des Verhaltens von Molekülen in monomo-

lekularen Schichten zu erlangen. Eine völlig analoge Packung ist jedoch wegen der unterschiedlichen Umgebungen im zwei- und dreidimensionalen Zustand nicht immer möglich. Die Phasendiagramme, die für solche Verbindungen aus Oberflächendruck-Flächen-Messungen (π -A-Messungen) konstruiert wurden, zeigten zwar in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Kettenlänge Phasengrenzen, sie lieferten aber nur wenig Information über die Strukturen dieser Phasen. Heute ist es mit dem in jüngster Vergangenheit mit den beschriebenen oberflächensensitiven Untersuchungsmethoden erworbenen Wissen möglich, die Packung in solchen Langmuir-Filmen mit nahezu atomarer Auflösung zu untersuchen. Obwohl GID-Messungen an mehreren Langmuir-Monoschichtsystemen durchgeführt wurden, konnten die Strukturen solcher monomolekularen Schichten über den gesamten Phasenbereich mit dem GID-Verfahren nur im Fall der Fettsäuren $C_{20}H_{41}CO_2H$ und $C_{21}H_{43}CO_2H$ (siehe Abschnitt 3.2) aufgeklärt werden. Im folgenden möchten wir ein oder zwei Beispiele aus jeder bis heute untersuchten Verbindungsklasse exemplarisch vorstellen: Alkohole, Amide, Carbonsäuren, Carboxylate mit zweiwertigen Kationen, α -Aminosäuren und Phospholipide (die chemischen Formeln und die hier verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt). Verbindungen der beiden letztgenannten Klassen weisen jeweils ein asymmetrisches C-Atom auf, dessen Chiralität mit (R) oder (S) bezeichnet wird.

Tabelle 1. Abkürzungen und zugehörige Namen sowie chemische Formeln der hier diskutierten, zum Aufbau von Monoschichten verwendeten Verbindungen.

Abkürzung	Name der Verbindung	chemische Formel
C_nOH	aliphatische primäre Alkohole	$C_nH_{2n+1}OH$
C_nCO_2H	aliphatische primäre Carbonsäuren	$C_nH_{2n+1}COOH$
C_nCONH_2	aliphatische primäre Amide	$C_nH_{2n+1}CONH_2$
$C_{19}CONHC_2H_4CO_2H$	<i>N</i> -Icosanoyl- β -alanin	$C_{19}H_{39}CONHC_2H_4CO_2H$
DMPE	Dimyristoylphosphatidylethanolamin	$C_{31}H_{52}COOCH_2CH(OOCC_{13}H_{27})-CH_2PO_4^-C_2H_4NH_3^+$
PL	Palmitoylargin	$C_{15}H_{31}CONHC_6H_4CHNH_3^+CO_2^-$
PFA	„Perfluor“dodecyl-aspartat	$C_{10}F_{21}C_2H_4OCOCH_2CHNH_3^+CO_2^-$

An dieser Stelle ist es angebracht, die Ermittlung der Elementarzellengröße und der Molekülorientierung mit der GID-Methode an einfachen Beispielen zu beschreiben. Wir betrachten dazu ein Molekül mit frei rotierender Alkankette, d.h. mit Zylindersymmetrie. Für die Packung solcher Moleküle sind drei Zelltypen denkbar (Abb. 8): eine hexagonale Zelle ($a = b$, $\gamma = 120^\circ$), eine verzerrt-hexagonale Zelle ($a = b$, $\gamma \neq 120^\circ$), die eigentlich richtiger als zentrierte rechtwinklige Zelle ($a' = |a + b|$, $b' = |a - b|$) zu beschreiben ist, sowie eine schiefwinklige Zelle ($a \neq b \neq |a + b|$). In der hexagonalen Zelle sind die Moleküle bezüglich der Filmebene senkrecht angeordnet, in der verzerrt-hexagonalen Zelle sind sie in eine Symmetrierichtung und in der schiefwinkligen Zelle in eine beliebige Richtung gekippt. Wie bereits erwähnt waren alle bislang mit der GID-Methode untersuchten Langmuir-Schichten „Pulver“ aus statistisch auf der Wasseroberfläche orientierten 2D-Kristalliten, d.h. die GID-Messungen wurden nicht an Einkristallen durchgeführt. Die

Beugungsdiagramme bestanden folglich aus den zusammenfallenden Bragg-Stäben der (h, k, q_z) - und (\bar{h}, \bar{k}, q_z) -Reflexe; die Notation $\{h, k, q_z\}$ bezeichnet beide Reflexe. Im allgemeinen sind die Intensitätsverteilungen entlang der beiden zusammenfallenden Bragg-Stäbe unterschiedlich, solange die Monoschicht keine zweizählige Symmetrie entlang der vertikalen Achse aufweist.

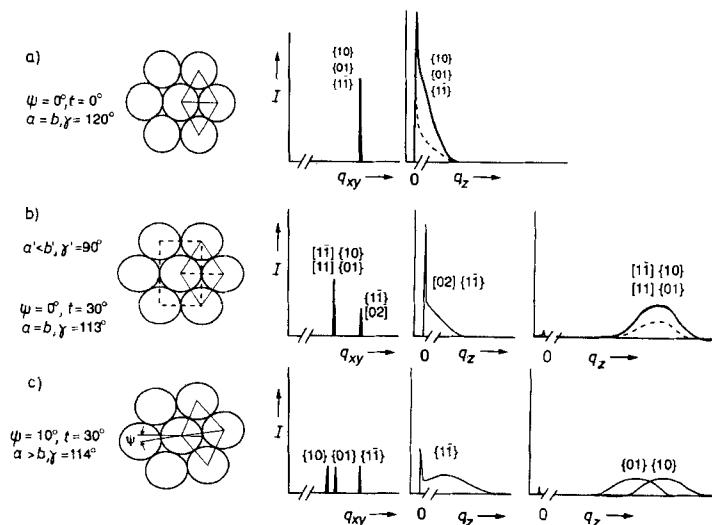
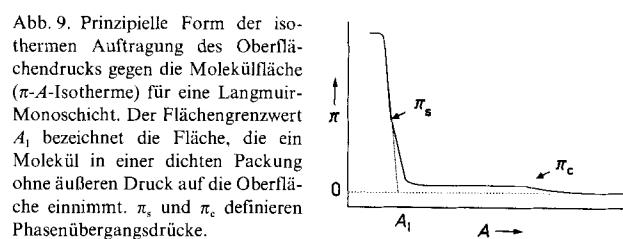


Abb. 8. Drei mögliche Strukturen einer monomolekularen Schicht aus dicht gepackten, frei rotierenden Alkylketten mit den zugehörigen Beugungsmustern. Ganz links sind die schematischen Molekülpakungen für ein hexagonales (a), verzerrt-hexagonales (b) und triklines Gitter (c) gezeigt. Das linke Diagramm zeigt jeweils die über die vertikale Komponente q_z des Wellenvektors integrierten q_{xy} -Beugungsmuster, die beiden rechten die über die korrespondierenden q_{xy} -Werte integrierten Bragg-Stäbe. Die gestrichelten Linien stellen die Intensitäten einzelner durch Miller-Indices gekennzeichneter Reflexe, die durchgezogenen die Intensitäten von 2D-Pulvern dar, d.h. die Summen der durch die gestrichelten Linien markierten Einzelintensitäten. Stehen die Moleküllachsen senkrecht auf der Wasseroberfläche, dann ist das Gitter hexagonal (a), die $\{1,0\}$ -, $\{0,1\}$ - und $\{1,\bar{1}\}$ -Reflexe sind entartet, und ihr Bragg-Stab hat sein Maximum bei $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Sind die Moleküllachsen in Richtung der nächsten Nachbarn gekippt (b), so wird die hexagonale Struktur zu einer zentrierten rechtwinkligen Struktur verzerrt (oben: rechtwinklige Notation; unten: verzerrt-hexagonale Notation). Die Entartung der drei Reflexe wird teilweise aufgehoben, so daß zwei Signale resultieren. Der Bragg-Stab der beiden noch entarteten Reflexe $\{1,0\}$ und $\{0,1\}$ ($\{1,1\}$ und $\{1,\bar{1}\}$ in der rechtwinkligen Notation) ist bei $q_z \geq 0 \text{ \AA}^{-1}$ zentriert. Der Bragg-Stab des $\{1,\bar{1}\}$ -Reflexes ($\{0,2\}$ in der rechtwinkligen Notation) ist weiterhin um $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ zentriert. Sind die Moleküllachsen in keine ausgezeichnete Symmetrierichtung gekippt, so bilden die Schnittpunkte zwischen den dicht gepackten, im Querschnitt kreisförmigen Ketten und der Wasseroberfläche ein schiefwinkliges 2D-Gitter (c). Die Entartung ist vollständig aufgehoben, und die Plakagen der drei Bragg-Stäbe legen den Neigungswinkel wie auch den Azimutwinkel ψ fest.

Die hexagonale Zelle hat drei gleiche Netzebenenabstände d_{hk} : d_{10} , d_{01} und $d_{1\bar{1}}$. Das GID-Spektrum dieser drei Reflexe ist ein einzelner Peak, und die ihnen entsprechenden Bragg-Stäbe erreichen ihr Maximum alle bei $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ (Abb. 8 a). Das GID-Spektrum der verzerrt-hexagonalen Zelle weist zwei Peaks auf (Abb. 8 b). Der eine ist ein Dublett aus den beiden zusammenfallenden $\{1,0\}$ - und $\{0,1\}$ -Reflexen, der andere ist der $\{1,\bar{1}\}$ -Reflex. Der Abstand zwischen den beiden Signalen hängt davon ab, wie stark der Winkel γ von 120° abweicht. Im Fall der schiefwinkligen Zelle wird die Auflösung der drei Signale für die Reflexe $\{1,0\}$, $\{0,1\}$ und $\{1,\bar{1}\}$ durch die Größe der Abweichung von der zentrierten rechtwinkligen (d.h. verzerrt-hexagonalen) Zellsymmetrie festgelegt.

3.1. Phasenübergänge bei Änderung des Oberflächendrucks

Abbildung 9 zeigt eine typische Druck-Flächen-Isotherme für einen Langmuir-Film bei Raumtemperatur. Es ist seit langem bekannt, daß die „Knicke“ in der Isotherme Phasenübergänge anzeigen^[10]. Der Verlauf der Isotherme und die Lage der Knicke sind für eine gegebene monomolekulare Schicht charakteristisch. Bei Raumtemperatur weisen die



Isothermen des Alkohols $C_{21}OH$, der Fettsäure $C_{20}CO_2H$ sowie der α -Aminosäure PFA nur einen ausgeprägten Knick bei π_s auf (zwischen 15 und 30 mNm^{-1}), wohingegen die Isotherme des Phospholipids DMPE zwei Knicke zeigt (π_c liegt im Bereich zwischen 5 und 10 mNm^{-1} , π_s zwischen 20 und 30 mNm^{-1}). Die Isotherme der α -Aminosäure PL weist keinen merklichen Knick auf. Bisher wurde allgemein angenommen, daß eine Abnahme der vom Einzelmolekül eingenommenen Fläche Übergänge von der Gaspause über die

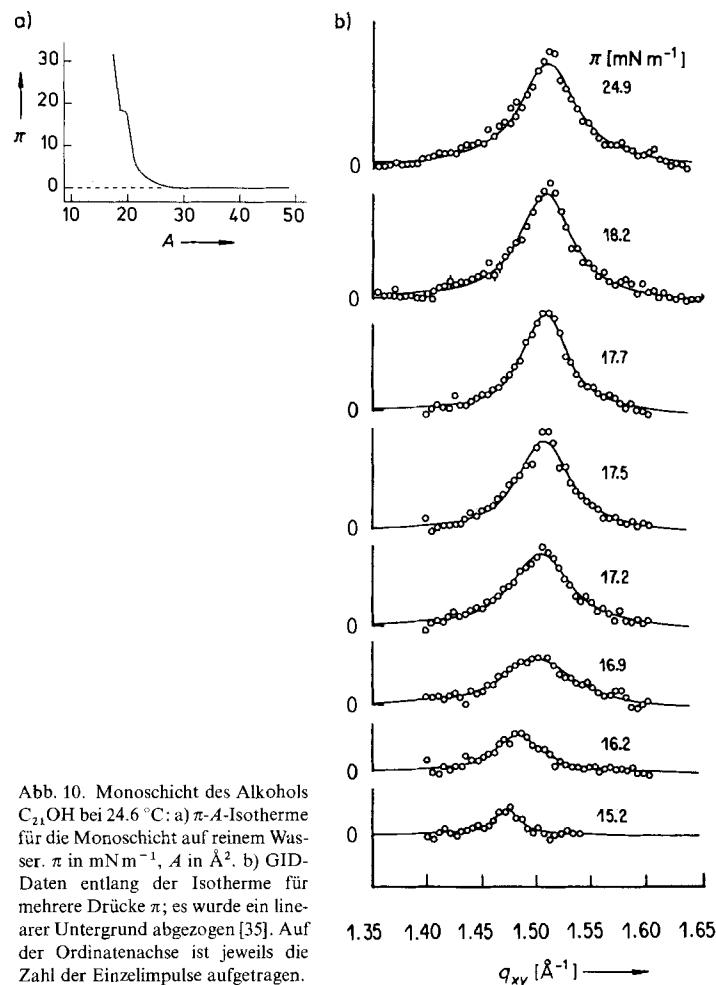


Abb. 10. Monoschicht des Alkohols $C_{21}OH$ bei 24.6°C : a) π -A-Isotherme für die Monoschicht auf reinem Wasser. π in mNm^{-1} , A in \AA^2 . b) GID-Daten entlang der Isotherme für mehrere Drücke π ; es wurde ein linearer Untergrund abgezogen [35]. Auf der Ordinatenachse ist jeweils die Zahl der Einzelimpulse aufgetragen.

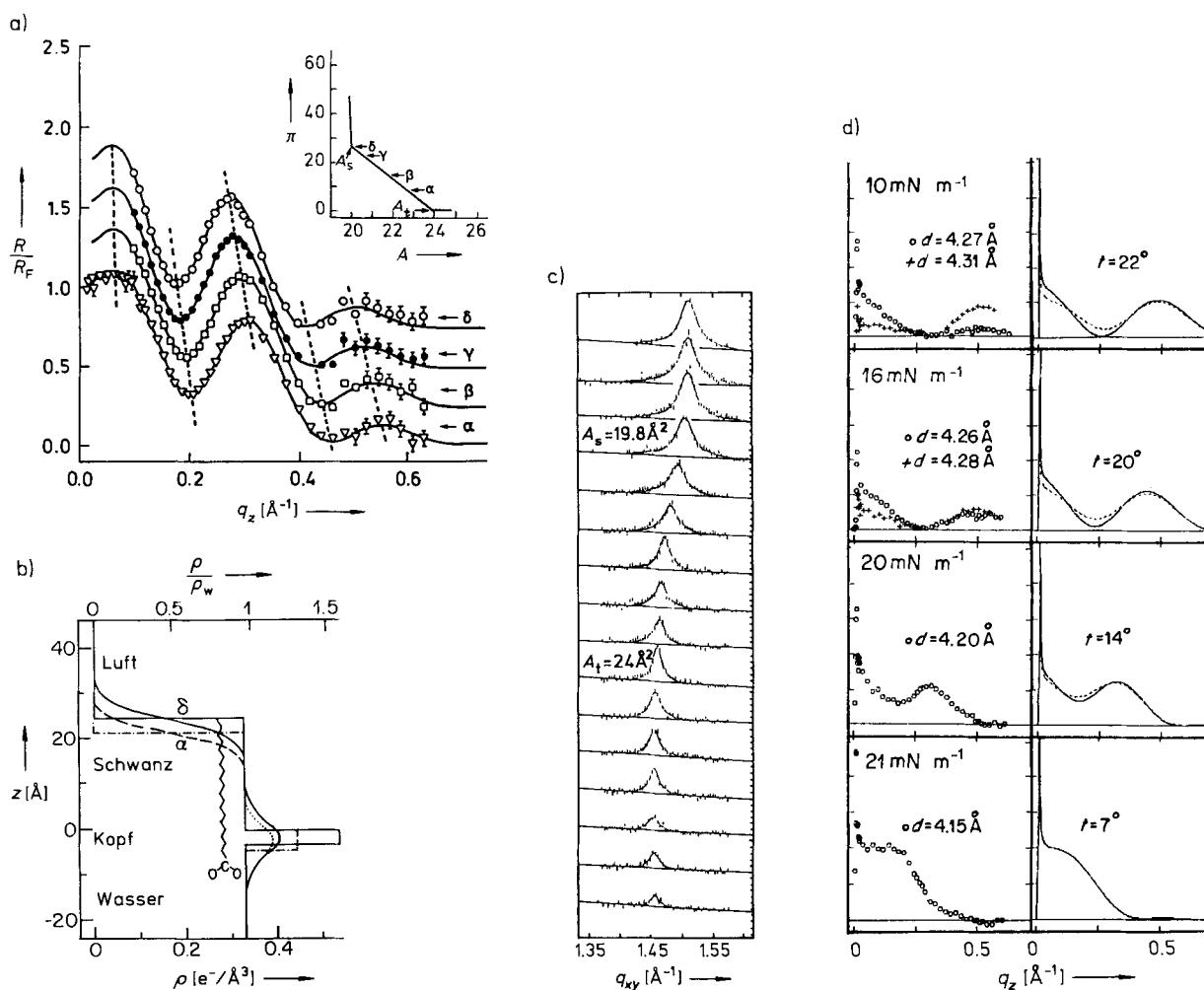


Abb. 11. Icosansäure-Monoschicht auf reinem Wasser bei Raumtemperatur: a) Normierte XR-Daten für steigenden Oberflächendruck (π - δ). Der Einschub zeigt die π - A -Isotherme der Monoschicht mit den Punkten, an denen die XR-Messungen durchgeführt wurden. b) Angepaßtes Modell der vertikalen Elektronendichte $\rho(z)$. Unter Druck nimmt die Dicke der Monoschicht zu, während die Dichte in der Kettenregion, wie der Übergang von den gestrichelten Linien zu den durchgezogenen Linien zeigt, konstant bleibt. c) GID-Daten bei abnehmender mittlerer Molekülfäche (von unten nach oben) A_s und A , sind die im π - A -Diagramm (Abb. 11 a) markierten Flächen. d) Links: Bragg-Stäbe des 2D-Pulvers bei Oberflächendrücken von 10, 16, 20 und 21 mN m^{-1} . Bei 20 und 21 mN m^{-1} fallen die optimalen q_{xy} -Werte für die verschmelzenden Peaks bei $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ und $q_z > 0 \text{ \AA}^{-1}$ zusammen, bei niedrigeren Oberflächendrücken spalten sie in die mit Kreisen (optimales q_{xy} für $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$) und Kreuzen (optimales q_{xy} für $q_z = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$) gekennzeichneten Signale auf. Rechts: Berechnete Bragg-Stab-Profilen für ein Schichtmodell, in dem die Moleküle mit dem Winkel t in die Richtung ihrer nächsten Nachbarn gekippt sind. Die Modellparameter wurden größtenteils aus den XR-Daten ermittelt. Die gestrichelte Linie wurde durch Einbau einer Störung in das Modell erhalten: Die Moleküle wurden in eine Richtung gekippt, die um 8° von der ausgezeichneten Symmetrierichtung abwich.

