

bis 60 kGy tritt eine Konzentrationerniedrigung um 8% auf, was den Wegfall des Guaninchromophors kennzeichnet. Die Verringerung der Ganghöhe ist definitiv nicht auf die Konzentrationerniedrigung von d(GpG) zurückzuführen, die im Gegenteil zu längeren Ganghöhen führen sollte,<sup>[7]</sup> sondern auf die Bildung von Produkten mit höherem Verdrillungsbestreben: Beispielsweise ist das Verdrillungsbestreben von 2'-Desoxyguanosin-5'-monophosphat [5'(pG)], einem der möglichen Abbauprodukte, ca. doppelt so groß wie das von d(GpG) bei gleicher Chiralität.<sup>[7, 8]</sup> Obwohl die Spaltung der Phosphodiestergruppe ein möglicher Abbauweg ist, der zu Guanosin-Monomeren führt, handelt es sich dabei wahrscheinlich nicht um den Hauptabbauprozess.<sup>[9]</sup> Andere Abbauprodukte erhält man dagegen durch Angriff von OH-Radikalen auf die heterocyclische Base.<sup>[10]</sup> Die oben beschriebenen Experimente weisen auf eine geringere Sensitivität hin, als sie von klassischen chemischen Referenzmethoden (Fricke) bekannt ist.<sup>[11]</sup> Leider sind die Dosen, die zum direkten Ablesen unseres Displays nötig sind, sehr viel höher als die, die eine biologische Antwort in lebenden Organismen auslösen.

Die Sensitivität der Methode könnte verbessert werden, wobei sich verschiedene Möglichkeiten anbieten: Zugabe von Sensibilisatoren,<sup>[12]</sup> die Verwendung anderer Oligonucleotide; Experimente mit Flüssigkristallen in Gegenwart von Additiven wie Polyaminen oder basischen Polypeptiden, die die Bildung der cholesterischen Phase nicht inhibieren und die Situation in einer lebenden Zelle besser simulieren.<sup>[13]</sup> Ein alkalisches Medium fördert die Spaltung des Zucker-Phosphat-Rückgrats, sobald die Base zerstört worden ist,<sup>[12]</sup> und auch dieser Effekt könnte ausgenutzt werden. Berücksichtigt man, daß die Ganghöhe vor einer Bestrahlung ca. 58 µm beträgt, könnte die Probenzelle auf annähernd 300 µm verkleinert werden; diese Länge reicht aus, um fünf Fingerprintlinien zu lesen.

Nach unserer Kenntnis wurde die Wirkung ionisierender Strahlung auf Flüssigkristalle von DNA und Guanosin-Analoga bisher nicht untersucht. Man findet auch keine Angaben über die Abhängigkeit der cholesterischen Ganghöhe von einer Bestrahlung mit  $\gamma$ -Strahlen. Es gibt jedoch Daten, die die Änderung thermodynamischer und dielektrischer Eigenschaften nach Bestrahlung cholesterischer Strukturen, die aus Cholesterin-derivaten aufgebaut sind, betreffen.<sup>[14]</sup>

### Experimentelles

Kalbsthymus-DNA (Sigma) wurde wie in Lit. [4] beschrieben mit Ultraschall behandelt. Die DNA-Proben (32 Gew.-% in Wasser) wurden folgendermaßen hergestellt: ein Tropfen der Lösung wurde zwischen zwei Objektträgergläsern mit Hilfe des kommerziell erhältlichen SureSeal-Systems (Dicke 0.2 mm) als Spacer versiegelt. Pro Dosis wurden zwei Proben der Bestrahlung ausgesetzt, der Blindwert der Ganghöhe wurde mit zwölf Proben bestimmt. Das Dimer d(GpG) · Na wurde nach einer früher beschriebenen Methode synthetisiert und gereinigt [7]. Proben der cholesterischen Phase von d(GpG) (4.8 Gew.-% in Wasser) wurden hergestellt, in flachen Mikroobjektträgergläsern (Vitro Dynamics; Dicke 0.3 mm) versiegelt und einer Dosis von 1 bis 20 kGy verschieden lang (für jede Bestrahlungszeit wurden drei Gläser verwendet und die Experimente doppelt ausgeführt)  $\gamma$ -Strahlung ausgesetzt ( $^{60}\text{Co}$ -Quelle; Dosisrate 38 Gy min<sup>-1</sup>). Damit sich die Fingerprintlinien bilden konnten, wurden die Mikrogläser in einem Magnetfeld (0.8 T) 4 h vorbehandelt [3b]. Zur Bestimmung der Ganghöhe wurde ein Zeiss-Mikroskop (Standard 16) verwendet.

Eingegangen am 12. Dezember 1996 [Z 9882]