„flüssig-expandierte“ und die „flüssig-kondensierte“ Phase zum kristallinen Festkörper induziert^[10]. Die Analyse der GID-Daten mehrerer Systeme offenbarte jedoch eine hohe Kristallinität im unkomprimierten Zustand sowie eine Tendenz zu abnehmender Kristallinität bei Druckerhöhung. Die Ergebnisse von GID- und XR-Messungen ermöglichen somit eine genauere Beschreibung der Phasen.

3.1.1. Fettsäuren und Fettalkohole

Das GID-Diagramm von Henicosanol^[35] C_{21}OH enthält in einem Oberflächendruckbereich von 15–30 mN m^{-1} (Abb. 10 a) und einem Temperaturbereich von 15–30 °C nur einen Peak, dessen Form in Abhängigkeit vom Druck für eine Temperatur (24.6 °C) in Abbildung 10 b beispielhaft gezeigt ist. Die allmähliche Intensitätsabnahme bei Werten unterhalb von π_s wurde auf das Auftreten von *gauche*-Defekten in der Kohlenwasserstoffkette zurückgeführt^[35]. Der Knick in Abbildung 10 a entspräche dann dem niedrigsten Druck, bei dem sämtliche *gauche*-Konfigurationen verschwunden

sind. Bei höheren Drücken sind alle Moleküle völlig gerade aufgerichtet, d.h. die hydrophoben Reste liegen in all-*trans*-Konformation vor.

Messungen der GID-, Bragg-Stab- und XR-Intensitäten von Icosansäure^[19, 28] $\text{C}_{19}\text{CO}_2\text{H}$ entlang der Raumtemperatur-Isotherme (Abb. 11) hatten zu einer anderen Interpretation geführt: Der Abfall der GID-Intensität mit abnehmendem Oberflächendruck wurde auf eine stetige Änderung des Neigungswinkels der starren, parallel ausgerichteten Moleküle zurückgeführt.

Der Struktur bei niedrigen Drücken wurde eine verzerrt-hexagonale Elementarzelle zugeordnet, in der die Moleküle jeweils in Richtung der nächsten Nachbarn gekippt sind. Eine solche Zelle ergibt zwei Beugungssignale; das eine entspricht dem $\{1, \bar{1}\}$ -Reflex, das andere den $\{1, 0\}$ - und $\{0, 1\}$ -Reflexen. Die für C_{21}OH veröffentlichten Resultate^[35] lassen sich möglicherweise auf ähnliche Weise interpretieren. Allerdings würden erst BR- und XR-Messungen an diesem System eine schlüssige Antwort ermöglichen.

Die Ergebnisse der GID- und XR-Untersuchungen an $\text{C}_{19}\text{CO}_2\text{H}$ auf reinem Wasser liefern uns Informationen über

die Packung der Carboxygruppen im komprimierten geordneten Zustand bei Raumtemperatur. Auf den ersten Blick läßt die hexagonale Zelle auf eine völlige Unordnung bezüglich der Rotation um die Kettenachse schließen. In der Tat liegt eine solche strukturelle Unordnung im Fall des Alkohols $C_{21}OH$ vermutlich vor. Dies ist für aliphatische Carbonsäuren jedoch kaum möglich, da sonst sehr kurze Abstände $d_{O-O} \approx 1.5 \text{ \AA}$ zwischen benachbarten O-Atomen mit direktem Kontakt der freien Elektronenpaare (Abb. 12) resultieren würden. Zahlreiche Untersuchungen^[36] haben ge-

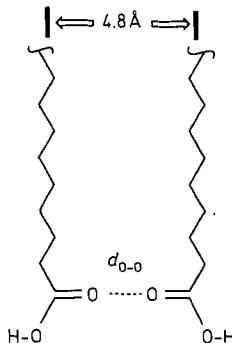


Abb. 12. Enge Kontakte (O-O-Abstände d_{O-O}) zwischen benachbarten O-Atomen zweier Fettsäuremoleküle. Die Moleküle haben einen Abstand von 4.8 \AA und sind durch Rotation um eine C_2 -Achse ineinander überführbar.

zeigt, daß zwei benachbarte O-Atome in solchen Fällen bevorzugt einen Abstand von 3.5 \AA aufweisen. Ob die gehinderte Rotation der Carbonsäuremoleküle eine hexagonale Symmetrie (jedoch nicht die hexagonale Elementarzelle) ausschließt, ist daher umstritten.

3.1.2. Phospholipide

Es existieren zahlreiche Übersichten über die extensiven röntgenographischen Oberflächenuntersuchungen an monomolekularen Phospholipidschichten unter dem Aspekt der Strukturänderungen entlang der π - A -Isotherme^[32, 37]. Wir beschränken die Diskussion daher auf die kondensierte Monoschicht von α -Dimyristoylphosphatidylethanolamin (DMPE, siehe Tabelle 1) unter dem Aspekt der molekularen Packung (die Isotherme ist in Abb. 13 a gezeigt).

Die GID-Messungen^[32] ergaben im Druckbereich zwischen 10 und 38 mN m^{-1} einen einzigen Peak. Die Änderung einiger Signalcharakteristika mit dem Oberflächendruck ist in Abbildung 13 b gezeigt. Die Beugungsdaten für $\pi_c < \pi < \pi_s$ sind mit der Koexistenz einer nichtbeugenden flüssigen Phase und einer „Gel“-Phase in Einklang, wobei die Kohärenzlänge L mit steigendem Druck zunimmt. In der kondensierten Phase (oberhalb von π_s) beträgt die Kohärenzlänge maximal 50 Gitterabstände, d.h. die monomolekulare Schicht besteht aus einer kristallinen festen Phase, die allerdings viele Fehlstellen aufweist. Die Ergebnisse von XR-Messungen (Abb. 13 c) deuten möglicherweise auf eine Ordnung der Kopfgruppen in der kondensierten Phase hin.

Über die Packungsanordnung der hydrophoben Ketten und der hydrophilen Kopfgruppen $\text{PO}_4^- - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_3^+$ ist wenig bekannt; gewisse Informationen dazu lassen sich aus der dreidimensionalen Kristallstruktur der racemischen Dilaurylderivate *rac*-DLPE gewinnen, deren Packungsanordnung^[38] in Abbildung 14 gezeigt ist. Es ist bemerkens-

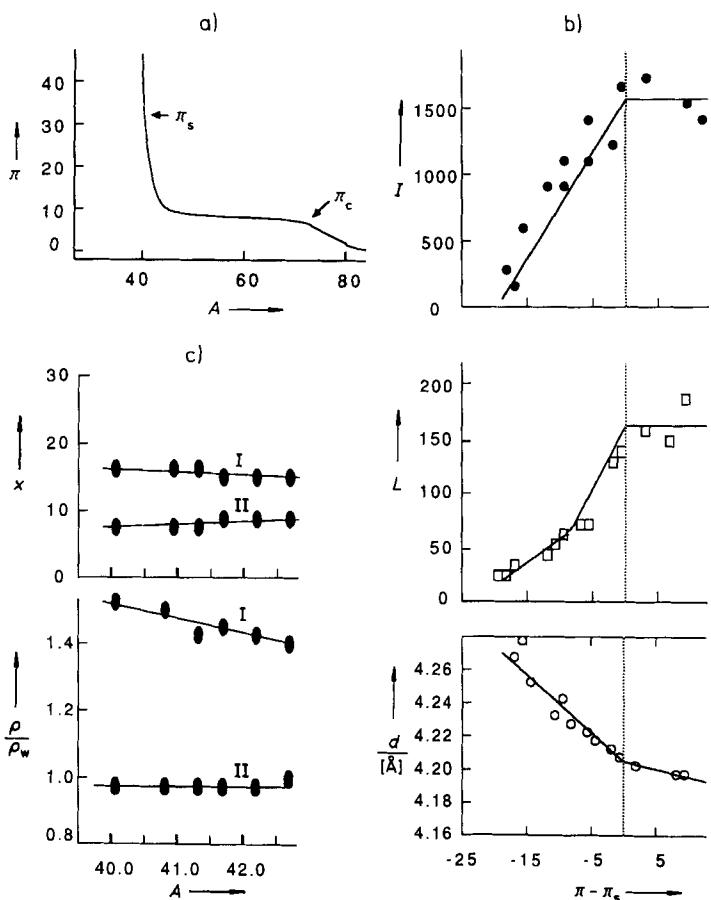


Abb. 13. Monoschicht des Phospholipids DMPE auf reinem Wasser bei Raumtemperatur. a) π - A -Isotherme; π in mNm^{-1} , A in \AA^2 . b) Drei Parameter, die aus den GID-Daten als Funktion des Oberflächendrucks abgeleitet wurden: die integrierte GID-Signalintensität I in willkürlichen Einheiten, die Kohärenzlänge L und der Gitterabstand d . c) Bei der Anpassung der XR-Daten verwendete Modellparameter (Dicke x [\AA] und Elektronendichte $\rho(z)$ relativ zu der von Wasser (ρ_w)) für die Kopf- (II) und die Kettendichten (I).

wert, daß der intensivste Reflex der Schichtstruktur von *rac*-DLPE einen Abstand von 4.2 \AA entspricht – ein Abstand, der auch aus dem GID-Peak der komprimierten Monoschicht von enantiomerenreinem DMPE (Abb. 13 b unten)

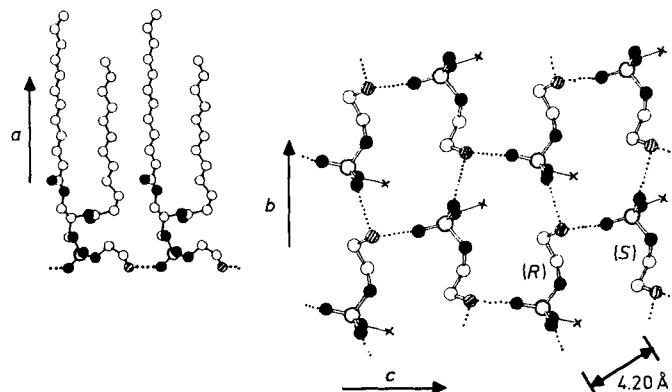


Abb. 14. Schichtstruktur von *rac*-DLPE im Kristall. Die H-Atome wurden weggelassen. Links: Blick entlang der c -Achse; rechts: Blick entlang der a -Achse; die Kohlenwasserstoffketten sind hier der Übersichtlichkeit halber nur durch kleine Kreuze symbolisiert. Die Moleküle sind durch $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken verknüpft (gestrichelte Linien) und durch Translation entlang der b -Achse (Moleküle mit gleicher Konfiguration) sowie über eine Gleitspiegelebene entlang der c -Achse (Spiegelbildisomere) ineinander überführbar. Man beachte den charakteristischen Abstand von 4.20 \AA , der dem System durch die molekulare Packung aufgezwungen wird. ● = O, ○ = N, ○ = C, P.

erhalten wird; dies deutet auf ähnlich gepackte hydrophobe Ketten hin. Im 3D-Kristall bilden die Moleküle eine Doppelschicht; innerhalb jeder Schicht sind die Kopfgruppen gleit- und translationssymmetrisch angeordnet und durch $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken verknüpft. Die gleiche Kopfgruppenpackung tritt auch in der Kristallstruktur von (2-Aminoethyl)phosphat $\text{HOPO}_2^- \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ auf^[39]. Der Gedanke liegt nahe, daß die Kopfgruppen in enantiomerenreinen Monoschichten von DMPE und DLPE auch in einer Anordnung mit Pseudogleitsymmetrie gepackt sein könnten. Allerdings wurden die Untersuchungen der monomolekularen DLPE- und DMPE-Schichten mit dem natürlich vorkommenden reinen (*S*)-Enantiomer durchgeführt. Weiterhin muß man beachten, daß die Dicke der Kopfgruppenenschicht im 3D-Kristall 5.5 Å beträgt, während die XR-Daten der monomolekularen Schichten Werte zwischen 7.15 und 9.5 Å ergeben.

3.1.3. α -Aminosäuren

Oberflächenaktive α -Aminosäuren wurden zur (flächen)orientierten Kristallisation von α -Glycin und von NaCl an der Monoschicht-Flüssigkeits-Grenzfläche eingesetzt^[13] (vgl. Abschnitt 5). An zwei dieser monomolekularen Schichten wurden GID- und XR-Messungen durchgeführt, um mit unabhängigen Experimenten die Ähnlichkeit oder Komplementarität der Kopfgruppenpackung der Monoschichtmoleküle und die Schichtstruktur der an der Grenzfläche haftenden Kristallfläche zu ermitteln^[25, 26, 30]. Im folgenden beschreiben wir die Packungseigenschaften der beiden α -Aminosäuretenside PL und PFA (siehe Tabelle 1).

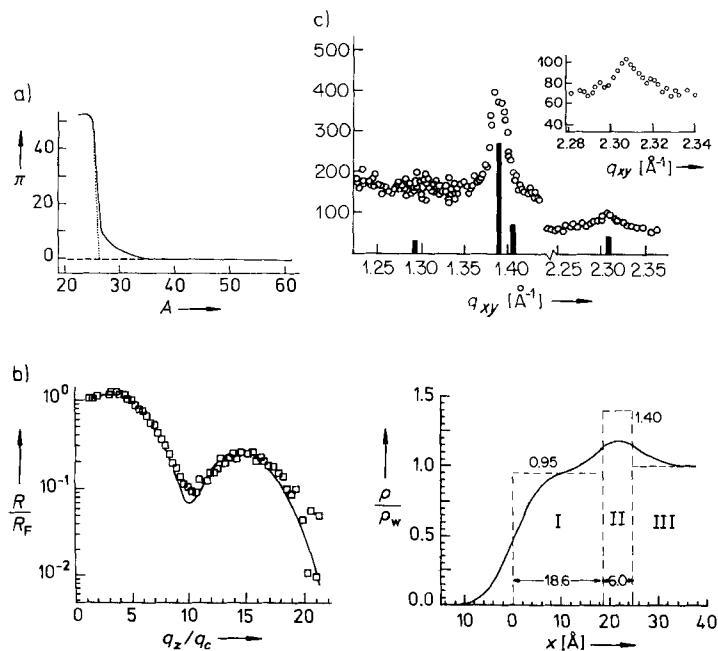


Abb. 15. (R)-PL-Monolagen auf reinem Wasser bei Raumtemperatur. a) π -A-Isotherme. b) Links: Die experimentellen normierten R -Werte und die Kurve des daran angepaßten theoretischen Modells. Rechts: Verfeinerte Molekül elektronendichte $\rho(z)$ relativ zu der von Wasser (ρ_w , Bereich III). Das Modell für die PL-Moleküle besteht aus zwei Schichten, einer für die Kopfgruppe (II) und einer für den Kohlenwasserstoffrest (I). Die durchgezogene Linie entspricht dem Modell „verschmierter“ Schichten (Unschärfeparameter $\sigma = 2 \text{ \AA}$). c) GID-Daten für eine komprimierte PL-Monolage. Die unter den Peaks angegebenen, berechneten relativen Intensitäten für das Modell (Abb. 16) wurden mit Ausnahme eines Skalierungsfaktors und der Debye-Waller-Faktoren ohne freie Parameter berechnet.

Palmitoyllysin (PL): Die Packung der monomolekularen Schicht wird hauptsächlich durch die $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken der α -Aminosäurekopfgruppen $\text{NH}_3^+ - \text{CH} - \text{CO}_2^-$ und der Amidfunktionen $\text{CO} - \text{NH}$ innerhalb der Kette festgelegt. Abbildung 15a zeigt die π -A-Isotherme einer monomolekularen PL-Schicht. GID-Untersuchungen ergaben, daß eine komprimierte (ca. 25 mNm^{-1}) PL-Monolage kristalline Domänen mit einer Kohärenzlänge L von etwa 500 Å aufweist. Das Beugungsmuster^[25] besteht aus zwei Bragg-Peaks (Abb. 15c). Die bei der GID-Analyse berechneten Lagen und Intensitäten der Modellstruktur^[25, 40] sind ebenfalls in Abbildung 15c gezeigt. Die Analyse der experimentellen XR-Daten (Abb. 15b) ergab einen Neigungswinkel der Molekülkettenachse gegenüber der Vertikalen von etwa 30°. Abbildung 16 zeigt die ermittelten Zellachsen und die Packungsanordnung in der PL-Monolage. Die α -Aminosäurekopfgruppen $\text{NH}_3^+ - \text{CH} - \text{CO}_2^-$ sind ähnlich angeordnet wie in kristallinem α -Glycin oder in anderen natürlich vorkommenden hydrophoben α -Aminosäuren^[41-43]. Die linearen $\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen in der Kette, die benachbarte Moleküle entlang des (*a* + *b*)-Direktors verknüpfen (Abb. 16b), erfordern einen Kettenachsenneigungswinkel von 30°, wie er auch unabhängig aus den XR-Messungen abgeleitet wurde.

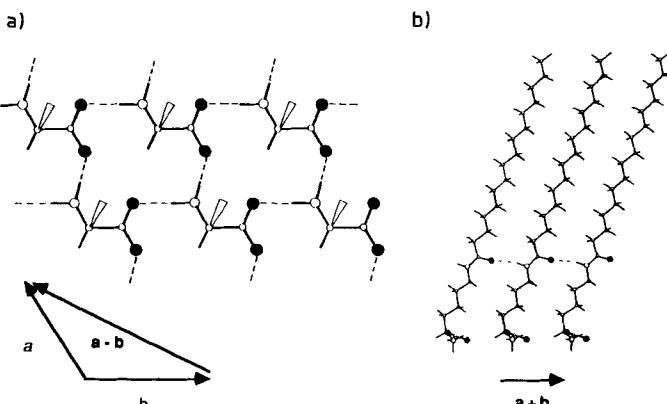


Abb. 16. Modellvorstellung zur Packung von (R)-PL-Monolagen auf reinem Wasser mit $\pi = 25 \text{ mNm}^{-1}$. a) Senkrecht zur Monolage-Ebene; die hydrophoben Ketten sind durch Keile, die $\text{CO}_2^- \text{NH}_3^+$ -Wasserstoffbrücken durch gestrichelte Linien symbolisiert. b) Die Seitenansicht in Richtung der (*a* - *b*)-Achse zeigt, daß die Moleküle in einer Reihe parallel zur (*a* + *b*)-Vorzugsrichtung ausgerichtet und über $\text{CO} - \text{NH}$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen verknüpft sind. ● = O.

„Perfluor“dodecylaspartat (PFA): PFA verhält sich unter Kompression dahingehend ähnlich wie Icosansäure, daß der Molekelnneigungswinkel mit steigendem Oberflächendruck kontinuierlich abnimmt^[30a]. Daneben weist das System jedoch einige abweichende Eigenschaften auf. Bei niedrigem Oberflächenbedeckungsgrad (Punkte α , β und γ auf der Isotherme in Abb. 17a) lagern sich die PFA-Moleküle zu großen Kristalldomänen zusammen. Wie die Analyse der drei Reflexe in Abbildung 17d zeigt, ordnen sie sich dabei in einer schiefwinkligen Zelle an und sind um etwa 22° gegenüber der Oberflächennormale in Richtung der nächsten Nachbarn gekippt (siehe Abb. 18). Bei Druckerhöhung verschmelzen die drei Peaks zunächst zu zwei (Abb. 17c), bei weiterer Kompression schließlich zu einem (Abb. 17b). Dies zeigt, daß die Symmetrie der Elementarzelle (jedoch nicht die der Monolagestruktur) von schiefwinklig (Abb. 17d) über verzerrt-hexagonal (Abb. 17c) schließlich in hexagonal

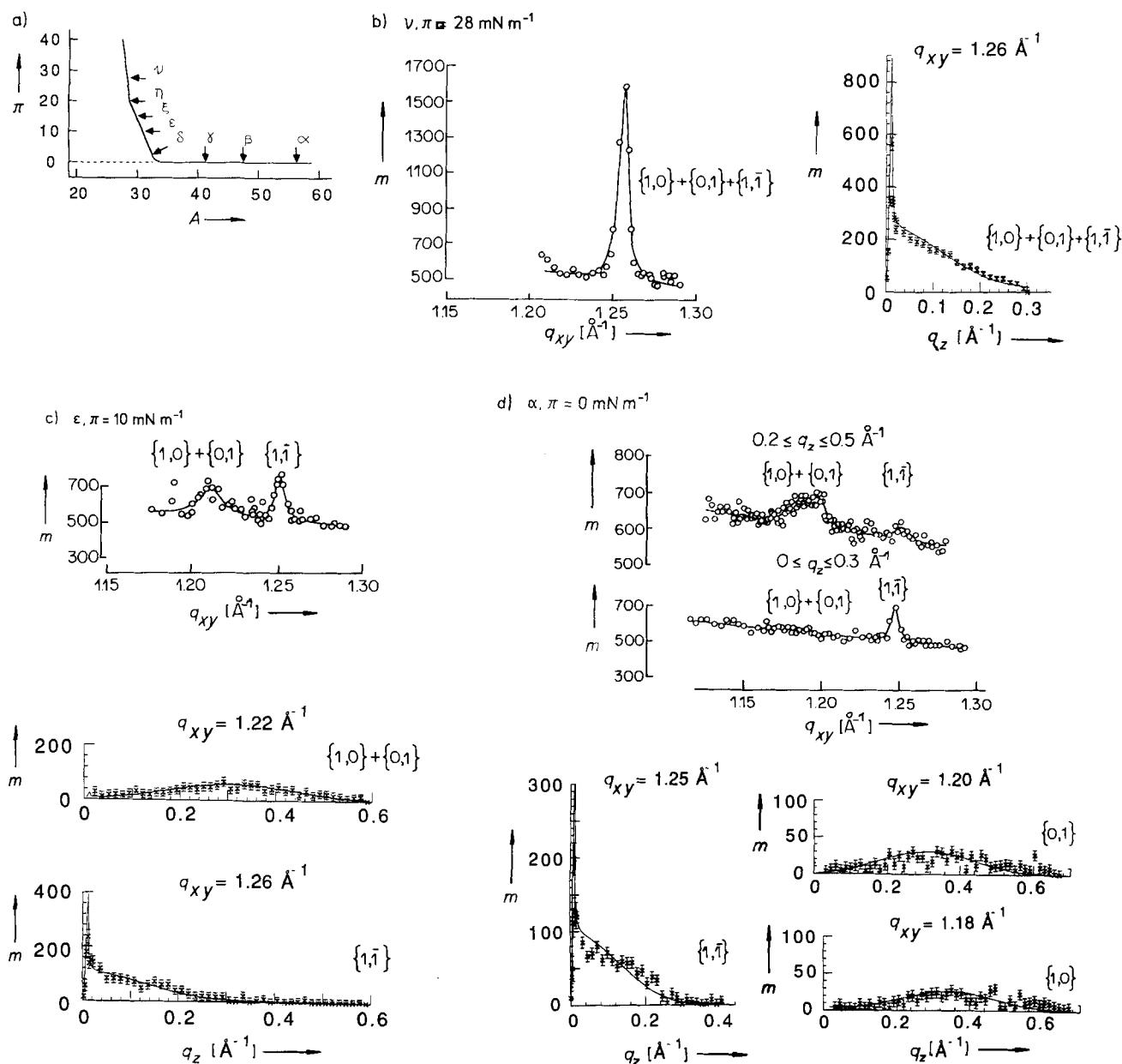


Abb. 17. PFA-Monoschichten auf reinem Wasser bei Raumtemperatur. a) π - A -Isotherme. Die Punkte α - v markieren die Positionen, an denen GID-Messungen durchgeführt wurden. b)-d) Diese Auswahl an GID-Messungen (Positionen v , ε und α) belegt die drei 2D-Kristallsymmetrien (vgl. auch Abb. 8), die bei Änderung des Oberflächendrucks beobachtet werden. Links (b) oder oben (c, d) sind die GID-Signale mit den zugehörigen Miller-Indices gezeigt, rechts bzw. unten die Bragg-Stab-Profilen der GID-Peaks mit Angabe der Reflexlagen und -indices. Man beachte, daß an der Position α (d) die GID-Peaks in zwei q_z -Intervallen gemessen wurden und daß die Bragg-Stab-Intensitätsprofile in einem anderen Maßstab aufgetragen sind als in (b) und (c). Die durchgezogenen Linien sind die an die Daten angepaßten Intensitäten für das angenommene Modell. m = Einzelimpulse.

(Abb. 17b) übergeht (vgl. Abb. 8 und den zugehörigen Text). Das molekulare Verhalten von PFA-Monoschichten während eines Kompressions-Dekompressions-Cyclus kann mit Kenntnis der Kopfgruppenpackung vor der Druckerhöhung erklärt werden^[30a]. Das Wasserstoffbrückenmuster der α -Aminosäurekopfgruppen in unkomprimiertem PFA wurde aus den bekannten Motiven der 3D-Kristallstrukturen von Neopentylglycin^[5b], (S)-Alanin^[44] und rac-Alanin^[45] konstruiert. Das interessanteste Merkmal dieses Musters ist die Beteiligung von geordnet vorliegenden intercalierten Wassermolekülen, die benachbarte, durch Wasserstoffbrückenbindungen entstandene Bänder von PFA-Molekülen verbinden (Abb. 18). Die durch die Kopfgruppe festgelegte Molekülfäche beträgt 30.9 \AA^2 , die der Fluorkohlenstoffkette 28.5 \AA^2 . Bei Druckerhöhung nimmt die Molekülfäche ab, wobei die Wassermoleküle wahrscheinlich teilweise aus

den wasserstoffbrückenverknüpften Schichten herausgepreßt werden. Bei hohem Druck werden dem System durch den engen Kontakt der Fluorkohlenstoffketten die Dimensionen der hexagonalen Zelle aufgezwungen. Druckabbau führt zu einer drastischen Abnahme der Kohärenzlänge L und zu einer Zunahme des Molekülneigungswinkels und bewirkt letztendlich das völlige Verschwinden der Beugungssignale. Dies ist vermutlich auf die dynamischen Vorgänge beim Aufbau einer neuen Bindungsschicht ähnlich der ursprünglich vorhandenen zurückzuführen.

3.1.4. Monomolekulare α -Aminosäureschichten aus Enantiomerengemischen

Die Zugabe von nur 3% Spiegelbildisomers zu einer enantiomerenreinen PL-Monoschicht bewirkt das Verschwinden

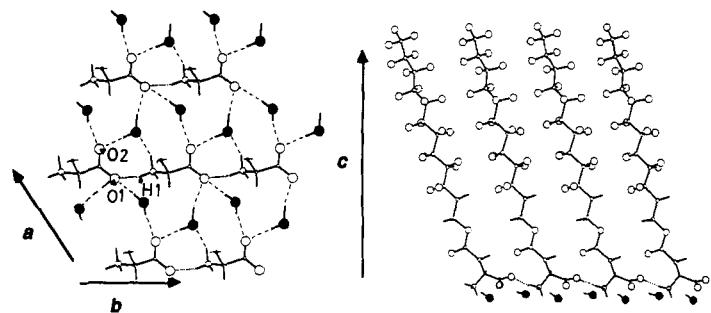


Abb. 18. Modellvorstellung zur Packung in den selbstorganisierten Kristallen einer unkomprimierten ($\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$) PFA-Monoschicht auf Wasser. Links: Der Blick entlang der c -Achse (d.h. senkrecht zur Schichtebene) zeigt die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Kopfgruppen und den Wassermolekülen. O1 und O2, die Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen, bilden jeweils zu zwei Wassermolekülen Wasserstoffbrücken. O1 bildet zudem eine Wasserstoffbrücke mit dem H1-Atom einer NH_3^+ -Gruppe. Die Molekülketten sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. ● = O-Atome der Wassermoleküle. Rechts: Der Blick entlang der a -Achse zeigt die an der Monoschicht haftende Schicht von Wassermolekülen sowie die Projektion der Kettenneigung auf die (1,1)-Ebene.

des GID-Peaks (Abb. 19 a). Dies zeigt, daß das Gitter der monomolekularen Schicht so stark verzerrt wird, daß die Kristallkohärenzlänge drastisch abnimmt. Der Effekt wurde mit dem Einbau z.B. eines (S)-Moleküls in ein Gitter aus (R)-Enantiomeren erklärt (Abb. 19 b). Die Abbildung verdeutlicht, daß die Struktur zur Vermeidung ungünstiger intermolekularer Kontakte verzerrt wird. Selbst bei Zugabe von nur 3% des anderen Enantiomers liegt somit ein beträchtlicher Teil der Moleküle fehlgeordnet vor. Das Racemat liefert bei Raumtemperatur ebenfalls kein Beugungsmuster, obwohl man in diesem Fall eine Anordnung hätte erwarten können, in der die (R)- und (S)-Moleküle, ähnlich wie in den Kristallstrukturen hydrophober (*rac*- α -Aminosäuren^[5, 45], durch Gleitsymmetrie in einer Schicht verknüpft sind. Wir können nicht ausschließen, daß der Mischkristall des PL-Racemats kleine geordnete Domänen dieses Typs enthält.

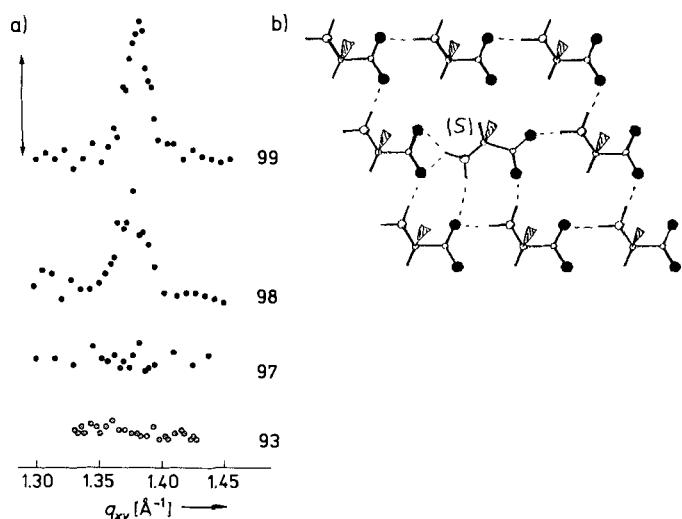


Abb. 19. a) GID-Daten von nichtenantiomerenreinen PL-Monoschichten. Der prozentuale Anteil des (S)-Enantiomers ist jeweils rechts angegeben. Die Länge des Doppelpfeils entspricht 200 Einzelimpulsen. b) Mögliche Packungsanordnung eines von (R)-Enantiomeren umgebenen (S)-PL-Moleküls. Für die Molekülketten (Keile) wird eine translationssymmetrische Anordnung angenommen. Die Verzerrung der Wasserstoffbrückenbindungen (---) ist um das (S)-Isomer deutlich erkennbar. ● = O.

Im Gegensatz dazu ist die durch die perfluorierte Kette festgelegte Molekülfäche in komprimierten PFA-Monoschichten (28.5 \AA^2) größer als die in komprimierten monomolekularen PL-Schichten (24.3 \AA^2) und als die von Glycin im Kristallverband (25.5 \AA^2). Dies bewirkt eine offenere Kopfgruppenanordnung von PFA, die mit der Beobachtung in Einklang ist, daß racemische Gemische von komprimiertem PFA ein sehr intensives Beugungssignal zeigen^[40b]. Anders als bei PL beeinflußt die Zugabe des Enantiomers die Kristallpackung von PFA nicht, da die Verzerrung durch die Wasserstoffbrückenbindungen an der Kopfgruppe für die molekulare Packung in komprimierten PFA-Monoschichten keine entscheidende Rolle spielt.

3.2. Temperaturinduzierte Phasenübergänge

Es gibt eine Fülle von makroskopischen Daten über temperaturinduzierte Phasenübergänge in Langmuir-Filmen, aber nur wenig verlässliche Strukturinformation auf molekularer Ebene. Erst seit kurzer Zeit sind solche Informationen aus GID-Messungen erhältlich. Beispielsweise zeigen die Meßergebnisse für Fettsäuren und Fettalkohole, daß mit sinkender Temperatur die Rotationsunordnung abnimmt. Tatsächlich erscheinen in den Beugungsmustern von Langmuir-Filmen des Alkohols C_{21}OH und der Carbonsäure $\text{C}_{20}\text{CO}_2\text{H}$ beim Abkühlen von 30 auf 0°C und bei hohem Oberflächendruck (30 mN m^{-1}) zusätzliche Peaks (Abb. 20), was den Übergang von einer hexagonalen zu einer zentrierten rechtwinkligen Zelle anzeigt^[46]. Diese Veränderung wurde auf die deutliche Abnahme der Librationsbewegung der Moleküle um ihre Kettenachse zurückgeführt. Beugungsuntersuchungen an den komprimierten Monoschichten der Carbonsäuren $\text{C}_{21}\text{CO}_2\text{H}$ ^[47] und $\text{C}_{29}\text{CO}_2\text{H}$ ^[48] sowie der Alkohole C_{23}OH , C_{30}OH und C_{31}OH ^[48] bei 5°C haben gezeigt, daß die Moleküle senkrecht zur Filmebene angeordnet sind.

Die Phasendiagramme der homologen Reihe langkettiger Fettsäuren des Typs $\text{C}_n\text{CO}_2\text{H}$ wurden mit Hilfe von Druck-Flächen-Isothermen untersucht^[49]. Sie scheinen nahezu identisch, vorausgesetzt man verschiebt die Temperaturskala für jede zusätzliche CH_2 -Gruppe um $5\text{--}10^\circ\text{C}$: Die Vergrößerung der Kettenlänge hat die gleiche Wirkung wie eine Temperaturniedrigung. Die verfügbaren GID-Daten^[19, 28, 47, 50, 51] scheinen, insgesamt betrachtet, diese Hypothese zu untermauern. Abbildung 21 zeigt das π - T -Phasendiagramm von Docosansäure ($n = 21$). Diese Carbonsäure ist ein günstiges Beispiel, da nahezu alle Phasen in einem Temperaturbereich von $5\text{--}30^\circ\text{C}$ beobachtbar sind. In zwei unabhängigen GID-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden die Strukturen aller Phasen von Docosansäure ($n = 21$)^[47] und Henicosansäure ($n = 20$)^[50] ermittelt und ähnliche Beugungsmuster erhalten. Wir berichten daher nur über die Resultate der Messungen an einer monomolekularen Docosansäureschicht.