**Stichworte:** Biosensoren · Desoxyguanosin · DNA-Strukturen ·  $\gamma$ -Strahlung

- [3] a) F. Livolant, *J. Phys.* **1986**, *47*, 1605–1616; b) R. Brandes, D. R. Kearns, *Biochemistry* **1986**, *25*, 5890–5895.
- [4] G. Gottarelli, G. P. Spada, P. Mariani, M. M. De Morais, *Chirality* **1991**, *3*, 227–232.
- [5] M. M. Giraud-Guille, *Int. Rev. Cytol.* **1996**, *166*, 59–101.
- [6] a) L. P. Candeias, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 699–704; b) T. Melvin, S. W. Botchway, A. W. Parker, P. O'Neill, *ibid.* **1996**, *118*, 10031–10036.
- [7] S. Bonazzi, M. Capobianco, M. M. De Morais, A. Garbesi, G. Gottarelli, P. Mariani, M. G. Ponzi Bossi, G. P. Spada, L. Tondelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5809–5816.
- [8] Tatsächlich verringerte sich die Ganghöhe in der cholesterischen Phase von  $45 \pm 6$  µm auf  $17 \pm 1$  µm, wenn man zu einer Lösung von d(GpG) · Na (6.8 Gew.-% in Wasser) 5'(pG) · Na (0.9 Gew.-%) zufügte.
- [9] S. Steenken, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 503–520.
- [10] a) S. Raoul, M. Berger, G. W. Buchko, P. C. Joshi, B. Morin, M. Weinfeld, J. Cadet, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 371–381, zit. Lit.; b) M. Dizdaroglu, *Biochemistry* **1985**, *24*, 4476–4481.
- [11] A. Dutreix, A. Bridier in *The Dosimetry of Ionizing Radiation*, Vol. 1 (Hrsg.: K. R. Kase, B. E. Bjärngard, F. H. Attix), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 163–169.
- [12] D. A. Dunn, V. H. Lin, I. E. Kochevar, *Biochemistry* **1992**, *31*, 11620–11625.
- [13] J. Pelta, D. Durand, J. Doucet, F. Livolant, *Biophys. J.* **1996**, *71*, 48–63.
- [14] a) S. J. Klosowicz, Z. B. Alfassi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *239*, 181–193; b) S. L. Srivastava, R. Dhar, *Radiat. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 287–293.

### Die In-situ-Beobachtung des Wachsens und Lösens organischer Kristalle: ein erster Schritt zur Bestimmung der Aufbauelemente\*\*

David Gidalevitz, Robert Feidenhans'l,\* Sophie Matlis, Detlef-M. Smilgies, Morten J. Christensen und Leslie Leiserowitz\*

Das Wachstum von organischen Kristallen in einer Lösung findet an der Kristall-Flüssigkeits-Grenzfläche statt, deren lokale Struktur daher für die Zusammensetzung der Elementarzelle, den Wachstumsmechanismus und den Kristallhabitus entscheidend ist. Bisher sind zur In-situ-Untersuchung des Wachstums hauptsächlich optische Methoden herangezogen worden, die nicht nur im µm-Bereich Informationen lieferten,<sup>[1]</sup> sondern sogar über monomolekulare Stufen.<sup>[2, 3]</sup> Mit der Entwicklung der Kraftmikroskopie<sup>[4]</sup> (Atomic Force Microscopy, AFM) wurde es möglich, die Kristall-Lösungsmittel-Grenzfläche auf der Subnanometer-Skala abzubilden.<sup>[5–8]</sup>

[\*] Prof. Dr. L. Leiserowitz, Dr. D. Gidalevitz,<sup>[+]</sup> Dr. S. Matlis  
Department of Materials and Interfaces, The Weizmann Institute of Science  
76100 Rehovot (Israel)  
Telefax: Int. + 9/9344138  
E-mail: csles@weizmann.weizmann.ac.il  
Prof. R. Feidenhans'l, Dr. D.-M. Smilgies,<sup>[++]</sup> Dr. M. J. Christensen  
Department of Solid State Physics, Risø National Laboratory  
DK-4000 Roskilde (Dänemark)  
Telefax: Int. + 42/370115  
E-mail: robert@risoe.dk

[+] Neue Adresse: Physics Department, University of Pennsylvania  
209 South 33 Street, Philadelphia, PA 19104 (USA)

[+++] Neue Adresse: Experiments Division, European Synchrotron Radiation Facility  
F-38043 Grenoble Cedex (Frankreich)

[\*\*] Wir danken Ada Yonath und ihrer Gruppe am Max-Planck-Institut für strukturelle Molekularbiologie, Hamburg, für die zur Verfügung gestellten Labor-einrichtungen und der HASYLAB-Belegschaft für ihre Hilfe sowie Meir Lahav, Isabelle Weissbuch und Ivan Kuzmenko für Diskussionen. Thomas Bräuniger, Weizmann Institute, sei für eine kritische Durchsicht des deutschen Manuskripts gedankt. Diese Arbeiten wurden von der Minerva-Stiftung, dem dänischen nationalen Forschungsrat und dem Fund for Basic Research der Israel Academy of Sciences and Humanities gefördert.

In den letzten zehn Jahren hat sich die Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence Diffraction, GID) ebenfalls als leistungsfähige Methode erwiesen, Informationen über Oberflächen auf dem atomaren und molekularen Niveau zu erhalten.<sup>[9, 10]</sup> Diese Technik wurde zunächst zur Untersuchung von Metall- und Halbleiteroberflächen im Ultrahochvakuum entwickelt,<sup>[9, 10]</sup> kann wegen der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen aber auch zur Untersuchung von Grenzflächen genutzt werden, z. B. von Langmuir-Blodgett-Filmen an der Wasser-Luft-Grenzfläche<sup>[11, 12]</sup> oder von elektrochemischen Systemen.<sup>[13, 14]</sup> Hier haben wir die GID angewendet, um die Oberflächen von organischen Kristallen und deren Grenzflächen während des Wachsens und Lösens zu charakterisieren.