In allen Phasen bilden die Docosansäuremoleküle eine 2D-Kristallstruktur, wobei die Moleküllängsachsen parallel ausgerichtet sind (Abb. 21). Die Ortskohärenzlängen variieren jedoch zwischen 50 \AA bei höherer Temperatur und über 1000 \AA bei niedrigerer Temperatur. Die „Hochtemperatur“-Strukturen ähneln möglicherweise den Flüssigkristall-Mesophasen. In der L_2 -Phase sind die Moleküle auf einem zen-

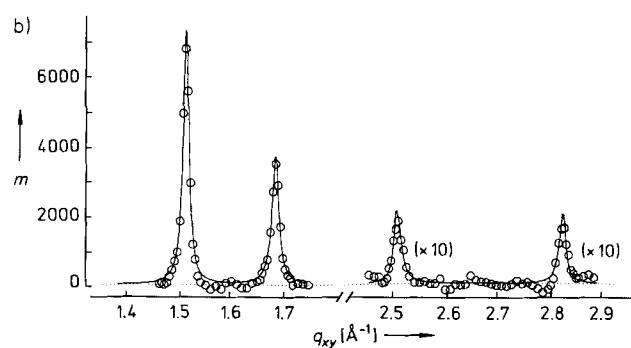
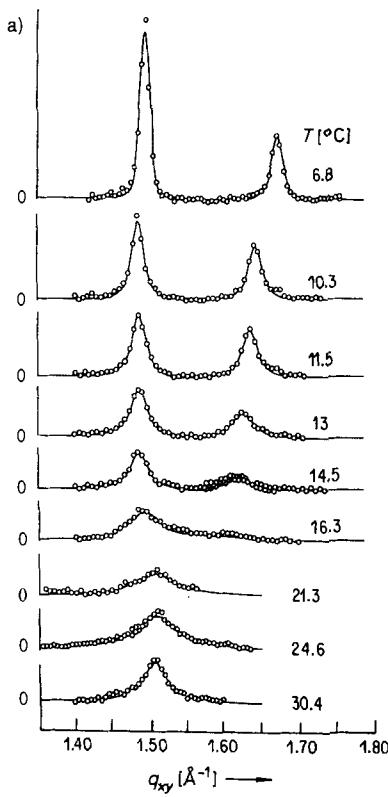


Abb. 20. a) Monomolekulare Schicht des Alkohols $C_{21}OH$ auf reinem Wasser [35]. Ergebnisse von GID-Messungen entlang der Isobare von 30 mN m^{-1} . Die Peakintensität nimmt mit abnehmender Temperatur zu; die Peakauflösung ist auf den Übergang von einem hexagonalen in ein verzerrtes hexagonales 2D-Gitter zurückzuführen. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen. b) Monomolekulare Schicht der Carbonsäure $C_{20}CO_2H$ auf reinem Wasser [46]. Ergebnisse von GID-Messungen bei 5°C und $\pi = 35 \text{ mN m}^{-1}$. Unter diesen Bedingungen sind die Beugungsspektren des Alkohols und der Carbonsäure identisch. Es wurde ein linearer Untergrund abgezogen. Zusätzlich zu den beiden bei 6.8°C erhaltenen Peaks (vgl. Abb. 20a) sind hier zwei für Reflexe höherer Ordnung in zehnfacher Vergrößerung gezeigt.

trierten rechtwinkligen Netz angeordnet und in Richtung der nächsten Nachbarn gekippt. Bei Druckerhöhung und Temperaturen oberhalb von ca. 25°C geht das System in einem Phasenübergang zweiter Ordnung in die hexagonale Phase LS mit senkrecht zur Filmebene ausgerichteten Molekülen über. Es gibt indirekte Hinweise darauf, daß sich die Moleküle in dieser Phase wie freie Rotoren verhalten. Druckerhöhung bei niedriger Temperatur bewirkt einen Phasenübergang erster Ordnung von der L_2 - in die L'_2 -Phase, in der die Moleküle wiederum auf einem zentrierten rechtwinkligen Netz angeordnet und gegenüber der Vertikalen gekippt sind, in diesem Fall jedoch in Richtung der übernächsten Nachbarn. Weitere Druckerhöhung führt zum Übergang in die S-Phase, in der die Moleküle senkrecht auf dem zentrierten rechtwinkligen Netz ausgerichtet sind. Man kann darüber spekulieren, ob der Mechanismus, der zum Bruch der hexagonalen Symmetrie beim Übergang von der hexagonalen in die verzerrt-hexagonale Phase bei hohem Druck führt, auf einer Hinderung der Molekülrotation beruht. Unterhalb von ca. 10°C beobachtet man bei hohem Druck die CS-Phase,

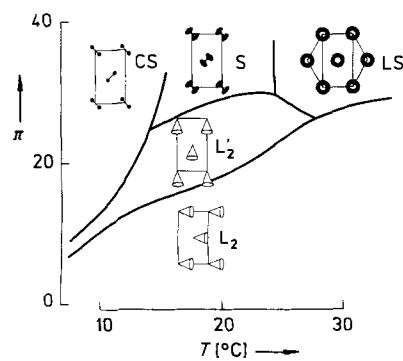


Abb. 21. π - T -Phasendiagramm von Docosansäure-Monoschichten ($C_{20}CO_2H$, auch Behensäure genannt) auf reinem Wasser. Die Strukturen sind im Text erklärt.

die dieselbe Symmetrie wie die S-Phase hat. Sie weist jedoch große Ortskohärenzlängen ($> 1000 \text{ \AA}$), eine kleine Fläche pro Molekül (18.6 \AA^2) und eine sehr kleine Kompressibilität auf. Man könnte sie mit der 3D-Kristallstruktur von Alkanen weit unterhalb ihres Schmelzpunktes vergleichen, in der die Molekülketten in einer Art Fischgratmuster verzahnt sind^[52].

3.3. Kristalline Selbstorganisation unkomprimierter monomolekularer Schichten

Die Kristallinität biologischer Lipidmembranen in Lösung ist wahrscheinlich gering. Dagegen darf man in selbst-aggregierten Clustern amphiphiler Moleküle auf einer Wasseroberfläche aufgrund der Randbedingungen ein hohes Maß an Ordnung erwarten: Die Oberfläche ist „flach“, und Kontakt mit dem Lösungsmittel besteht nur auf der hydrophilen Seite. Mittlerweile sind direkte strukturelle Hinweise aus GID-Messungen erhältlich; dies gilt jedoch nur für wasserlösliche Verbindungen. Bei löslichen Substanzen ist die Charakterisierung durch Röntgenbeugung bislang noch nicht gelungen, möglicherweise wegen des geringen Streuvermögens dieser Moleküle. Zudem ist die Kristallinität in Clustern aus diesen Molekülen verschwindend gering. Dennoch liefern XR-Messungen Hinweise auf eine Aggregation^[53]; ein gewisses Maß an Ordnung läßt sich auch aus der (flächen)orientierten epitaktischen Kristallisation an der Monoschicht-Lösungs-Grenzfläche^[51] ableiten. Erst kürzlich wurde über ein bemerkenswertes Ergebnis einer fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung berichtet^[54]: Bei einer Konzentration von 0.055 Gew.-%, d.h. weit unterhalb der kritischen Micellbildungskonzentration von 0.25 Gew.-%, wurden zweidimensionale Natriumdodecylsulfat-Kristalle mit Flächen von einer Größe bis zu $50 \mu\text{m}$ im Durchmesser auf der Wasseroberfläche beobachtet. Bei wasserlöslichen Tensiden lassen sich Strukturinformationen auf molekularer Ebene nur aus Messungen des Reflexionsgrades erhalten. Im folgenden werden wir diese Untersuchungen im Detail beschreiben.

Aus Neutronenreflektivitätsmessungen (Abb. 22a) an dem löslichen Tensid Decyltrimethylammoniumbromid (DTAB) an der Luft-Lösungs-Grenzfläche^[53] konnten Informationen über die Selbstorganisation des Systems erhalten werden. Sie sprechen für eine senkrechte Ausrichtung der Moleküle, wodurch bei Konzentrationen zwischen 0.002 und 0.01 M Schichten mit einer Dicke von ca. 16 Å entstehen. Da die Länge der gestreckten Kette einschließlich Kopfgruppe etwa 17 Å beträgt, nimmt man an, daß die Moleküle, wie in Abbildung 22 b oben gezeigt, in einer Schicht angeordnet sind. Für eine Konzentration von 0.05 M, d.h. bei nahezu vollständiger Monoschicht, ergaben die Messungen des Reflexionsgrades eine Filmdicke von etwa 21 Å. Dies wurde mit dem Auftreten einer gestaffelten Anordnung mit geringerer elektrostatischer Abstoßung erklärt (Abb. 22 b unten).

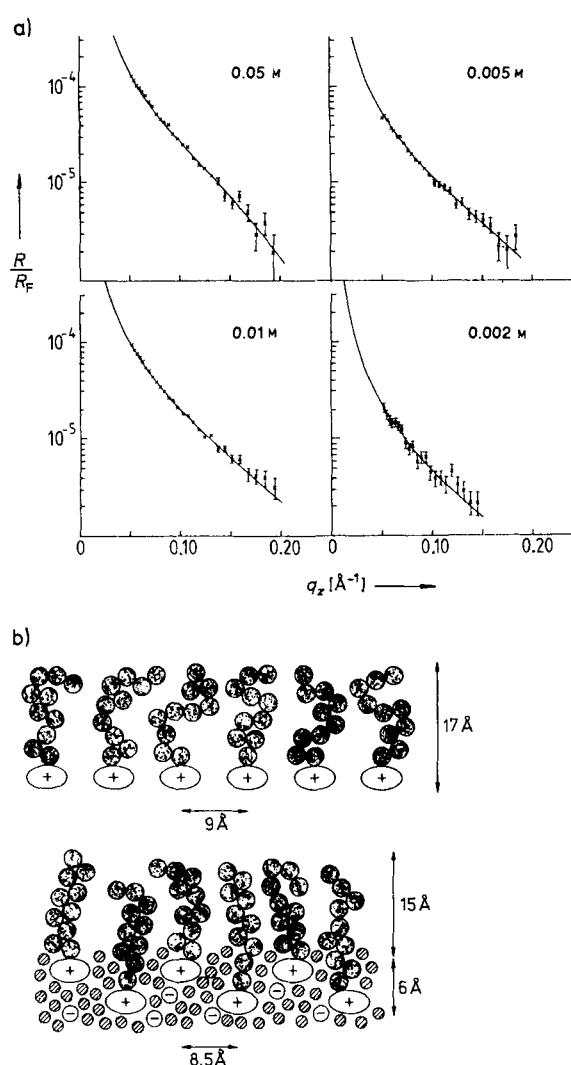


Abb. 22. a) Gemessene Neutronenreflektivitätsprofile bei spiegelnder Reflexion an volldeuteriertem DTAB auf kontrastangestrahltem Wasser für mehrere Konzentrationen sowie die daran angepaßten theoretischen Modelle [53 a]. b) Modell für die Verteilung von Wassermolekülen und DTAB-Ionen an der Luft-Lösungs-Grenzfläche. Oben: Konfiguration der Moleküle in der absorbierten Schicht bei Konzentrationen von 0.01 M und darunter. Unten: Aus den in [53 a] beschriebenen Messungen abgeleitete Struktur der Oberflächenschicht bei einer Konzentration von 0.05 M. $\otimes = \text{CH}_2$ und CH_3 -Gruppen der Kohlenwasserstoffketten, $\oplus = \text{Wassermoleküle}$, $\oplus = \text{Kopfgruppen}$.

XR-Messungen an Norleucinlösungen und Bestimmungen der Oberflächenspannung mehrerer hydrophober α -Aminosäuren wie Leucin, Valin, Isovalin, Phenylalanin

und α -Aminooctansäure lassen auf eine Akkumulation der Moleküle an der Luft-Wasser-Grenzfläche schließen^[51]. Folgende Beobachtungen bei Kristallisationsexperimenten ergeben Hinweise auf geordnete 2D-Cluster aus diesen Molekülen an der Luft-Wasser-Grenzfläche^[51]: Sie fördern die Bildung von α -Glycinkristallen an der Wasseroberfläche, und dabei erfolgt das Kristallwachstum nur über bestimmte Flächen. Man konnte zeigen, daß das Auftreten eines bestimmten Flächentyps durch die Wahl des Zusatzes gesteuert werden kann, was auf einen direkten Zusammenhang zwischen den geordneten Aggregaten der hydrophoben α -Aminosäuren an der Oberfläche und der Kristallfläche, aus der der α -Glycinkristall wächst, schließen läßt.

Wenn diese kurzkettigen hydrophoben α -Aminosäuren spontan an der Grenzfläche aggregieren, dann sollten sich Langmuir-Monoschichten von Palmitoyllysin (PL) und „Perfluor“aspartat (PFA), die ebenfalls die Kristallisation von α -Glycin induzieren, ähnlich verhalten. PL zeigt im unkomprimierten Zustand bei Raumtemperatur kein Beugungssignal^[25]. Dennoch induziert unkomprimiertes PL, dessen mittlere Molekülfäche 10- bis 15mal größer ist als die im komprimierten Zustand, die (flächen)orientierte Kristallisation von α -Glycin, was auf geordnete Monoschicht-Domänen hindeutet^[3b, c]. Anscheinend sind die Kohärenzlängen dieser Domänen bei Raumtemperatur zu klein, um durch Oberflächenbeugung nachgewiesen werden zu können. Im Gegensatz dazu konnten selbstorganisierte Kristalldomänen in PFA-Filmen, wie bereits erwähnt, bei einem Bedeckungsgrad von nur 50 % mit GID-Messungen nachgewiesen werden. Die Ketten sind wegen der Fluoratome, die eine helicale Konformation in den langen Fluorkohlenstoffketten induzieren^[55], steifer als aliphatische Kohlenwasserstoffketten, was die Wahrscheinlichkeit einer Konformationsfehlordnung verringert. Daher ist die Kristallinität in Langmuir-Monoschichten für fluorierte Moleküle höher als für ihre Kohlenwasserstoff-Analoga. GID-Daten von Monoschichten aus PFA^[30a] und $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ^[56] deuten auf die Koexistenz kristalliner und verdünnter amorpher Phasen hin; in den letztgenannten nehmen die PFA-Moleküle eine Fläche von ca. 100 \AA^2 ein, die $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ -Moleküle eine von 2000 \AA^2 , was einen gasförmigen Zustand anzeigt. Im Vergleich dazu beträgt die Molekülfäche in Icosansäure-Monoschichten ($\text{C}_{19}\text{CO}_2\text{H}$) bei Raumtemperatur und niedrigem Oberflächendruck^[47] im Fall der „gekippten“ festen Phase 24 \AA^2 und im Fall der gleichzeitig existierenden fluiden Phase 31 \AA^2 .

Temperaturerniedrigung erhöht die Tendenz zu hoher Kristallinität im unkomprimierten Zustand beträchtlich. Die Ursache hierfür ist vermutlich die Abnahme der Molekülbewegung, wodurch effektive intermolekulare Wechselwirkungen möglich werden. Tieftemperatur-GID-Untersuchungen wurden an mehreren Monoschichten des Typs C_nX mit unterschiedlichen Kopfgruppen X durchgeführt, darunter C_{23}OH , C_{30}OH , C_{31}OH , $\text{C}_{29}\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_{19}\text{CONH}_2$ und $\text{C}_{19}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$. Die wahrscheinlichen Packungseigenschaften dieser spontan gebildeten Kristallite konnten aus den GID-Daten erhalten werden^[48]. Im folgenden werden wir kurz die Packungen in den Alkohol- (X = OH), Carbonsäure- (X = CO_2H) und Amid-Monoschichten (X = CONH_2) beschreiben. Bei der Ableitung dieser Packungen wurde die Kenntnis der 3D-Kristallstrukturen von Molekülen mit langen Kohlenwasserstoffketten genutzt. Dieses

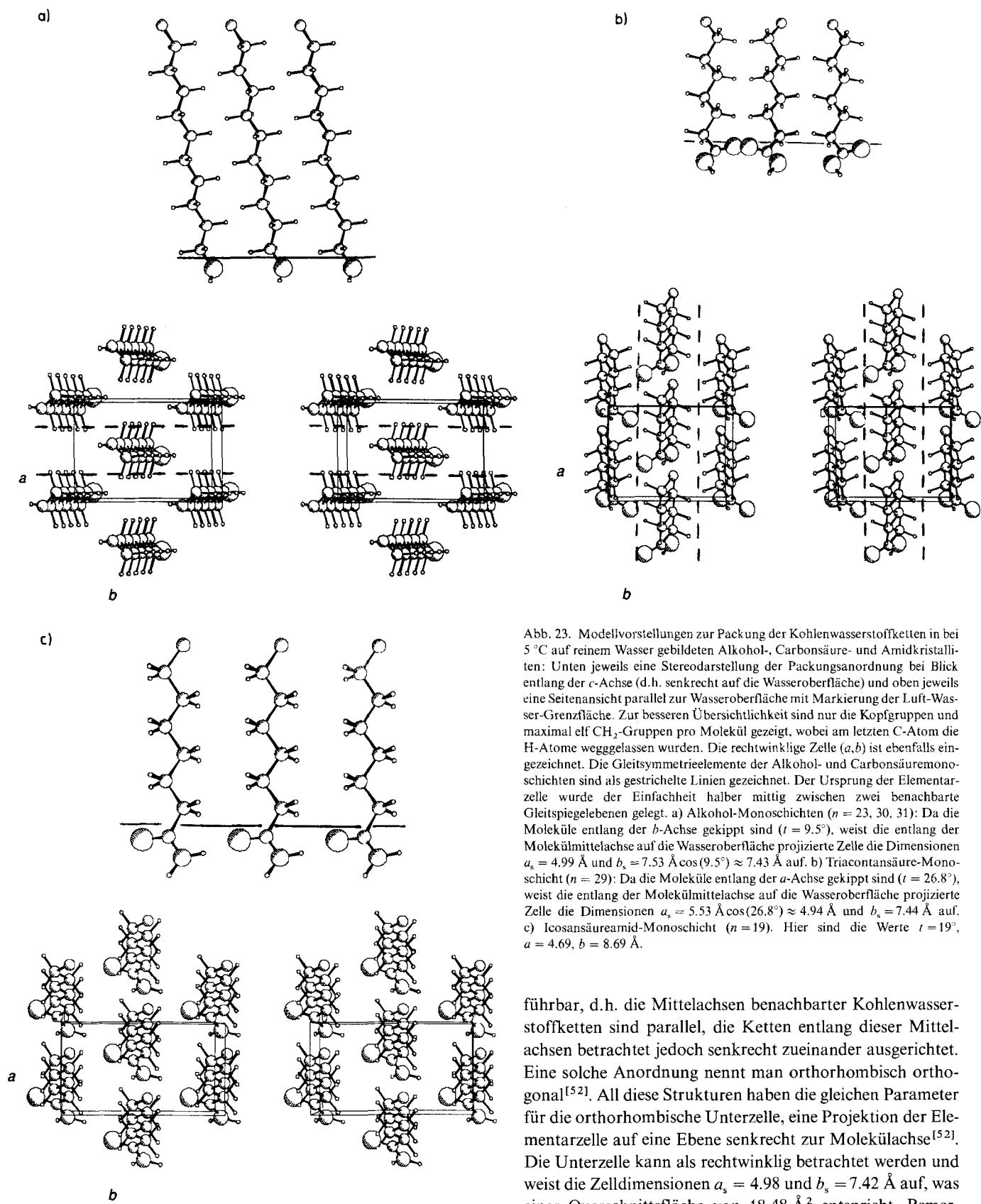


Abb. 23. Modellvorstellungen zur Packung der Kohlenwasserstoffketten in bei 5 °C auf reinem Wasser gebildeten Alkohol-, Carbonsäure- und Amidkristalliten: Unten jeweils eine Stereodarstellung der Packungsanordnung bei Blick entlang der c -Achse (d.h. senkrecht auf die Wasseroberfläche) und oben jeweils eine Seitenansicht parallel zur Wasseroberfläche mit Markierung der Luft-Wasser-Grenzfläche. Zur besseren Übersichtlichkeit sind nur die Kopfgruppen und maximal elf CH_2 -Gruppen pro Molekül gezeigt, wobei am letzten C-Atom die H-Atome weggelassen wurden. Die rechtwinklige Zelle (a,b) ist ebenfalls eingezeichnet. Die Gleitsymmetrieelemente der Alkohol- und Carbonsäuremonoschichten sind als gestrichelte Linien gezeichnet. Der Ursprung der Elementarzelle wurde der Einfachheit halber mittig zwischen zwei benachbarte Gleitspiegeln gelegt. a) Alkohol-Monoschichten ($n = 23, 30, 31$): Da die Moleküle entlang der b -Achse gekippt sind ($\iota = 9.5^\circ$), weist die entlang der Molekülmittelachse auf die Wasseroberfläche projizierte Zelle die Dimensionen $a_s = 4.99 \text{ \AA}$ und $b_s = 7.53 \text{ \AA} \cos(9.5^\circ) \approx 7.43 \text{ \AA}$ auf. b) Triacontansäure-Monoschicht ($n = 29$): Da die Moleküle entlang der a -Achse gekippt sind ($\iota = 26.8^\circ$), weist die entlang der Molekülmittelachse auf die Wasseroberfläche projizierte Zelle die Dimensionen $a_s = 5.53 \text{ \AA} \cos(26.8^\circ) \approx 4.94 \text{ \AA}$ und $b_s = 7.44 \text{ \AA}$ auf. c) Icosansäureamid-Monoschicht ($n = 19$): Hier sind die Werte $\iota = 19^\circ$, $a = 4.69$, $b = 8.69 \text{ \AA}$.

führbar, d.h. die Mittelachsen benachbarter Kohlenwasserstoffketten sind parallel, die Ketten entlang dieser Mittelachsen betrachtet jedoch senkrecht zueinander ausgerichtet. Eine solche Anordnung nennt man orthorhombisch orthogonal^[52]. All diese Strukturen haben die gleichen Parameter für die orthorhombische Unterzelle, eine Projektion der Elementarzelle auf eine Ebene senkrecht zur Moleküllachse^[52]. Die Unterzelle kann als rechtwinklig betrachtet werden und weist die Zelldimensionen $a_s = 4.98$ und $b_s = 7.42 \text{ \AA}$ auf, was einer Querschnittsfläche von 18.48 \AA^2 entspricht. Bemerkenswerterweise stimmen die berechneten und auf eine Ebene senkrecht zur Moleküllachse projizierten 2D-Zellen der Monoschichten perfekt mit der orthorhombischen Unterzelle der 3D-Kristallstrukturen überein. Aus dieser Beobachtung und der Beugungsdatenanalyse wurde abgeleitet, daß die Monoschichtmoleküle des Alkohols und der Carbonsäure in der orthorhombisch-orthogonalen Packung auftreten, d.h. sie sind, wie in den Abbildungen 23 a und 23 b gezeigt, in

Vorgehen ist sinnvoll, da sich die 3D-Strukturen als gestapelte Molekülschichten beschreiben lassen; es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die Molekülanordnung in einer der Einzelschichten der in der monomolekularen Schicht ähnelt.

Die langketigen Alkohole und Carbonsäuren weisen schichtförmige Kristallstrukturen auf. In jeder Schicht sind die Moleküle über eine Gleitspielebene ineinander über-

einer primitiven rechtwinkligen Zelle über Gleitspiegelebenen ineinander überführbar. In dieser Anordnung verzahnen sich die H-Atome benachbarter Kohlenwasserstoffketten, wodurch eine dichte Kettenpackung garantiert wird^[52]. Weiterhin ist die Molekülkettenachse parallel zur Gleitspiegelebene, so daß die intermolekularen Kontakte zwischen den Methylengruppen gleitsymmetrieverwandter Moleküle entlang der Ketten identisch sind.

In den 3D-Kristallstrukturen langkettiger primärer Amide^[57] werden die intermolekularen Wechselwirkungen durch ein Netz von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CONH₂-Kopfgruppen bestimmt, so daß die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffketten trotz der Kettenlänge nicht ausreichen, um eine Packung zu ermöglichen, in der die Molekülmittelachsen parallel sind. Für 2D-Kristalle ist eine Packung mit nicht-parallel Kohlenwasserstoffketten nicht konsistent mit dem gemessenen Beugungsmuster. Anhand der Daten aus den BR-Messungen schlagen wir das folgende Modell für die 2D-Kristallite vor: Die Ketten sind in Reihen gestapelt und durch eine Verschiebung in Richtung der 4.69 Å langen Translationsachse ineinander überführbar (Abb. 23 c). Die Molekülachse ist 18° gegenüber der Normale auf die ab-Ebene, die parallel zur Wasseroberfläche verläuft, gekippt. Die exakte Molekülorientierung ist dadurch festgelegt, daß die Amidgruppen NH ··· O-Wasserstoffbrückenbindungen parallel zur Diagonalen ($\mathbf{a} \pm \mathbf{b}$) bilden. Die Amidmonoschichten sind zentriert rechtwinklig gepackt und nur durch Translationssymmetrie verknüpft. Die Raumgruppe ist daher P1.

Die Ortskorrelationslängen sind bei allen Kristallen anisotrop^[48]; parallel zur Neigungsrichtung der Moleküle erstrecken sie sich nur über 35 bis 95 Gitterabstände, senkrecht dazu jedoch über 135 bis 270 Gitterabstände. Dies läßt darauf schließen, daß die Monoschicht-Kristallite die Form von senkrecht zur Neigungsrichtung der Moleküle verlaufenden Bändern aufweisen. Gleiches gilt für die L₂-Phase von Behensäure^[47] (vgl. Abb. 21 und den zugehörigen Text). In diesem Zusammenhang wäre es interessant, die Beziehung zwischen der amphiphilen Struktur und der Kristallmorphologie der monomolekularen Schicht zu verstehen.

4. Der Einfluß von Ionen und anderen gelösten Stoffen auf die Ordnung in monomolekularen Schichten

4.1. Die Anlagerung von gelösten Substanzen sowie das Wachstum und die Auflösung von Monoschichten

Die Bindung gelöster Moleküle an hydrophile Gruppen der Monoschicht ermöglicht nicht nur, den Einfluß auf das Wachstum, die Stabilität und die Auflösung von 2D-Kristallen zu studieren, sondern auch die Simulation der Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche eines 3D-Kristalls und Lösungsmittel- oder gelösten Molekülen.

Es ist bis heute nicht gelungen, den Prozeß der Keimbildung und der Kristallisation von 3D-Schichtstrukturen z. B. von α -Glycin oder anderen Aminosäuren an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu verfolgen. Man kann jedoch mit nicht gesättigten Lösungen dieser Verbindungen zeigen, daß sich die gelöste Substanz auf eine Weise an die Monoschicht bin-

det, die der Bildung der ersten Schicht eines Kristallkeims ähnelt. Tatsächlich lieferten XR-Untersuchungen den Beweis, daß sich sogar aus nicht gesättigten Aminosäurelösungen gelöste Moleküle an der Grenzfläche anlagern. XR-Messungen wurden beispielsweise an PL-Monoschichten auf verdünnten wäßrigen Glutaminlösungen (NH₂COC₂H₄CH-(NH₃⁺)CO₂⁻) durchgeführt^[40]. Man nutzte dabei die Fähigkeit von Glutamin, sich über NH ··· O-Brücken an die Monoschicht und über NH ··· O(Carboxylatgruppe)- und NH ··· O=C(Amidgruppe)-Brücken auch an benachbarte Glutaminmoleküle zu binden (Abb. 24 b). Die Reflexionsgrade der mit einer R-Palmitoyllysin-Monoschicht bedeckten Lösung und der gleichen Monoschicht auf reinem Wasser unterscheiden sich recht deutlich (Abb. 24 a). Die Analyse der beiden Datensätze ergibt, daß ein Viertel der Bindungsstellen an der Unterseite der Kopfgruppen mit Glutamin besetzt ist. Dieses Resultat stimmt qualitativ mit dem in Abbildung 24 b gezeigten Modell überein.

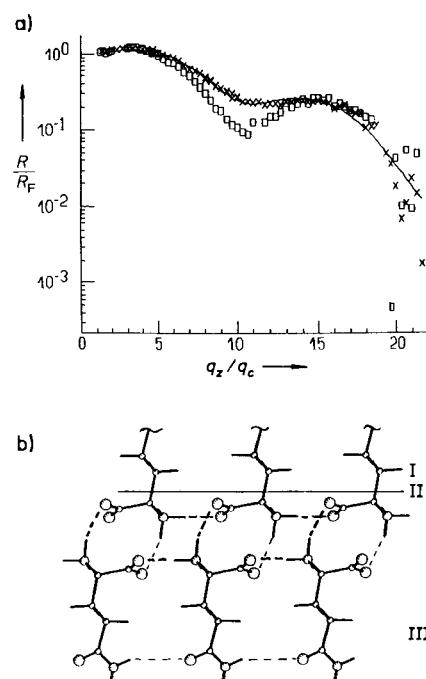


Abb. 24. a) Reflexionsgrad komprimierter (R)-PL-Monoschichten auf Wasser (□) und auf einer nicht gesättigten (S)-Glutaminlösung (0.137 M, x). b) Modell der Glutamin-Anreicherung an der Grenzfläche II. Nur ein kurzes Stück der hydrophoben PL-Ketten I ist abgebildet. Ebenfalls gezeigt sind die Wasserstoffbrückenbindungen (---) zwischen benachbarten Glutaminmolekülen sowie zwischen der Glutaminschicht III und der Monoschicht.

Durch Lösen von Stoffen in der Subphase kann die kristalline Selbstaggregation der Monoschicht so verzögert werden, daß sich ihr Wachstum als Funktion der Zeit verfolgen läßt. Der linke Teil von Abbildung 25 a zeigt, daß sich zehn Minuten nach dem Aufbringen einer PFA-Monoschicht auf eine nicht gesättigte α -Glycinlösung – im Gegensatz zur Situation auf einer rein wäßrigen Subphase – noch kein Beugungssignal entwickelt hat^[30]. Es dauert etwa 30 Minuten, bis kristalline Domänen nachweisbar sind. Diese Hemmung wird verständlich, wenn man den linken oberen Teil von Abbildung 25 b betrachtet: Ein Glycinnmolekül vermag sich mit sehr starken Wasserstoffbrücken an zwei benachbarte Moleküle der monomolekularen α -Aminosäure-

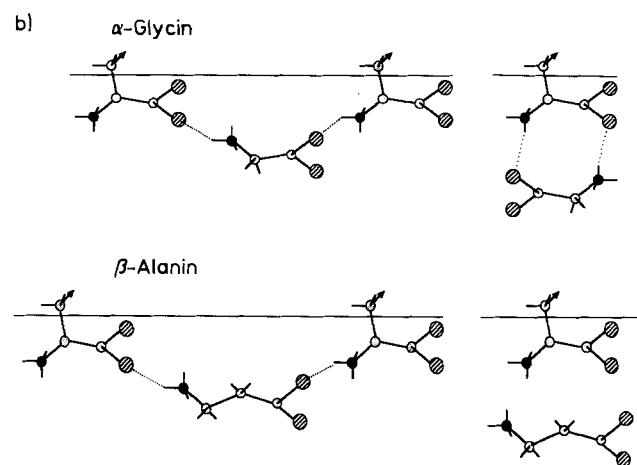
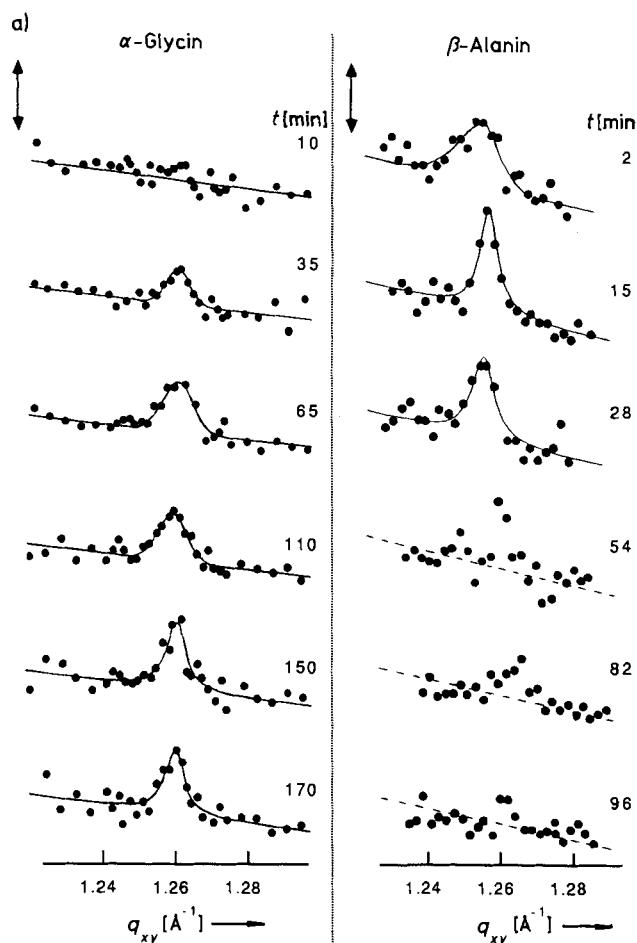


Abb. 25. Unkomprimierte PFA-Monoschicht ($\pi = 0 \text{ mNm}^{-1}$) mit einer mittleren Molekülfäche von 45 \AA^2 auf unterschiedlichen Lösungen. a) GID-Daten als Funktion der nach der Spreitung verstrichenen Zeit. Links: Auf einer α -Glycinlösung (0.015 M); rechts: Auf einer β -Alaninlösung (0.005 M). Man beachte die an unterschiedlichen zeitlichen Signalentwicklung erkennbare Zunahme der Kristallinität im Fall der Glycinslösung und Abnahme im Fall der Alaninlösung. Die Länge des Doppelpfeils entspricht 200 Einzelimpulsen. b) Links: Schematische Darstellungen „verbrückender Komplexe“ zwischen PFA-Monoschichtmolekülen und gelösten Molekülen für α -Glycin (oben) und β -Alanin (unten). Rechts: α -Glycin kann alternativ Quasidimere bilden, β -Alanin dagegen nicht. $\odot = \text{O}$, $\circ = \text{C}$, $\bullet = \text{N}$, $\cdots = \text{Wasserstoffbrücken}$, $\rightarrow = \text{hydrophobe Ketten}$.

schicht zu binden und verhindert so, daß diese ihre optimale räumliche Anordnung einnehmen. Die Bildung dieses Komplexes steht in kinetischem Wettbewerb mit der einer kristallinen, über Wasserstoffbrücken vernetzten Doppelschicht, die aus quasi-cyclischen α -Glycin-PFA-Dimeren besteht (Abb. 25b oben rechts). Daß letztendlich diese Doppelschicht gebildet wird, läßt sich aus folgenden drei Befunden ableiten: 1) Glycin bildet an PFA-Monoschichten (flächen)orientierte Kristalle, d.h. bereits zu Beginn des Kristallisationsprozesses entsteht eine Doppelschicht^[31]; 2) PFA-Monoschichten auf Glycinslösungen behalten, im Gegensatz zu PFA auf reinem Wasser, ihre Kristallinität auch nach Kompression und Dekompression bei^[30b]; 3) XR-Messungen an PL-Monoschichten auf Glycinslösungen haben gezeigt, daß sich die Glycinnmoleküle an der Grenzfläche ansammeln^[40c]; dies ist ein indirekter Hinweis darauf, daß sich, ähnlich wie im Glutamin-Experiment, eine unvollständige Doppelschicht bildet.

β -Alanin $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$ anstelle von α -Glycin wirkt völlig anders auf die 2D-Kristalle in unkomprimierten PFA-Filmen. Wie GID-Messungen zeigten, erfolgt keine starke Wachstumsverhinderung, doch die gebildeten PFA-Kristalle werden innerhalb von zwei Stunden vollständig aufgelöst (Abb. 25a rechts). Dieser Vorgang kann mit der starken Wechselwirkung von β -Alanin mit den Aminosäurekopfgruppen benachbarter Tensidmoleküle erklärt werden, die zur Zerstörung des 2D-Kristalls führt (Abb. 25b unten links). Es sei darauf hingewiesen, daß β -Alanin aufgrund einer geometrischen Inkompabilität kaum wasserstoffverbrückte cyclische Dimere mit den Aminosäurekopfgruppen

der Monoschicht und erst recht keine entsprechende, über Wasserstoffbrücken vernetzte Gegenschicht wie α -Glycin bilden kann (Abb. 25b unten rechts).

4.2. Ionenanlagerung aus der Lösung

Die Grenzflächenregion zwischen einer geladenen Oberfläche und einem Elektrolyten ist für viele Prozesse von großer Bedeutung, so z.B. für die galvanische Abscheidung, den Ionentransport durch Biomembranen, die Herstellung von Langmuir-Blodgett-Filmen^[6], die Biomineralisierung^[44] sowie die induzierte (flächen)orientierte Kristallkeimbildung anorganischer Systeme^[3c, d] auf der Unterseite von Langmuir-Monoschichten. XR-Messungen haben gezeigt, daß Metall-Ionen in Lösung in enge Wechselwirkung mit den an der Grenzfläche befindlichen geladenen Kopfgruppen der monomolekularen Schicht treten^[28, 58]. Es blieb jedoch ungeklärt, ob die Ionenverteilung in der Nähe von derartigen geladenen und geordneten Oberflächen kristalliner Natur ist. In einer neueren Arbeit^[24b] wurde die Grenzfläche zwischen einer Phospholipid-Monoschicht und einer wäßrigen ZnCl_2 -Lösung mit stehenden Röntgenwellenfeldern untersucht. Mit dieser Methode (vgl. Abschnitt 2) kann man die Ionenverteilung senkrecht zur Oberfläche abtasten und so zwischen einer in vertikaler Richtung nichtdiffusen Ionenschicht (Helmholtz-Modell) und diffusen Ionenschichten (Gouy-Chapman-Modell, Stern-Modell) unterscheiden. Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß die Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Phospholipidmembran und Lösung in Richtung der Filmnormale diffus ist. GID-Messungen an Bleiicosanoat-Monoschichten^[59] bei Raumtemperatur ergaben keine Hinweise auf die Existenz von lateral geordneten oder nichtdiffusen Pb^{2+} -Gegenionenschichten.