Als Modellsysteme zur Untersuchung des Wachstumsmechanismus wählten wir  $\beta$ -Alanin( $^+H_3NCH_2CH_2CO_2^-$ )- und  $\alpha$ -Glycin( $^+H_3NCH_2CO_2^-$ )-Kristalle. Beide Kristalle bestehen aus zwitterionischen Molekülen, die durch starke N-H-O-Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt sind und zentrosymmetrische Doppelagen bilden (Abb. 1). Wir erwarteten daher,

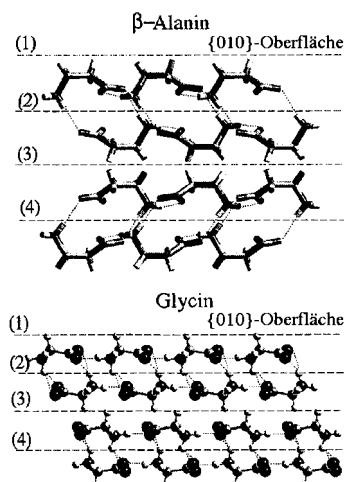


Abb. 1. Die molekulare Packung von  $\beta$ -Alanin- (oben) und  $\alpha$ -Glycinkristallen (unten) entlang der  $c$ - bzw.  $\alpha^*$ -Achse. Die benachbarten Lagen 1 und 2 sowie 3 und 4 sind über Inversionszentren miteinander verknüpft und durch starke Wasserstoffbrückenbindungen verbunden; die Lagen 1 und 3 sowie 2 und 4 wiederum sind über zweifache Schraubenachsen parallel zur  $b$ -Achse miteinander korreliert.

aus einer Lösung gezogen werden, im allgemeinen schwierig, die Rolle des Lösungsmittels bei der Bildung der Morphologie zu bestimmen. Z. Berkovitch-Yellin hat aus einem Vergleich der „theoretischen“ Morphologie von  $\alpha$ -Glycin mit der bei Sublimation erhaltenen gefolgert, daß die Glycinkristalle in der Gasphase cyclische Dimere bilden.<sup>[19]</sup> Das Fehlen großer  $\{010\}$ -Flächen bei aus wässriger Lösung gezogenen  $\alpha$ -Glycinkristallen wurde kürzlich ebenfalls als Anzeichen für ein Andocken cyclischer Dimere interpretiert.<sup>[20]</sup> Myerson et al.<sup>[21-23]</sup> wendeten Gouy-Interferometriemessungen der Diffusionskoeffizienten und eine Analyse von Konzentrationsgradienten in einer Säule aus übersättigter Glycinkristall-Lösung an und erhielten eine durchschnittliche Clustergröße von 1.8 Molekülen. Diese Resultate stimmen mit einer Charakterisierung der  $\alpha$ -Glycin-Grenzfläche während des Wachsens von Carter et al.<sup>[24]</sup> durch AFM und phasenempfindliche Interferenzmikroskopie überein. Letztere Gruppe erhielt 1 nm als untere Grenze für die Stufenhöhe auf der Glycin- $\{010\}$ -Oberfläche beim Wachstum aus einer gesättig-

ten wässrigen Lösung, was der Dicke der H-Brücken-verknüpften Doppelagen entspricht. Es verbleibt jedoch eine Unklarheit in der Bestimmung der Glycin- $\{010\}$ -Oberfläche, wenn lediglich AFM-Ergebnisse herangezogen werden, da diese nicht zwischen den beiden möglichen Terminierungen mit Lage 1 oder 2 (bzw. Lage 3 oder 4, Abb. 1 unten) innerhalb der Elementarzelle unterscheiden können.

Wir werden zeigen, daß sich GID- und AFM-Resultate ergänzen können, um die Struktur an der Kristall-Flüssigkeits-Grenzfläche von  $\beta$ -Alanin- und  $\alpha$ -Glycinkristallen während des Wachsens und Lösens mit atomarer Auflösung zu charakterisieren, und damit Rückschlüsse auf die Aufbauelemente ermöglichen.

$\beta$ -Alaninkristalle, die in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pbca$  ( $a = 9.9$ ,  $b = 13.8$ ,  $c = 6.1 \text{ \AA}$ ,  $Z = 8$ )<sup>[25, 26]</sup> kristallisieren, wurden aus wässriger Lösung bis zu einer Größe von  $8 \times 10 \times 6 \text{ mm}^3$  gezogen und weisen in ihrem Habitus zwei dominante  $\{010\}$ -Flächen und acht  $\{111\}$ -Seitenflächen auf. Der Kristall besteht aus H-Brücken-verknüpften Doppelagen, die entlang der  $b$ -Achse durch van-der-Waals-Bindungen zwischen den  $\text{CH}_2$ -Gruppen zusammengehalten werden (Abb. 1 oben). Der Kristall ist somit ein Schichtkristall und kann senkrecht zur  $b$ -Achse und damit parallel zu den Doppelagen leicht gespalten werden. Im Prinzip können die Spaltflächen entweder aus den äquivalenten Lagen 1 oder 3, in denen hauptsächlich  $\text{CH}_2$ -Gruppen exponiert sind, oder aus den Lagen 2 oder 4, in denen