Aus SEXAFS-Untersuchungen an Manganstearat-Filmen^[22] bei Raumtemperatur wurde nur in der komprimierten Phase ein Nächste-Nachbarn-Mn-Mn-Abstand erhalten, der zumindest auf eine gewisse Nahordnung schließen lässt.

Schwache Hinweise auf eine laterale Ordnung der Ionen wurden aus GID-Messungen an unkomprimierten PFA-Monoschichten auf einer salzauren Lösung mit einem pH-Wert von 1.5 erhalten^[30a]. Es wurde ein Modell vorgeschlagen, demzufolge die Cl^- -Ionen teilweise zwischen benachbarte $\text{NH}_3^+ - \text{CHR} - \text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen eingelagert sind, mit denen sie über $\text{NH}^+ \cdots \text{Cl}^-$ - und $\text{COH} \cdots \text{Cl}^-$ -Kontakte in anziehende Wechselwirkung treten. Dieses Modell erklärt auch die große Molekülfäche von 31.6 \AA^2 , verglichen mit einem Wert von 28.5 \AA^2 bei basischen Subphasen (vgl. nachstehende Diskussion). Die Moleküle müssen daher den GID-Daten zufolge um 25° gegenüber der Vertikalen gekippt sein. Das Modell ist auch mit der Beobachtung in Einklang, daß die Moleküle in dreidimensionalen Glycin-HCl-Kristallen Schichtstrukturen mit eingelagerten Cl^- -Ionen bilden^[60].

Die Ergebnisse von Untersuchungen an monomolekularen PFA-Schichten auf stark basischen KOH-Subphasen ($\text{pH} = 11.5$) deuten auf eine lateral geordnete Doppelschicht hin^[30a]. Die Anwesenheit der K^+ -Ionen bewirkt, daß sich die Moleküle sogar im unkomprimierten Zustand zu Kristallen zusammenlagern. Sie ordnen sich dabei in einer hexago-

nalen Elementarzelle an, in der die Moleküle senkrecht zur Filmoberfläche ausgerichtet sind. Einer GID-Datenanalyse zufolge (Abb. 26a) sind die K^+ -Ionen geordnet auf die Bindungsstellen verteilt, wobei sie die O-Atome benachbarter Moleküle verbrücken (Abb. 26b,c). XR-Messungen an komprimierten Monoschichten über einer stark basischen KOH-Lösung ergaben einen Überschuß an Elektronendichte knapp unterhalb der Kopfgruppe. Diese Überschußdichte ist mit der Anwesenheit eines K^+ -Ions und eines H_2O -Moleküls pro Kopfgruppe in Einklang. Bei Druckerhöhung entstehen durch den lateralen Druck Defekte in den statistisch ausgerichteten Inseln, und die Kristallinität nimmt ab. Möglicherweise entsteht die Verzerrung in den Randzonen der Kristallite, bewirkt durch starke elektrostatische Kräfte zwischen den Anion-Kation-Doppelschichten in den Randzonen benachbarter Kristallite. Bemerkenswerterweise behalten die Gegenionen sowohl für die HCl - als auch für die NaOH -Subphase ihre ursprüngliche molekulare Packung bei, und die kristalline Fernordnung bleibt auch nach der Entspannung erhalten. Bei Messungen über reinem Wasser wird dieser Effekt nicht beobachtet^[30a].

Wie bereits erwähnt, bewirkt Temperaturerniedrigung eine Abnahme der molekularen Rotationsfehlordnung und eine Erhöhung der Selbstaggregation zu Kristallen. Tatsächlich konnte mit einer GID-Untersuchung an unkom-

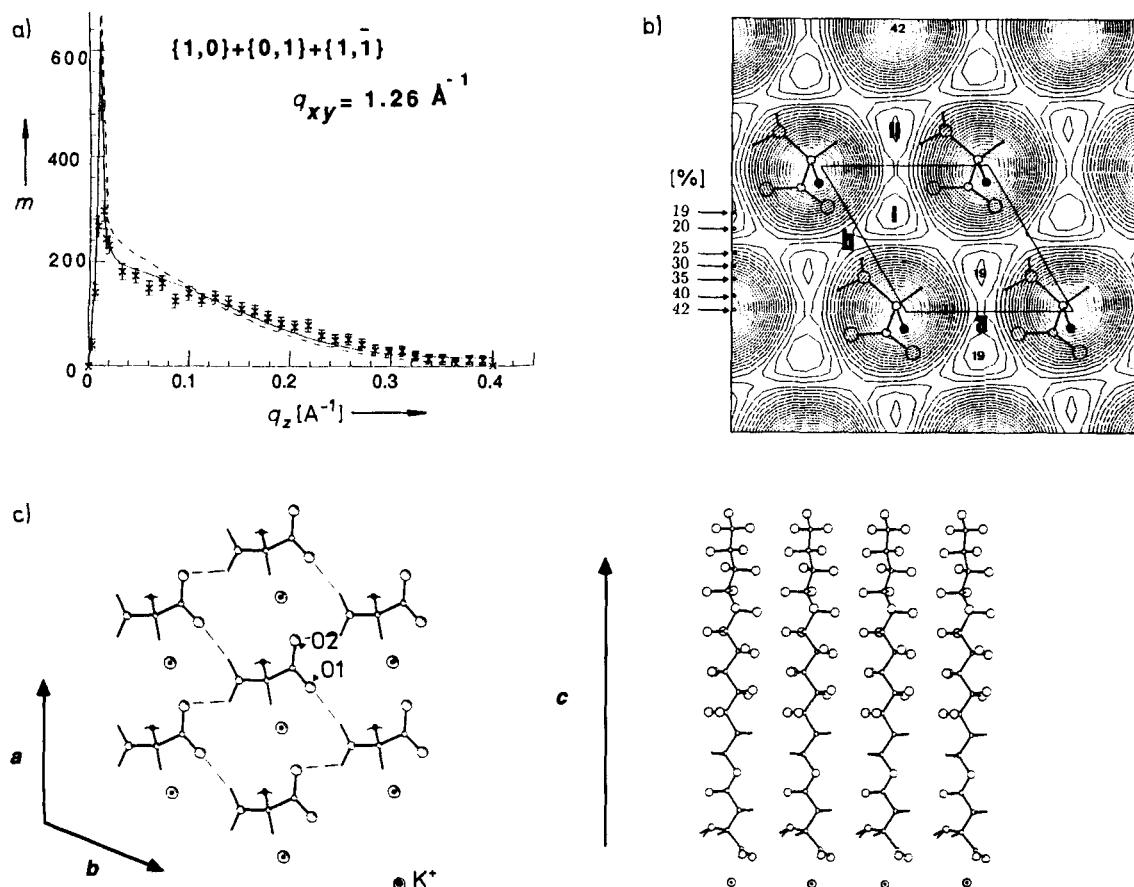


Abb. 26. PFA-Monoschichten auf einer KOH-Subphase ($\text{pH} = 11.5$, Raumtemperatur, $\pi = 0 \text{ mN m}^{-1}$). a) Bragg-Stab-Messung an einem GID-Peak (Reflexzuordnung und -lage sind angegeben) und das angepaßte theoretische Modell mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) K^+ -Ionen. b) Die Konturliniendarstellung des R -Faktors (Intervallbreite 1%), die aus BR-Modellrechnungen als Funktion der lateralen Lage des K^+ -Ions in der hexagonalen PFA-Elementarzelle bei konstanter z -Koordinate erhalten wurde, gibt die Güte der Anpassung der berechneten Werte an die experimentellen Daten wieder. Das K^+ -Ion befindet sich vermutlich an einer der beiden (mit I und II markierten) Stellen mit dem niedrigsten R -Faktor (19%). Dem Modell zufolge (Abb. 26c) ist die Stelle I begünstigt. c) Modell der unkomprimierten PFA-Monoschicht auf einer Schicht aus K^+ -Ionen. Links: Der Blick entlang der c -Achse (d.h. senkrecht auf die Monoschicht) zeigt ein hexagonales Netz von K^+ -Ionen, die die Atome O1 und O2 benachbarter Moleküle verbrücken. Rechts: Der Blick entlang der a -Achse zeigt die angelagerte K^+ -Ionenschicht (möglicherweise in die Ionenschicht eingelagerte Wassermoleküle sind nicht dargestellt).

primierten Cadmiumicosanoat-Monoschichten auf einer ammoniakalischen Subphase mit einem pH-Wert von 8.8 bei 9 °C die Existenz einer geordneten Cd^{2+} -Schicht^[61] mit einer Kohärenzlänge von 1000 Å gezeigt werden. Das Beugungsdiagramm enthielt zehn deutliche Peaks (Abb. 27a), von denen sieben der Cd^{2+} -Schicht zugewiesen wurden. Die restlichen drei Signale führte man aufgrund ihrer Bragg-Stab-Profile und q_{xy} -Lagen auf die Icosanoat-Schicht zurück. Die BR-Profile des Cd^{2+} -Gitters waren ausgedehnt und wenig ausgeprägt, was auf eine dünne monoatomare Schicht hindeutet; die Beugungssignale dieses Gitters ließen sich entsprechend einer 2×3 -Überzelle der Icosanoat-Zelle

indizieren. Setzt man ein Molverhältnis von Cd^{2+} -Ionen zu Carbonsäuremolekülen von 1:2 voraus, so sind für den Aufbau einer solchen Überzelle drei Cd^{2+} -Ionen erforderlich. Die beiden Gitter sind in Abbildung 27c dargestellt. Abbildung 27b zeigt die aus den verfeinerten Positionen der drei Cd^{2+} -Ionen in der Überzelle berechneten Peaklagen.

Anders als bei Cadmiumicosanoat ergaben Tieftemperaturmessungen bei einem Calciumicosanoat-Film auf Wasser keinen direkten Hinweis auf eine geordnete Metall-Ionen-Schicht^[62]. Dennoch induzieren Ca^{2+} -Ionen in unkomprimierten Phasen bei hohem pH-Wert eine hohe Kristallinität, wobei sich die Moleküle senkrecht ausrichten. Diese Resultate sind mit den Ergebnissen einer neueren Untersuchung in Einklang, in der die Wechselwirkungen von Ionen mit monomolekularen Fettsäure-Schichten über das Oberflächenpotential und den Oberflächendruck analysiert wurden^[63]. Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß die Ordnung der Monoschicht im Fall der Cd^{2+} -Ionen durch kovalente Bindung an die Carboxylat-Ionen induziert wird, während Ca^{2+} -Ionen einen solchen Ordnungseffekt nicht zeigen, da ihre Wechselwirkungen mit Carboxylat-Ionen größtenteils ionischer Natur sind. In einer neueren GID-Untersuchung^[64] wurde die Adsorption von Ionen an Monoschichtmoleküle und die daraus resultierenden Strukturveränderungen in der monomolekularen Schicht untersucht. Dabei wurden die Strukturveränderungen in Henicosansäure-Monoschichten bei der Zugabe von Cu^{2+} - und Ca^{2+} -Ionen in die Subphase studiert.

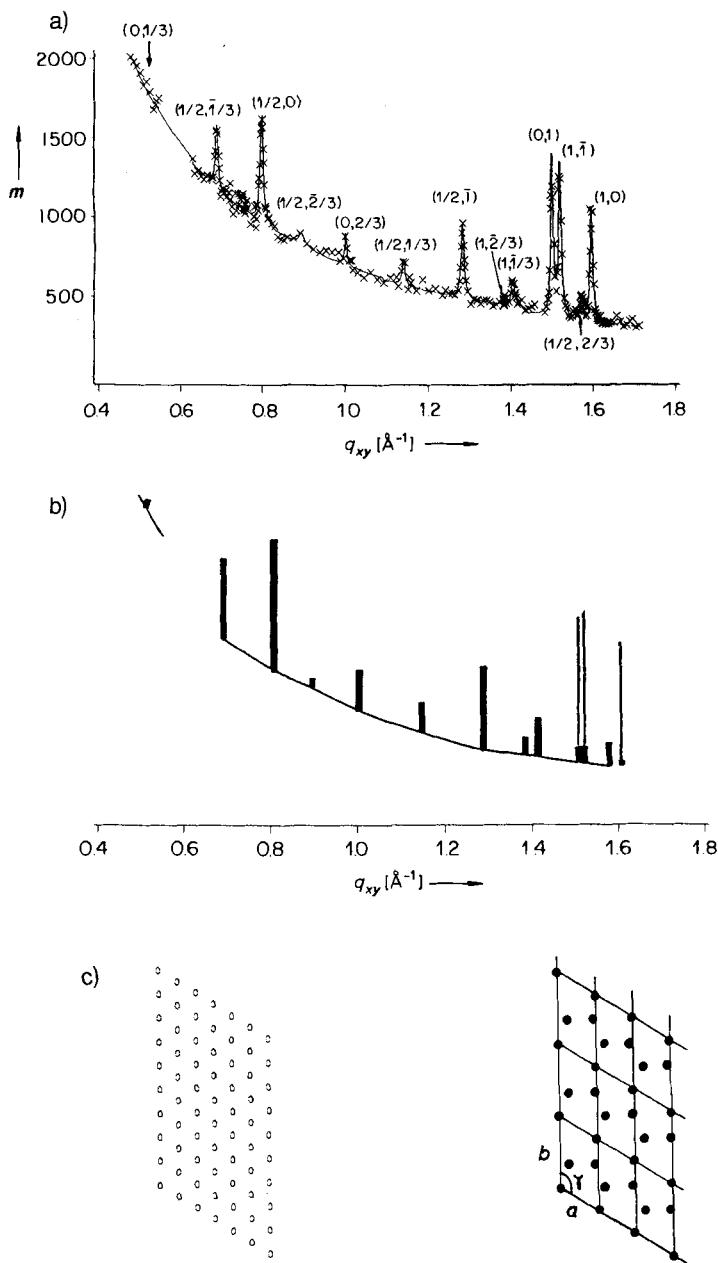


Abb. 27. Icosansäure-Monoschicht ($\text{C}_{19}\text{CO}_2\text{H}$) auf einer 10^{-3} M CdCl_2 -Subphase ($\text{pH} = 8.8$) im unkomprimierten Zustand ($\pi = 0 \text{ mNm}^{-1}$) und bei niedriger Temperatur (9 °C). a) GID-Signale und Reflexzuordnung. Die Reflexe mit ganzzahligen Indizes stammen von den Icosanoat-Ionen, die mit gebrochenen Indizes von einer zweidimensionalen Cd^{2+} -Schicht. b) Auf einen Untergrund aufgetragenes, berechnetes Pulverdiagramm für das Cd^{2+} -Netz. Die dünn gezeichneten Linien sind das Icosanoat-Triplett. c) Zweidimensionale Icosanoat- (links) und Cd^{2+} -Gitter (rechts). Die Cd^{2+} -Zelle ist eine 2×3 -Überzelle der Icosanoatzelle. Die Lagen der Cd^{2+} -Ionen in der Zelle sind mit ● markiert.

5. Die Übertragung von Strukturinformationen von Langmuir-Monoschichten auf Kristalle

Man konnte zeigen, daß monomolekulare Langmuir-Schichten die (flächen)orientierte Kristallisation aus Lösungen von Proteinen^[65, 66] und anderen organischen sowie von anorganischen Verbindungen^[3] induzieren. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden diese Untersuchungen wegen ihrer Bedeutung für die Kristallkeimbildung, die zweidimensionale Ordnung löslicher hydrophober Moleküle auf Wasseroberflächen und die Biomineralisation durchgeführt. Zu den bisher vermessenen Kristallsystemen gehören α -Glycin^[3a], Natriumchlorid^[3c, d], Calciumcarbonat^[4a–d], *para*-Hydroxybenzoësäure^[67], die hexagonale Modifikation von Eis^[68], Bariumsulfat^[69] und Silberpropionat^[70]. Die Mechanismen der (flächen)orientierten Kristallisation beruhen unter anderem auf Strukturanzapfung und anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen. Tabelle 2 enthält Angaben über die verwendeten Monoschichten und die bei der Keimbildung entstandenen Kristallflächen für einige dieser Kristallsysteme.

5.1. Anorganische Kristalle und Biomineralisation

Das (flächen)orientierte Wachstum von anorganischen Salzen wird auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Langmuir-Film und Kristall zurückgeführt. Als erstes Beispiel sei die (flächen)orientierte Bildung von NaCl-Kristallkeimen auf der Unterseite von monomolekularen α -Aminosäureschichten wie PFA-Filmen erwähnt. Aus wäßrigen

Tabelle 2. Zusammenstellung einiger 3D-Kristalle, die durch Monoschicht-induziertes Wachstum an der Luft-Wasser-Grenzfläche erhalten wurden.

3D-Kristall	Monoschicht [a]	Bindungstyp	Kristallfläche	Lit.
NaCl	Carbonsäuren und α -Aminosäuren RCO_2^- $\text{H}_2\text{NCHRCO}_2^-$	elektrostatische Bindung, keine strukturelle Übereinstimmung	metastabile geladene (111)-Fläche	[3 c, d], [30 a]
	$\text{H}_3^+\text{NCHRCO}_2^-$	elektrostatische Bindung, partielle strukturelle Übereinstimmung	(110)-Fläche, weniger stabil als die normale (100)-Fläche	
CaCO ₃	Carbonsäuren RCO_2H	elektrostatische Bindung, partielle strukturelle Übereinstimmung beim Calcit	Calcit: (1 $\bar{1}$ 0)-Fläche Vaterit: (0001)-Fläche	[4 a-d]
α -Glycin	Amine RNH_2 $\text{H}_3^+\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	$\text{NH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken, strukturelle Übereinstimmung	Vaterit: (0001)- und (110)-Fläche chirale (010)-Fläche, in H_2O nicht gut entwickelt	[3]
para-Hydroxybenzoësäure-Monohydrat	para-Alkoxybenzoësäuren $\text{HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Kontakte zwischen den Schichten induzierten Strukturanpassung	(401)-Fläche, in H_2O nicht gut entwickelt	[67]
Eis	Alkohole ROH	$\text{OH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken, Gitter und Strukturen stimmen überein	hexagonale (0001)-Fläche	[68]

[a] R ist eine langkettige Alkylgruppe mit der Bruttoformel $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$.