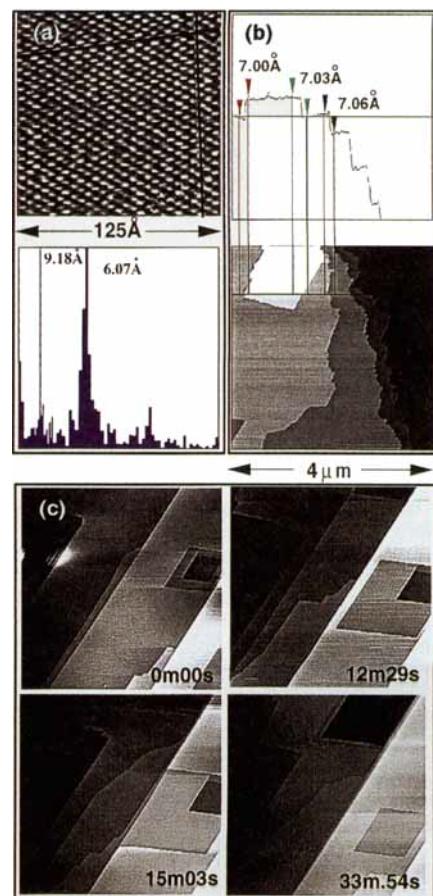


Abb. 2. AFM-Bilder der  $\{010\}$ -Oberfläche von  $\beta$ -Alanin. a) Molekulare Auflösung bei der frisch gespaltenen Oberfläche (oben) und Ergebnis einer Fourier-Transformation entlang der in diese Aufnahme eingezeichneten Linien (unten). Die Gitterkonstanten von 9.18 und 6.07  $\text{\AA}$  sind den mit Röntgenbeugung bestimmten Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sehr ähnlich. b) Höhenprofil der  $\beta$ -Alanin-Oberfläche während des Lösens in 1-Hexanol. c) Momentaufnahmen während des Lösens einer frischen Spaltfläche in 1-Hexanol. Die Zeitangaben (in Minuten, Sekunden) geben an, wieviel Zeit seit dem Zufügen der Lösung verstrichen ist.

$\text{CO}_2^-$ - und  $\text{NH}_3^+$ -Gruppen exponiert sind, oder aus einer Mischung dieser beiden Terminierungen bestehen.

Die  $\{010\}$ -Oberfläche eines frisch gespaltenen  $\beta$ -Alaninkristalls erwies sich als extrem glatt, so daß AFM-Messungen auf solch einer Oberfläche molekulare Auflösung erreichen konnten (Abb. 2a), wobei die daraus ermittelten Abmessungen der Elementarzelle mit  $a = 9.2 \pm 0.9$  und  $c = (6.1 \pm 0.5)$  Å den Volumenwerten entsprechen.<sup>[27]</sup> Wir haben das Lösen einer frisch gespaltenen  $\{010\}$ -Fläche von  $\beta$ -Alanin in 1-Hexanol (Abb. 2c)<sup>[28]</sup> und 1-Pentanol bei Raumtemperatur durch AFM verfolgen können.

Die  $\alpha$ -Form von Glycin ist monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $a = 5.1$ ,  $b = 11.8$ ,  $c = 5.5$  Å,  $\beta = 112^\circ$ ,  $Z = 4$ ).<sup>[29]</sup> Kristalle, die aus einer wässrigen Lösung gezogen wurden, weisen einen bipyramidalen Habitus mit exponierten  $\{110\}$ -,  $\{011\}$ - und  $\{010\}$ -Flächen auf. Wie  $\beta$ -Alanin kann auch  $\alpha$ -Glycin parallel zu den H-Brücken-verknüpften Doppellagen leicht gespalten werden, was wieder zu  $\{010\}$ -Grenzflächen mit zwei möglichen Terminierungen führt. Eine frisch gespaltene  $\{010\}$ -Fläche (Abb. 3a) stellte sich als molekular glatt heraus (Abb. 3b). Das Lösen einer solchen Fläche in 1-Propanol (Abb. 3c) und ihr Wachsen in einer gesättigten Ethanol/Wasser-Lösung (Abb. 4) wurden durch AFM bei Raumtemperatur verfolgt.

Während dieser AFM-Messungen wurde jeweils eine Serie von Momentaufnahmen desselben Gebiets auf der Oberfläche gemacht. Dabei zeigte sich, daß sowohl das Wachsen als auch

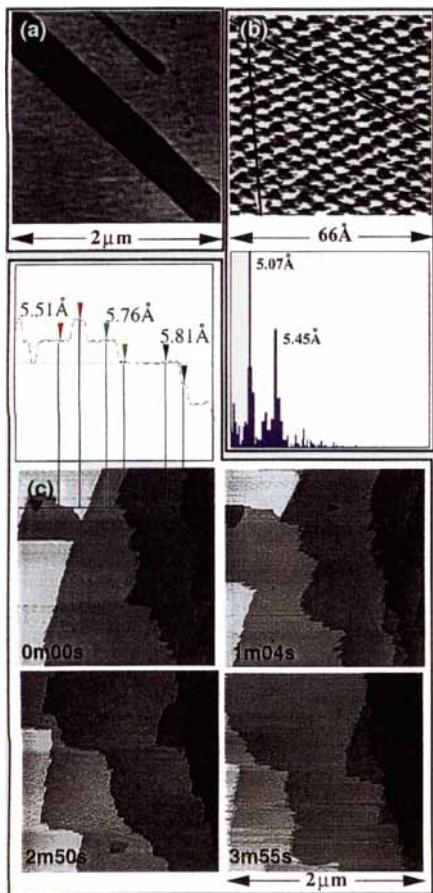


Abb. 3. AFM-Bilder der  $\{010\}$ -Oberfläche von  $\alpha$ -Glycin. a) Frische Spaltfläche im  $\mu\text{m}$ -Maßstab. b) Molekulare Auflösung bei der frisch gespaltenen Oberfläche (oben) und Ergebnis einer Fourier-Transformation entlang der in diese Aufnahme eingezeichneten Linien (unten). Die Gitterkonstanten von 5.07 und 5.45 Å sind den mit Röntgenbeugung bestimmten Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  sehr ähnlich. c) Momentaufnahmen während des Lösen einer frischen Spaltfläche in 1-Propanol. Das Höhenprofil für das 0m00s-Teilbild oben links ist über diesem gezeigt.

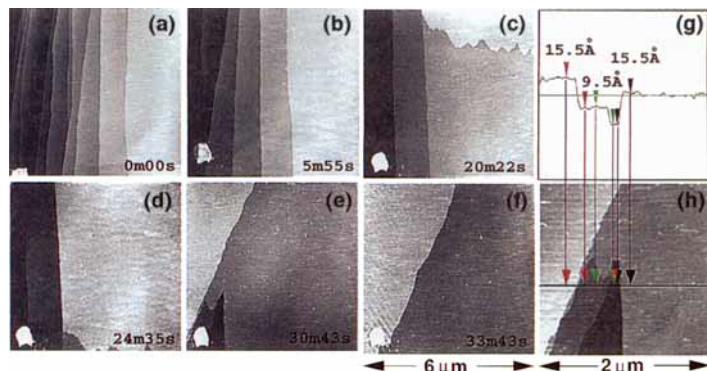


Abb. 4. AFM-Momentaufnahmen ein und derselben Oberflächenregion auf der  $\alpha$ -Glycin- $\{010\}$ -Fläche während des Wachsens aus einer gesättigten Ethanol/Wasser-Lösung (3/1). Bild (h) liegt zeitlich zwischen den Bildern (d) und (e).

das Lösen des Kristalls an den Stufenkanten erfolgen („step flow“), wobei im Mittel minimale Stufenhöhen von  $(7 \pm 0.5)$  Å für  $\beta$ -Alanin (Abb. 2b) und  $(5.7 \pm 0.5)$  Å für  $\alpha$ -Glycin (Abb. 3c) ermittelt wurden. Aus den  $\beta$ -Alanin- und  $\alpha$ -Glycin-Kristallstrukturen kann gefolgert werden, daß diese minimale Stufenhöhe jeweils zwei molekularen Lagen entspricht.

Wir haben darüber hinaus eine Meßzelle entwickelt, um Röntgenbeugung an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung vornehmen zu können (Abb. 5), und damit an den Wiggler-Strahlrohren W1 und BW2 des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) die Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt.<sup>[30]</sup> Die scharfe Grenzfläche an einer Kristalloberfläche führt zu stabförmiger diffuser Streuintensität in Richtung der Oberflächennormale, die die Bragg-Reflexe der Volumenstreuung miteinander verbindet. Diese Strukturen werden Kristallterminierungsstäbe (crystal truncation rods, CTRs<sup>[31]</sup>) genannt, und die Form der Intensitätsverteilung in ihnen zwischen den Bragg-Reflexen enthält Informationen über die molekulare Struktur an der Oberfläche, z. B. über Änderungen des Lagenabstandes, atomare Umordnungen und Rauigkeit.<sup>[10]</sup> Insbesondere reagieren die CTRs empfindlich auf Änderungen der Oberflächenterminierung während des Wachstums.

Gespaltene  $\{010\}$ -Oberflächen von  $\beta$ -Alanin und  $\alpha$ -Glycin wurden in derselben Weise wie für die AFM-Messungen präpariert. Jeder Probenkristall wurde auf den gekühlten Kupferblock in der Meßzelle aufgeklebt, so daß die zu untersuchende  $\{010\}$ -Fläche parallel zur Unterlage war. Für Experimente zum Wachsen oder Lösen wurde ein Tropfen Lösung auf die Spaltfläche

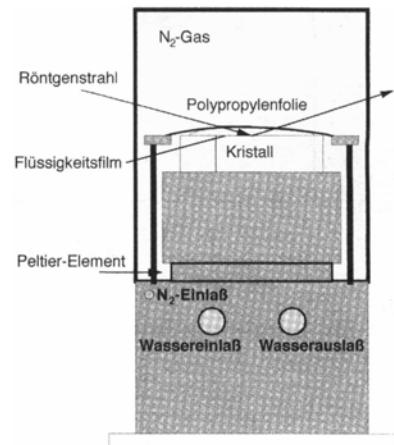


Abb. 5. Skizze der Meßzelle für die In-situ-GID-Messungen. Der Probenkristall wird auf einen Kupferblock aufgeklebt, der in Kontakt zu einem Peltier-Element zur Temperatursteuerung steht. Die Kristalloberfläche kann mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht bedeckt werden, die mit einer 6  $\mu\text{m}$  dicken Polypropylenfolie abgedeckt wird. Trockener Stickstoff strömt durch die Zelle, um ein Beschlagen der Probe und der Fenster bei niedrigen Temperaturen zu unterbinden.

che aufgebracht. Anschließend wurde eine Polypropylenfolie gegen die Oberfläche gepreßt, um den Flüssigkeitsfilm so dünn wie möglich zu halten und zugleich das Verdampfen der Flüssigkeit zu verhindern. Für das Anlösen der  $\beta$ -Alanin-(010)-Fläche wurde reines Ethanol verwendet. Für die Experimente zum Wachsen der  $\alpha$ -Glycin-(010)-Fläche wurde wiederum eine gesättigte Lösung von Glycin in einer Wasser/Ethanol-Mischung (3/1) verwendet.<sup>[32]</sup>

Berechnungen der CTRs<sup>[9, 34]</sup> für ideal terminierte {010}-Oberflächen von  $\beta$ -Alanin und  $\alpha$ -Glycin, d.h. mit den Oberflächenmolekülen an Volumenpositionen, ergeben drastische Unterschiede zwischen den möglichen Oberflächenterminierungen (Abb. 1). Folglich können GID-Messungen als empfindliche In-situ-Sonden für die Oberflächenzusammensetzung während des Wachsens und Lösens der Kristalle angewendet werden.