Lösungen fällt NaCl in Form von Kristallen mit kubischer Elementarzelle ($a = 5.64 \text{ \AA}$) und sechs (100)-Flächen aus. Die Kristallisation unter α -Aminosäure-Monoschichten bei pH ≈ 7 dagegen führt zu Kristallen, die mit ihrer weniger stabilen (110)-Fläche an der Monoschicht haften^[3d, 30] (Abb. 28 a). Diese Fläche besteht aus alternierenden Reihen von Na^+ - und Cl^- -Ionen mit einem Abstand von 2.82 Å. Dieser Wert ist fast identisch mit dem in PFA-Monoschichten gefundenen Abstand von 2.8 Å zwischen den Reihen von NH_3^+ - und CO_2^- -Gruppen. Wir vermuten daher, daß bei pH ≈ 7 eine anziehende elektrostatische Wechselwirkung zwischen kleinen Domänen einer NaCl-(110)-Oberflächenschicht und den zwitterionischen α -Aminosäurekopfgruppen von PFA besteht. Bei hohem pH-Wert (> 10) induzieren PFA-Monoschichten die Kristallisation von NaCl über die metastabile (111)-Fläche. Auf einer reinen NaCl-(111)-Fläche besteht die äußerste Schicht entweder nur aus Na^+ - oder nur aus Cl^- -Ionen (Abb. 28 b) und trägt daher eine Nettoladung. Die Induktion der Kristallisation über diese Fläche wurde mit einer einfachen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den CO_2^- -Gruppen der geladenen Monoschicht-Oberfläche und einer darunter liegenden Schicht von Na^+ -

Ionen erklärt, die ein homogenes Oberflächenpotential für die Bildung von (111)-Kristallkeimen erzeugt. Die Gitter der PFA-Monoschicht und der (111)-Schicht weisen allerdings keine Ähnlichkeit auf. Möglicherweise lagern sich Wasserstoffmoleküle regelmäßig zwischen die Na^+ -Ionen der ersten Schicht ein und induzieren so über die Bildung von $\text{OH} \cdots \text{Cl}^-$ -Wasserstoffbrücken mit den Cl^- -Ionen der zweiten Schicht die Keimbildung einer (111)-Fläche^[69].

Wie bereits erwähnt, wurden die Ergebnisse von GID-Messungen an PFA-Monoschichten über stark sauren HCl-Lösungen mit dem teilweisen Einbau von Cl^- -Ionen in die Kopfgruppenschicht erklärt^[30]. Hierbei entstehen an der Oberfläche Reihen von positiven (NH_3^+) und negativen Ladungen (Cl^-), die das periodisch wiederkehrende Motiv der Ladungsverteilung auf der (110)-Fläche imitieren, und in der Tat kristallisiert NaCl bei niedrigem pH-Wert an der Unterseite einer PFA-Monoschicht über seine (110)-Fläche^[30].

Der Einfluß strukturierter organischer Oberflächen auf das (flächen)orientierte Kristallwachstum hat große Bedeutung in der Biomineralisation^[*]. Addadi, Weiner et al.^[4e] haben den Einfluß von Faltblattproteinen auf die Calcitkristallisation untersucht. Sie konnten eine (flächen)orientierte Bildung von Calcitkeimen nachweisen, die wahrscheinlich auf elektrostatische und auf strukturelle Zwänge zurückzuführen ist. Um für diesen Befund eine molekulare Interpretation zu finden, untersuchten Mann et al. die induzierte (flächen)orientierte Kristallisation von CaCO₃ auf der Unterseite von Monoschichten aus Stearinsäure^[4a, b] und anderen Amphiphilen, z.B. Aminen^[4c, d]. In Abwesenheit einer monomolekularen Carbonsäure- oder Aminschicht kristallisiert CaCO₃ als rhomboedrischer Calcit; die Stearinsäureschicht hingegen induziert die Bildung von Kristallkeimen der weniger stabilen hexagonalen Modifikation Vaterit über die (001)-Fläche. Wir stellen nun ein Grenzflächenmodell vor, das auf den Untersuchungen der NaCl-Kristallisation unter einer monomolekularen Schicht und den Strukturdaten von monomolekularen Cadmium- und Calciumicosanoatschichten basiert.

Die aus Stearinsäuremolekülen und Ca^{2+} -Ionen bestehende Doppelschicht muß elektrisch neutral sein, was ein

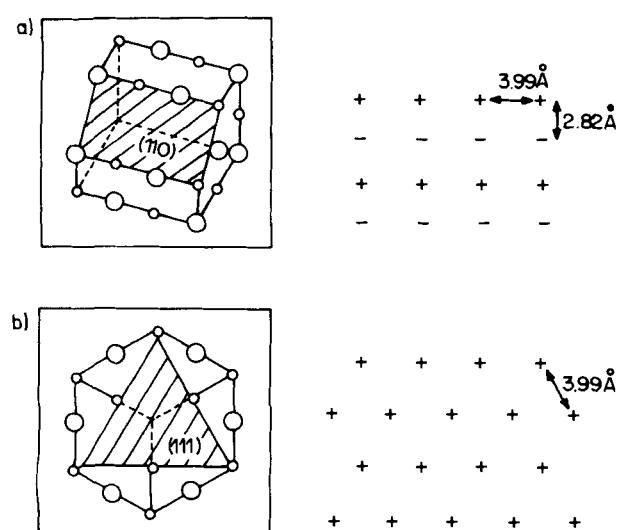
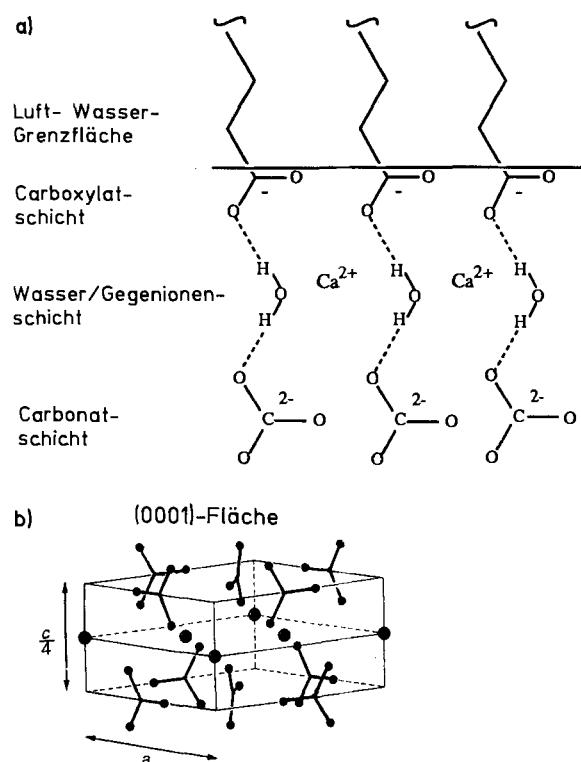


Abb. 28. Schematische Darstellung (links) und Punktladungsverteilung (rechts) der Flächen eines NaCl-Kristalls. a) (110)-Fläche, b) (111)-Fläche. Kleine Kreise stehen für Na^+ , große Kreise für Cl^- .

[*] Anmerkung der Redaktion: In diesem Heft finden Sie auch einen Aufsatz von L. Addadi und S. Weiner über Kontroll- und Designprinzipien bei der Biomineralisation.

stöchiometrisches Verhältnis von 2:1 impliziert; dieses wird durch XR- und Neutronenreflektivitätsuntersuchungen von Fettsäurefilmen über CaCl_2 - und CdCl_2 -Lösungen bestätigt^[28, 58]. Die Wiederholungsfläche der Ca^{2+} -Ionen muß daher doppelt so groß sein wie die der Stearinsäuremoleküle. Wie bereits erwähnt, gibt es noch keinen direkten Beweis dafür, daß eine geordnete Ca^{2+} -Gegenionenschicht vorliegt. Die Dichte einer solchen Ca^{2+} -Schicht ist jedenfalls gering, und man darf annehmen, daß pro Ca^{2+} -Ion ein bis zwei Wassermoleküle in die Schicht eingelagert sind. Diese Hypothese wird durch XR-Daten^[28, 62] untermauert. Die Wassermoleküle würden benachbarte Ca^{2+} -Ionen abschirmen und mit den Carboxylatgruppen der darüberliegenden Monoschicht sowie den unter der Ca^{2+} -Schicht befindlichen Carbonat-Ionen $\text{OH} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrücken bilden (Abb. 29 a).



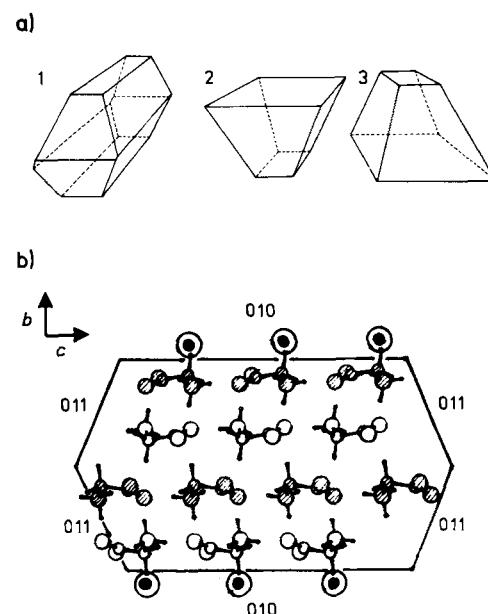
Das wasserstoffverbrückte $\text{OH} \cdots \text{OCO}_2^-$ -System neigt, ähnlich wie in der Kristallstruktur^[80] von $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}_2$, zur Koplanarität. Gebundene Carbonat-Ionen würden sich daher bevorzugt senkrecht zur Ca^{2+} -Schicht ausrichten. In kristallinem Vaterit sind die Carbonat-Ionen, anders als in Calcit, tatsächlich so orientiert (Abb. 29 b). Die bevorzugte Bildung von Vaterit ließe sich auf diese Weise erklären.

Ein zweites Modell zur Erklärung der bevorzugten Bildung von Vaterit basiert auf einer epitaktischen Beziehung zwischen der (001)-Fläche von Vaterit und dem 2D-Gitter von Calciumstearat: Die Länge der a - und b -Achsen von Vaterit beträgt 7.15 \AA , d.h. etwa das Eineinhalbache der

Länge der a - und b -Achsen der Calciumicosanoat-Monoschicht. Davon ausgehend kann man sich eine von beiden Schichten gemeinsam gebildete Überzelle vorstellen, die eine 2×2 -Rekonstruktion des Vateritgitters und eine 3×3 -Rekonstruktion des Calciumicosanoat-Monoschichtgitters ist. In einer solchen Zelle beträgt die von den neun Carboxylatgruppen eingebrachte Nettoladung -9 , während die zwölf Ca^{2+} -Ionen eine Ladung von $(+24/2) = +12$ beitragen; dies kommt daher, daß die Ca^{2+} -Ionen mit einer positiven Ladung an der Neutralisation der Carboxylatschicht und mit einer weiteren positiven Ladung an der Neutralisation der Carbonatschicht beteiligt sind. Auf einfache Weise läßt sich diese Ladungsdifferenz nicht ausgleichen.

5.2. Die Kristallisation von Verbindungen unter monomolekularen Schichten mit ähnlichen Kopfgruppen

Das System α -Aminosäure-Monoschicht/Glycinkristall (Tabelle 2) ist ein Beispiel für eine hervorragende strukturelle Übereinstimmung zwischen den Kopfgruppen der monomolekularen Schicht und denen der daran haftenden Kristallschicht. Glycin kristallisiert aus wäßrigen Lösungen in einer monoklinen zentrosymmetrischen Anordnung mit bipyramidalem Habitus (Abb. 30 a). Die Glycinmoleküle bilden dabei wasserstoffverbrückte Schichten (Abb. 30 b). Eine sol-



che Schicht läßt sich leicht durch eine Monoschicht aus enantiomerenreinen oberflächenaktiven α -Aminosäuremolekülen ersetzen, vorausgesetzt, die Querschnittsfläche der hydrophoben Kette ist nicht größer als die von Glycin (25.5 \AA^2). Tatsächlich wachsen Glycinkristalle an mehreren α -Aminosäuren-Monoschichten, die dieses Kriterium erfüllen, stereospezifisch^[3a, b]. Beispielsweise stimmt die Pakkungsanordnung der Glycinkopfgruppen in der PL-Mono-

schicht, deren GID-Muster^[25] in Abbildung 15 gezeigt ist, sehr gut mit der Schichtstruktur von Glycin überein.

Die epitaktische Kristallisation von *para*-Hydroxybenzoësäure (Tabelle 2) unter *para*-Alkoxybenzoësäure-Monoschichten illustriert, wie gelöste Moleküle, wahrscheinlich zu Beginn der Kristallkeimbildung, eine Strukturänderung in der Monoschicht bewirken können. Die *para*-Hydroxybenzoësäure-Kopfgruppen der Monoschicht ändern ihre Orientierung gegenüber den Kohlenwasserstoffketten so, daß sie flach auf der Wasseroberfläche liegen; auf diese Weise imitieren sie die (401)-Fläche des *para*-Hydroxybenzoësäurekristalls. Es sei darauf hingewiesen, daß die Kristalle, wie auch im Fall des α -Glycin/Monoschicht-Systems, in Lösung keine gut entwickelten (401)-Flächen aufweisen.

5.3. Die Induktion der Bildung von Eiskristallkeimen durch Monoschichten

Reines Wasser läßt sich bis zu einer Temperatur von -40°C unterkühlen. Die Induktion oder Hemmung der Bildung von Eiskristallkeimen, insbesondere unter Beteiligung von Systemen wie Membranen und Proteinen, hat sowohl für die belebte als auch für die unbelebte Natur weitreichende Konsequenzen: Die induzierte Bildung von Eiskristallen wird bei der Erzeugung von Niederschlägen durch Verteilen von Silberiodidkeimen in Regenwolken genutzt^[71]; die beschleunigte Bildung von Eiskristallen durch Frostbakterien kann zu großen Ernteschäden führen^[72].

Es wurden mehrere Mechanismen vorgeschlagen, die die Förderung der Bildung von Eiskristallen erklären sollen, darunter die Übereinstimmung des Gitters oder der Struktur von Substrat und Eiskristallkeim^[73] und die Existenz eines elektrischen Feldes im Substrat, durch das die Wassermoleküle ausgerichtet werden^[74]. Wir werden in diesem Abschnitt einige Experimente vorstellen, mit denen zweidimensionale Oberflächen entwickelt werden sollten, die die Bildungstemperatur von Eiskristallkeimen anheben. Bei diesen Experimenten wurden Wassertropfen eingefroren, die mit einer monomolekularen Schicht aus aliphatischen Alkoholen (C_nOH) oder Carbonsäuren ($\text{C}_n\text{CO}_2\text{H}$) bedeckt waren. Die O-Atome in hexagonalem Eis^[75] sind in Schichten parallel zur *ab*-Ebene angeordnet, wobei $a = b = 4.48 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^{\circ}$ (Abb. 31). Man macht sich die Tatsache zunutze, daß unkomprimierte Langmuir-Monoschichten von C_{23}OH , C_{30}OH und C_{31}OH auf Wasser bei 5°C ein verzerrtes hexagonales Netz bilden^[48] ($a = b = 4.5 \text{ \AA}$, $\gamma = 113^{\circ}$), das

ähnliche Dimensionen aufweist wie das *ab*-Gitter von hexagonalem Eis bei 0°C . Die größte Nichtübereinstimmung zwischen beiden Gittern – sie besteht entlang der ($a + b$)-Diagonalen – beträgt 10%. Die unkomprimierte Monoschicht der Carbonsäure $\text{C}_{29}\text{CO}_2\text{H}$ weist die Dimensionen^[48] $a = b = 4.6 \text{ \AA}$, $\gamma = 107^{\circ}$ auf. Bei diesem System beträgt die größte Nichtübereinstimmung mit der Eisstruktur 27%, ebenfalls in der ($a + b$)-Richtung. Zwischen den OH-Kopfgruppen der Alkohol-Monoschicht und der *ab*-Schichtstruktur des Eises besteht eine strukturelle Ähnlichkeit; für die Carboxykopfgruppen der Fettsäure-Monoschicht gilt dies jedoch nicht.

Die Messungen der Bildungstemperatur von Eiskristallkeimen („Gefrierpunkt“; Abb. 32) haben gezeigt, daß Alkohole mit aliphatischen Ketten die Bildung von Eiskristallkeimen wirkungsvoller fördern als die entsprechenden Carbonsäuren^[68]. Außerdem hängt der Gefrierpunkt nicht

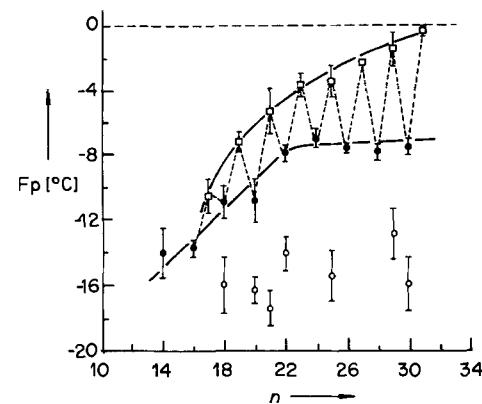


Abb. 32. Gefrierpunkte F_p unterkühlter Wassertropfen, die mit Alkohol (C_nOH ; geradzahlige n ●, ungeradzahlige n □) oder Carbonsäure-Monoschichten ($\text{C}_n\text{CO}_2\text{H}$; ○) bedeckt waren. Die Gefrierkurven für Alkohole mit geradzahligen und ungeradzahligen n sind getrennt gezeichnet. Die Fehlerbalken an den Datenpunkten wurden aus jeweils 10–20 Gefrierpunktstests ermittelt.

nur von der Kettenlänge des Alkohols $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ab (Abb. 32), sondern auch von seiner Kettenparität (d.h. ob n gerade oder ungerade ist). Dies läßt darauf schließen, daß zum Zeitpunkt der Eiskristallkeimbildung die Ausrichtung der OH-Gruppen in den gerad- und den ungeradzahligen Alkoholhomologen nicht identisch ist.