Der (0k4)-CTR einer frisch gespaltenen, trockenen {010}-Fläche von  $\beta$ -Alanin wurde bei 0 °C gemessen (Abb. 6a). Die

Datenpunkte (offene Quadrate) liegen nahe der berechneten Kurve (Linie), die einer Terminierung des Kristalls mit Lage 1 oder 3 (Abb. 1 oben) entspricht. Die berechnete CTR-Kurve (Abb. 6a, rote, gestrichelte Linie) für eine Terminierung mit Lage 2 oder 4 (Abb. 1 oben) unterscheidet sich deutlich von den beobachteten Daten. Dies zeigt, daß die Spaltung zwischen den H-Brücken-verknüpften Doppelagen erfolgt. Für alle Proben wurden Messungen entlang der Hochsymmetrierichtungen durchgeführt, um nach Rekonstruktionen der Oberfläche zu suchen, jedoch konnten hierauf keine Hinweise gefunden werden.

Das Lösen derselben {010}-Fläche von  $\beta$ -Alanin wurde durch Wiederholen der GID-Messungen verfolgt, nachdem ein Tropfen reines Ethanol auf die Oberfläche aufgebracht worden war. Aus den Ergebnissen unserer AFM-Messungen zum Lösen von  $\alpha$ -Glycin und  $\beta$ -Alanin in verschiedenen Lösungsmitteln ließ sich folgern, daß der Kristall ungefähr 1000 molekulare Lagen während der Messung verloren haben sollte. Das gemessene Profil des CTR unter diesen Bedingungen (Abb. 6a, rote Rhomben) glich wiederum demjenigen einer  $\beta$ -Alanin-Oberfläche mit exponierten Lagen 1 und 3<sup>[32]</sup>. Die Breite der Winkelverteilungen („rocking scans“) entlang des CTR änderte sich nicht als Funktion der Zeit, was bedeutet, daß der Kristall seine Qualität beim Lösen beibehielt.

Der (0k1)-CTR einer {010}-Spaltfläche von  $\alpha$ -Glycin wurde bei Raumtemperatur gemessen (Abb. 6b). Das CTR-Profil (offene Quadrate) fiel mit der berechneten Kurve (Linie) zusammen, die einer Kristallterminierung mit Lage 1 oder 3 (Abb. 1 unten) entspricht. Die berechnete Kurve (gestrichelte, rote Linie) für eine Terminierung mit Lage 2 oder 4 (Abb. 1 unten), weicht von den Datenpunkten erheblich ab. Ein Tropfen gesättigter Lösung wurde auf die Oberfläche aufgebracht, und die GID-Messungen wurden wiederholt (Abb. 6b). Aus den durch AFM-Messungen erhaltenen Informationen über die Wachstumsgeschwindigkeit leiten wir ab, daß die {010}-Fläche während der zwei Stunden der GID-Datenaufnahme um etwa 100–200 molekulare Lagen gewachsen sein sollte. Wiederum schienen die Meßdaten (rote Rhomben) sehr ähnlich den zuvor an der trockenen Spaltfläche gemessenen Daten zu sein (offene Quadrate). Eine geringfügige Abnahme der Breite der Winkelverteilungen wurde nach dem Aufwachsen beobachtet, was auf eine kleine Verbesserung der Oberflächenqualität hindeutet. Dies ist in Einklang mit den AFM-Resultaten, nach denen die Glattheit der Glycinoberfläche während des Wachsens zunimmt.

Die GID-Resultate beim Lösen der  $\beta$ -Alanin-(010)-Oberfläche und beim Wachsen der  $\alpha$ -Glycin-(010)-Oberfläche, die zeigten, daß sich die Terminierung bei beiden Oberflächen während der Messungen nicht ändert, stimmen mit den AFM-Resultaten überein (Abb. 2–4). Weiterhin erwies sich diese Terminierung als identisch mit der nach dem Spalten der Kristalle. Anders gesagt, auf der Zeitskala der Experimente zum Wachsen und Lösen der {010}-Flächen zeigten die untersuchten Oberflächen keine anderen Terminierungen als die mit den Lagen 1 und 3, die  $\text{CH}_2$ -Gruppen exponieren und abgeschlossenen Doppelagen entsprechen. Andernfalls würden die gemessenen Datenpunkte nicht auf der berechneten CTR-Kurve für die Lagen 1 und 3 liegen, sondern zwischen dieser Kurve und der Kurve für die Lagen 2 und 4.

Die hier beschriebenen Ergebnisse lassen sich mit einem Wachstumsmodell vereinbaren, in dem die  $\beta$ -Alanin- oder  $\alpha$ -Glycinnmoleküle als Dimere an der Grenzfläche andocken und von dort in Lösung gehen. Möglicherweise ist ein Andocken in Form von Dimeren anstelle von Monomeren bevorzugt, weil die ersten weniger solvatisiert sind. Dieses Wachstumsmodell

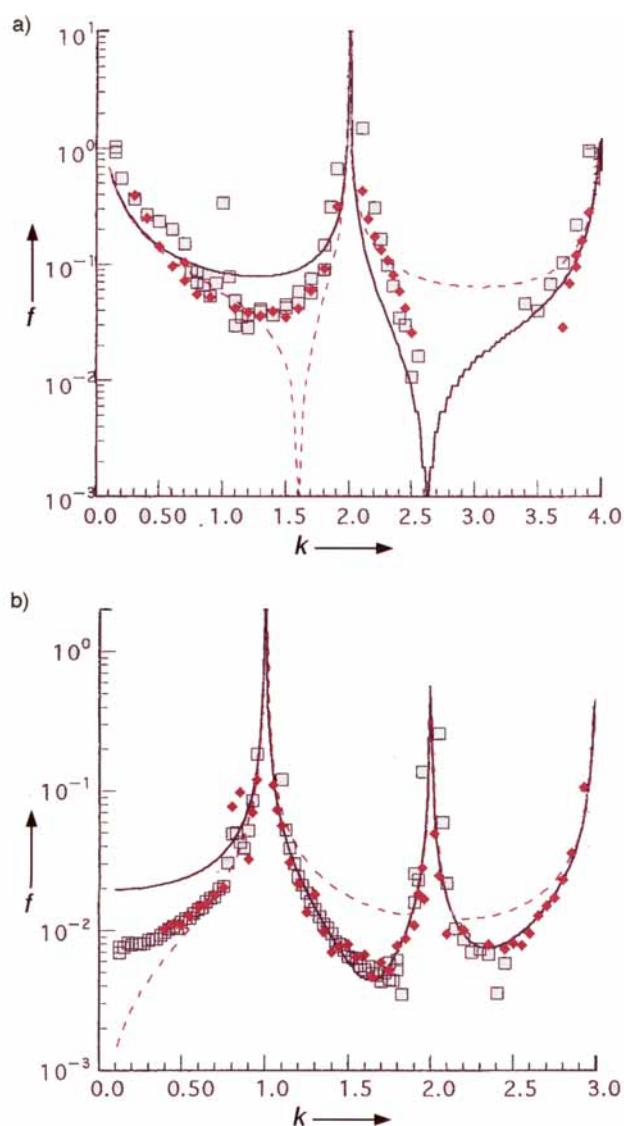


Abb. 6. a) (0k1)-CTR der trockenen  $\beta$ -Alanin-{010}-Oberfläche und während des Lösens in reinem Ethanol. b) (0k1)-CTR der trockenen  $\alpha$ -Glycin-{010}-Oberfläche und während des Wachsens aus einer gesättigten Ethanol/Wasser-Lösung (3/1). Offene Quadrate – Datenpunkte von der trockenen Spaltfläche. Gefüllte, rote Rhomben – an der Oberfläche im Kontakt mit der jeweiligen Lösung gemessene Datenpunkte. Durchgezogene Linie – berechneter CTR für eine Kristallterminierung mit Lage 1 oder 3 (Abb. 1). Gestrichelte, rote Linie – berechneter CTR für eine Kristallterminierung mit Lage 2 oder 4 (siehe Abb. 1).  $k$  ist der (kontinuierlich) Miller-Index entlang des CTR,  $f$  sind die Strukturfaktoren.

stimmt mit den eingangs erwähnten Argumenten und Experimenten überein, die auf das Vorliegen von Dimeren in Lösung hindeuten. Solch ein Modell impliziert außerdem, daß das Kristallisieren von Glycin als  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Polymorph in gewissem Maß von seinem Verhalten in Lösung abhängt: Die Kristallisation der  $\alpha$ -Form aus wäßriger Lösung mag durch das Vorliegen cyclischer Dimere in dieser Lösung begünstigt sein, während die  $\gamma$ -Form,<sup>[33]</sup> die keine cyclischen Dimere enthält, aus sauren oder basischen Lösungen kristallisiert, in denen eine Dimerbildung unterbunden sein sollte.

Eingegangen am 22. Juli 1996 [Z9361]