6. Ausblick

Die Untersuchung von Grenzflächenstrukturen hat durch die Entwicklung oberflächensensitiver Röntgenbeugungsmethoden mit Synchrotronstrahlung in den letzten Jahren einen großen Auftrieb erfahren. Die kristallographische Erforschung dünner organischer Filme wird hoffentlich zukünftig eine Vielzahl exotischer Projekte umfassen. So wurden bisher alle Untersuchungen an amphiphilen Molekülen mit langen Kohlenwasserstoff- oder Fluorkohlenstoffketten durchgeführt. Die gegenwärtigen Fortschritte in der Synchrotrontechnik ermöglichen es aber vielleicht schon bald, Beugungsdiagramme von wasserlöslichen amphiphilen Molekülen zu erhalten. Die Ergebnisse von Untersuchungen der

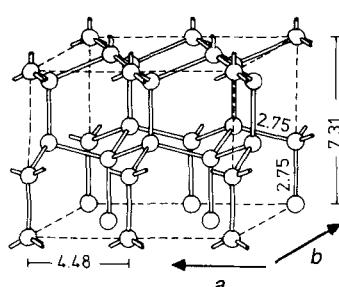


Abb. 31. Kristallstruktur der hexagonalen Modifikation von Eis [79]. Die O-Atome sind durch Kugeln, die ungeordnet vorliegenden OH \cdots O-Wasserstoffbrücken durch Stäbe symbolisiert. Die hexagonalen a - und c -Achsen sind angegeben.

(flächen)orientierten Kristallisation und der chemischen Reaktivität sowie spektroskopische Messungen lassen darauf schließen, daß Moleküle wie kurzkettige α -Aminosäuren, Benzoe- oder Zimtsäure an der Luft-Wasser-Grenzfläche geordnete Cluster bilden^[5, 76].

Die röntgenographischen Untersuchungsverfahren sollten es ermöglichen, die Existenz lateraler kristalliner Ordnung in Monoschichten festzustellen, die aus speziell zur Konstruktion maßgeschneiderter und wohldefinierter Gitter entwickelten Molekülen bestehen. Diese Methoden sind somit eng mit der Entwicklung von Verfahren zur Kontrolle und Optimierung der Struktur von Langmuir-Filmen auf molekularer Ebene verknüpft. Vielleicht wird es sogar einmal möglich sein, über die Korrelation der Packungsstruktur von Reaktanten und Produkten tiefer Erkenntnisse über chemische Umwandlungen an der Luft-Wasser-Grenzfläche zu gewinnen. Ein Beispiel hierfür ist die von Göbel und Möhwald^[77] untersuchte topochemische Photopolymerisation von Diacetylenen in monomolekularen Schichten. Denkbar wäre auch die Untersuchung der Packungsanordnungen amphiphiler Moleküle an der Grenzfläche zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser, z.B. in Emulsionen. In einem solchen System treten zwischen der durch die Endgruppen der hydrophoben Kette entstandenen Oberfläche und dem organischen Lösungsmittel van-der-Waals-Wechselwirkungen auf, die denen zwischen Alkanmolekülen in einer Doppelschichtmembran entsprechen.

Die röntgenographischen Untersuchungsmethoden sollten im Prinzip auch auf komplexe biologische Systeme an Grenzflächen mit periodischer Ordnung anwendbar sein, zu denen auch enzymatische Umwandlungen und Antigen-Antikörper-Wechselwirkungen gehören können. In diesem Zusammenhang seien die eleganten Untersuchungen von Kornberg et al.^[65], Ringsdorf et al.^[66] und anderen Gruppen erwähnt, die die Dynamik dieser Wechselwirkungen elektronenmikroskopisch und mit Fluoreszenzverfahren verfolgten. Es bleibt zu hoffen, daß die Beugungsmethoden auch zur Gewinnung tieferer Erkenntnisse über diese Systeme beitragen werden.

Bis heute wurden die meisten Experimente an „2D-Pulvern“ an der glatten Luft-Wasser-Grenzfläche durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die Struktur dünner organischer Filme auf glatten festen Trägermaterialien zu studieren^[78a]. Vor kurzem gelang es, die Struktur selbstorganisierter Monoschichten auf goldbeschichtetem Glimmer bis ins Detail zu bestimmen^[78b]. Man darf erwarten, daß in nicht allzu ferner Zukunft auch Beugungsdiagramme von Einkristallen dieser amphiphilen Moleküle und somit Strukturinformationen mit nahezu atomarer Auflösung erhältlich sein werden.

Wir danken Isabella Weissbuch, Ronit Popovitz-Biro und Susan Weinbach für fruchtbare Diskussionen. Außerdem möchten wir der deutsch-israelischen Gesellschaft, der USA-Israel Binational Foundation in Jerusalem, dem Petroleum Research Fund, der American Chemical Society, der Israel Academy of Sciences und der Danish Foundation for Natural Sciences für die finanzielle Unterstützung sowie dem Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB am DESY für die Strahlzeit danken.

Eingegangen am 2. Januar 1991 [A 851]
Übersetzt von Dipl.-Chem. Thomas Mager, Würzburg

- [1] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, *39*, 1848.
- [2] J. D. Swalen, D. L. Allara, J. D. Andrade, E. A. Chandross, S. Garof, J. Israelachvili, T. J. McCarthy, R. Munray, R. F. Pease, J. F. Rabolt, K. J. Wynne, H. Yu, *Langmuir* **1987**, *3*, 932.
- [3] a) E. M. Landau, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *Nature* **1985**, *318*, 353; b) E. M. Landau, S. Grayer Wolf, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1436; c) E. M. Landau, S. Grayer Wolf, J. Sagiv, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 673; d) E. M. Landau, R. Popovitz-Biro, M. Levanon, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *134*, 323; e) R. Popovitz-Biro, I. Weissbuch, D. Jacquemain, F. Leveiller, L. Leiserowitz, M. Lahav in *Advances in Industrial Crystallization* (Hrsg.: J. Garside, R. J. Davey, A. G. Jones), Butterworth-Heinemann, Oxford, **1991**, S. 3.
- [4] a) S. Mann, B. R. Heywood, S. Rajam, J. D. Birchall, *Nature* **1988**, *334*, 692; b) S. Mann, *ibid.* **1988**, *332*, 119; c) S. Rajam, B. R. Heywood, J. B. A. Walker, S. Mann, R. J. Davey, J. D. Birchall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991*, **87**, 727; d) B. R. Heywood, S. Rajam, S. Mann, *ibid.* **1991**, *87*, 735; e) L. Addadi, J. Moradian, E. Shay, N. G. Maroudas, S. Weiner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2732.
- [5] a) I. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nature* **1984**, *310*, 161; b) I. Weissbuch, L. Addadi, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 561; c) I. Weissbuch, F. Frolow, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz, *ibid.* **1990**, *112*, 7718.
- [6] H. Kuhn, D. Möbius, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 620.
- [7] a) L. M. Blinov, N. V. Dubinin, L. V. Mikhnev, S. G. Yudin, *Thin Solid Films* **1984**, *120*, 161; b) T. Richardson, G. G. Roberts, M. E. C. Polywka, S. G. Davies, *ibid.* **1988**, *160*, 231; c) G. G. Roberts, B. Holcroft, A. Barraud, J. Richard, *ibid.* **1988**, *160*, 53.
- [8] a) I. R. Girling, P. V. Kolinsky, N. A. Cade, J. D. Earls, I. R. Peterson, *Opt. Commun.* **1985**, *55*, 289; b) J. D. Swalen, *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 197; c) W. Groh, D. Lupo, H. Sixl, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, *101*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, *28*, 1548; *Adv. Mater.* **1989**, *366*; d) Y. R. Shen in *New Laser and Optical Investigations of Chemistry and Structure at Interfaces* (Hrsg.: R. B. Hall, A. B. Ellis), VCH, Weinheim, **1986**, S. 151; e) H. Fuchs, H. Ohst, W. Prass, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 10.
- [9] a) G. G. Roberts, K. P. Paudé, W. A. Barlow, *Proc. Inst. Electr. Eng.* **1978**, *125*, 169; b) T. Morizumi, *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 413.
- [10] G. Gaines, *Insoluble Monolayers at the Liquid-Gas Interface*, Interscience, New York, **1966**.
- [11] a) T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 478; b) T. Rasing, Y. R. Shen, H. W. Kim, S. Grubb, *ibid.* **1985**, *55*, 2903; c) T. Rasing, G. Berkovic, Y. R. Shen, S. G. Grubb, M. W. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 1.
- [12] a) D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Langmuir* **1985**, *1*, 52; b) J. Gun, R. Iscovici, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, *101*, 201.
- [13] a) R. M. Weis, H. M. McConnell, *Nature* **1984**, *310*, 47; b) V. T. Moy, D. J. Keller, H. E. Graub, H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3198; c) M. Lösche, E. Sachmann, H. Möhwald, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 848; d) C. A. Helm, H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1262; e) C. M. Knobler, *Science* **1990**, *249*, 870.
- [14] M. Lundquist, *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **1978**, *16*, 101.
- [15] R. W. James, *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, Ox Bow, Woodbridge, CT, USA, **1982**.
- [16] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, MacMillan, New York, **1959**.
- [17] a) W. C. Marra, P. Eisenberger, A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.* **1979**, *50*, 6927; b) P. Eisenberger, W. C. Marra, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 1081.
- [18] a) G. Vineyard, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 4146; b) R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **1989**, *10*, 105.
- [19] J. Als-Nielsen, K. Kjaer, *NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. B* **1989**, *211*, 113.
- [20] D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *J. Phys. Colloq.* **1989**, *C7*, S. 29.
- [21] a) A. Braslav, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 114; b) A. Braslav, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, J. Als-Nielsen, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 2457; c) P. S. Pershan, J. Phys. Colloq. **1989**, *C7*, S. 1.
- [22] a) J. M. Bloch, P. Eisenberger, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **1988**, *31*, 468; b) J. M. Bloch, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2941.
- [23] a) B. W. Batterman, *Phys. Rev.* **1964**, *133*, 1759; b) *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*, 703.
- [24] a) M. J. Bedzyk, D. H. Bilderback, G. M. Bommarito, M. Caffrey, J. S. Schildkraut, *Science* **1988**, *241*, 1788; b) M. J. Bedzyk, G. M. Bommarito, M. Caffrey, T. L. Penner, *ibid.* **1990**, *248*, 52; c) H. D. Abruna, G. M. Bommarito, D. Acevedo, *ibid.* **1990**, *250*, 69.
- [25] S. Grayer Wolf, L. Leiserowitz, M. Lahav, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Nature* **1987**, *328*, 63.
- [26] S. Grayer Wolf, M. Deutsch, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Science* **1988**, *242*, 1286.
- [27] L. G. Parrat, *Phys. Rev.* **1954**, *95*, 359.
- [28] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, P. Tippman-Krayer, H. Möhwald, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3200.

- [29] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, Freeman, San Francisco, **1968**, Kap. 5.1.
- [30] a) D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Detusch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7724; b) D. Jacquemain, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] a) J. Als-Nielsen, F. Christensen, P. S. Pershan, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 1107; b) J. Als-Nielsen, P. S. Pershan, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1983**, *208*, 545.
- [32] J. Als-Nielsen, H. Möhwald in *Handbook of Synchrotron Radiation Vol. IV* (Hrsg.: S. Ebashi, E. Rubenstein, M. Koch), North Holland, Amsterdam, im Druck.
- [33] J. Als-Nielsen in *Handbook of Synchrotron Radiation Vol. III* (Hrsg.: S. Ebashi, E. Rubenstein, M. Koch), North Holland, Amsterdam, im Druck.
- [34] J. M. Bloch, M. Sansome, F. Rondelez, D. G. Pfeiffer, P. Pincus, M. W. Kim, P. M. Eisenberger, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 1039.
- [35] S. W. Barton, B. N. Thomas, E. B. Flom, S. Rice, B. Lin, J. B. Peng, J. B. Ketterson, P. Dutta, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2257.
- [36] Z. Berkovitch-Yellin, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4052.
- [37] a) C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Biophys. J.* **1987**, *52*, 381; b) K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber, H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2224; c) C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Europ. Phys. Lett.* **1987**, *4*, 697; d) P. Tippman-Krayer, C. A. Helm, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, *Biophys. J.* **1991**, eingereicht.
- [38] M. Elder, P. Hitchcock, R. Mason, G. G. Shipley, *Proc. R. Soc. London A* **1977**, *354*, 157.
- [39] H.-P. Weber, R. K. McMullan, S. Swaminathan, B. M. Craven, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1984**, *40*, 506.
- [40] a) S. Grayer Wolf, E. M. Landau, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 29; b) S. Grayer Wolf, Dissertation, The Weizmann Institute of Science, **1991**; c) S. Grayer Wolf, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [41] B. Di Blasio, C. Pedone, A. Sirigu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 601.
- [42] E. Benedetti, C. Pedone, A. Sirigu, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1973**, *29*, 730.
- [43] M. Mallikarjunan, S. Thyagarajara, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 296.
- [44] M. S. Lehmann, T. F. Koetzle, W. C. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2657.
- [45] J. Donohue, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 949.
- [46] T. M. Bohanon, B. Lin, M. C. Shih, G. E. Ice, P. Dutta, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 4846.
- [47] R. M. Kenn, C. Böhm, A. M. Bibo, I. R. Peterson, H. Möhwald, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2092.
- [48] D. Jacquemain, F. Leveiller, S. P. Weinbach, M. Lahav, L. Leiserowitz, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7684.
- [49] a) S. Ställberg-Stenhamen, E. Stenhamen, *Nature* **1945**, *156*, 239; b) E. Stenhamen in *Determination of Organic Structures by Physical Methods* (Hrsg.: E. A. Braude, F. C. Nachod), Academic Press, New York, **1955**; c) A. M. Bibo, I. R. Peterson, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 309.
- [50] B. Lin, M. C. Shih, T. M. Bohanon, G. E. Ice, P. Dutta, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 191.
- [51] M. L. Schlossmann, D. K. Schwartz, P. S. Pershan, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 1599.
- [52] D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids, Handbook of Lipid Research Vol. 4*, Plenum, New York, **1986**.
- [53] a) E. M. Lee, R. K. Thomas, J. Penfold, R. C. Ward, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 381; b) J. E. Bradley, E. M. Lee, R. K. Thomas, A. J. Willat, D. P. Gregory, J. Penfold, R. C. Ward, A. Waschkowsky, *Langmuir* **1988**, *4*, 821.
- [54] B. Berge, L. Fauchoux, K. Schwab, A. Liebhaber, *Nature* **1991**, *350*, 322.
- [55] D. A. Dixon, F. A. von Catledge, B. E. Smart, *9th IUPAC Conf. Phys. Org. Chem.* **1988**, Abstr. S. A15.
- [56] S. W. Barton, F. Rondeley, B. Lin, S. A. Rice, unveröffentlicht.
- [57] a) J. D. Turner, E. C. Lingafelter, *Acta Crystallogr. London A* **1983**, *388*, 133; b) L. Leiserowitz, A. T. Hagler, *Proc. R. Soc. London A* **1983**, *388*, 133.
- [58] a) R. M. Richardson, S. J. Roser, *Liq. Crysta.* **1987**, *2*, 797; b) M. J. Grundy, R. M. Richardson, S. J. Roser, J. Penfold, R. C. Ward, *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 43; c) J. Daillant, L. Bosio, J. J. Benattar, J. Meunier, *Europ. Phys. Lett.* **1989**, *8*, 453.
- [59] P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2228.
- [60] B. Di Blasio, V. Pavone, C. Pedone, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, *6*, 745.
- [61] F. Leveiller, D. Jacquemain, M. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, *Science* **1991**, *252*, 1532.
- [62] F. Leveiller et al., unveröffentlicht.
- [63] M. Yazdanian, H. Yu, G. Zografi, *Langmuir* **1990**, *6*, 1093.
- [64] B. Lin, T. M. Bohanon, M. C. Shih, P. Dutta, *Langmuir* **1990**, *6*, 1665.
- [65] E. E. Uzgiris, R. D. Kornberg, *Nature* **1983**, *301*, 125.
- [66] a) D. W. Grainger, A. Reichert, H. Ringsdorf, C. Salesse, *FEBS Lett.* **1989**, *252*, 73; b) M. Ahlers, R. Blankenburg, D. W. Grainger, H. Ringsdorf, C. Salesse, *Thin Solid Films* **1989**, *180*, 93; c) M. Ahlers, R. Blankenburg, H. Haas, D. Möbius, H. Möhwald, W. Müller, H. Ringsdorf, H.-U. Siegmund, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 39.
- [67] I. Weissbuch, G. Berkovic, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5874.
- [68] M. Gavish, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Science* **1990**, *250*, 973.
- [69] S. Mann et al., unveröffentlicht.
- [70] I. Weissbuch et al., unveröffentlicht.
- [71] a) B. Vonnegut, *J. Appl. Phys.* **1947**, *18*, 593; b) M. L. Corrin, J. A. Nelson, *J. Phys. Chem.* **1968**, *64*, 643.
- [72] a) R. C. Schnell, C. Vali, *Nature* **1972**, *233*, 163; b) L. R. Maki, E. L. Galyon, M. Chang Chien, D. R. Colwell, *Appl. Microbiol.* **1974**, *28*, 456; c) S. E. Lindow, D. C. Arny, C. D. Upper, *Phytopathology* **1978**, *68*, 523.
- [73] N. Y. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, Cambridge, **1970**, S. 73.
- [74] H. R. Prappacher, *Z. Angew. Math. Phys.* **1963**, *14*, 590.
- [75] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2680.
- [76] I. Weissbuch, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8491.
- [77] H. D. Göbel, H. Möhwald, *Thin Solid Films* **1988**, *159*, 63.
- [78] a) M. Seul, P. Eisenberger, H. M. McConnell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1983**, *80*, 5795; b) M. G. Samant, C. A. Brown, J. G. Gordon, *Langmuir* **1991**, *7*, 437.
- [79] B. Kamb, *Ice Polymorphism and the Structure of Water (Struct. Chem. Mol. Biol.)* **1968**, 507.
- [80] K. V. Titova, E. I. Kolmakova, V. Y. Rosolovskii, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1982**, *27*, 347.