**Stichworte:** Aminosäuren · Oberflächenanalytik · Kraftmikroskopie · Kristallwachstum

- [1] I. Sunagawa, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 10 (Hrsg.: E. Kaldis), North-Holland, Amsterdam, 1982, S. 353; P. Görnert, F. Voigt, *Current Topics in Materials Science*, Vol. 11 (Hrsg.: E. Kaldis), North-Holland, Amsterdam, 1984, S. 1; A. A. Chernov, *Contemp. Phys.* 1989, 30, 251.
- [2] K. Tsukamoto, *J. Cryst. Growth* 1983, 61, 199; K. Onuma, K. Tsukamoto, I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth* 1990, 100, 125.
- [3] L. A. M. J. Jetten, B. van der Hoek, W. J. P. van Enckevort, *J. Cryst. Growth* 1983, 62, 603.
- [4] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* 1986, 56, 930.
- [5] P. E. Hillner, S. Manne, A. J. Gratz, P. K. Hansma, *Ultramicroscopy* 1990, 42, 1387.
- [6] S. D. Durbin, W. E. Carlson, *J. Cryst. Growth* 1992, 122, 71.
- [7] P. E. Hillner, A. J. Gratz, S. Manne, P. K. Hansma, *Geology* 1992, 20, 359.
- [8] P. E. Hillner, S. Manne, P. K. Hansma, A. J. Gratz, *Faraday Discuss.* 1993, 191.
- [9] R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* 1989, 10, 105.
- [10] I. K. Robinson, D. J. Tweet, *Rep. Prog. Phys.* 1992, 55, 599.
- [11] D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Angew. Chem.* 1992, 106, 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 130.
- [12] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Phys. Rep.* 1994, 246, 251.
- [13] *Synchrotron Techniques in Interfacial Electrochemistry* (NATO ASI Ser. C Vol. 432).
- [14] B. M. Ocko, J. Wang, A. Davenport, H. Isaaks, *Phys. Rev. Lett.* 1990, 65, 1466.
- [15] P. Hartman, *Crystal Growth*, North-Holland, Amsterdam, 1973.
- [16] L. J. W. Shimon, M. Vaida, L. Addadi, M. Lahav, L. Leiserowitz in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: J. B. Garbarczyk, D. W. Jones), University Press, Oxford, 1991, S. 74.
- [17] J. L. Wang, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 15.
- [18] R. F. P. Grumbergen, P. Bennema in *Crystal Growth of Organic Materials* (Hrsg.: A. S. Myerson, D. A. Green, P. Meenan), ACS Conf. Proc. Ser. 1996, S. 28.
- [19] Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 8239.
- [20] I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1995, 51, 115.
- [21] Y. C. Chang, A. C. Myerson, *AIChE J.* 1986, 32, 1746.
- [22] A. S. Myerson, P. Y. Lo, *J. Cryst. Growth* 1990, 99, 1048.
- [23] R. M. Ginde, A. S. Myerson, *J. Cryst. Growth* 1992, 116, 41.
- [24] P. W. Carter, A. C. Hillier, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 944.
- [25] P. Jose, L. M. Pant, *Acta Crystallogr.* 1964, 18, 806.
- [26] E. Papavinasam, S. Natarajan, N. S. Shivaprakash, *Int. J. Peptide Protein Res.* 1986, 28, 525.
- [27] Die AFM-Bilder wurden mit einem Nanoscope III (Digital Instruments) aufgenommen. Die Probe wurde im Kontaktmodus mit einer kommerziellen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Spitze abgetastet, die an einem Kantilever mit einer Federkonstanten von  $0.38 \text{ N m}^{-1}$  festgelegt war. Die Aufnahmen wurden bei Raumtemperatur gemacht, wobei eine Meßzelle mit einem Volumen von  $1 \text{ cm}^3$  und ohne Durchfluß verwendet wurde. Großflächige Bilder wurden mit minimaler Kraft aufgenommen, soweit das Feedback das zuließ (10 nN an Luft und 1 nN in der Lösung).
- [28] Die AFM-Messungen wurden während des Lösen an den {010}-Oberflächen von  $\beta$ -Alanin und  $\alpha$ -Glycin durchgeführt. Wir verwenden 1-Pentanol und 1-Hexanol als Lösungsmittel für  $\beta$ -Alanin sowie Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol und 1-Pentanol für Glycin. Da die Ergebnisse für diese Lösungsmittel recht ähnlich waren, zeigen wir hier lediglich das Lösen von  $\beta$ -Alanin in 1-Hexanol und das Wachsen von  $\alpha$ -Glycin aus einer gesättigten 1-Propanol-Lösung.
- [29] J.-P. Legros, Å. Kvick, *Acta Crystallogr. Sect. B* 1980, 36, 3052.
- [30] Die Proben wurden an den Sechs-Kreis-Diffraktometern zur Oberflächenanalyse an den Strahlrohren W1 und BW2 untersucht. Die Probenoberfläche wurde mit Hilfe eines Lasers vorjustiert, so daß die Oberflächennormale parallel zur  $\omega$ -Achse des Diffraktometers war. Desgleichen war der Einfallwinkel kon-

stant. Die Messungen wurden an  $\beta$ -Alanin bei einer Wellenlänge von 1.24 Å und an  $\alpha$ -Glycin bei einer von 1.319 Å durchgeführt. An jedem Punkt entlang der CTRs wurde eine Winkelverteilung in  $\omega$  um die Oberflächennormale aufgenommen, um integrierte Intensitäten zu erhalten [9]. Die integrierten Intensitäten wurden um die Lorentz- und Polarisationsfaktoren sowie um die Variation der effektiven Probenfläche korrigiert, um die Strukturfaktoren zu bestimmen [9].

- [31] I. K. Robinson, *Phys. Rev. B* 1986, 33, 3830.
- [32] Die ungefähre Meßdauer für einen CTR betrug 2–3 Stunden. Jeder Datenpunkt entspricht der integrierten Intensität aus einer Winkelverteilung, für die etwa 2 min benötigt wurden.
- [33] Y. Iitaka, *Acta Crystallogr.* 1961, 14, 1.
- [34] Die CTR-Strukturfaktoren wurden mit einer Version des ROD-Programms zur Oberflächenstrukturanalyse von Elias Vlieg berechnet.

## Röntgenographische Untersuchung der stereospezifischen Adsorption von Additiven beim Aufwachsen aus Lösung auf die Oberfläche von Molekülkristallen\*\*

David Gidalevitz, Robert Feidenhans'l und Leslie Leiserowitz\*

Die Keimbildung, das Wachstum und der Habitus von Molekülkristallen, die aus einer Lösung der Verbindung gezüchtet werden, sind stark durch die Natur des Lösungsmittels<sup>[1–3]</sup> und die Gegenwart von gelösten molekularen Additiven beeinflußt.<sup>[4–6]</sup> Dies ist in erster Linie eine Folge der Wechselwirkungen zwischen den „fremden“ Molekülen und den Kristallflächen. Die Auswirkungen solcher Wechselwirkungen auf die Kristallstruktur sind im allgemeinen aus der Kenntnis der Kristallstruktur und aus makroskopischen Eigenschaften wie Morphologie und Symmetrie der erhaltenen Kristalle abgeleitet worden,<sup>[6]</sup> es war aber nicht möglich, die oberflächengebundenen Fremdmoleküle direkt zu beobachten.<sup>[7]</sup>

Vor kurzem sind einige experimentelle Methoden zur Untersuchung der Oberflächen dreidimensionaler Molekülkristalle im Subnanometermaßstab entwickelt worden, so daß die Strukturen von auf den Oberflächen adsorbierten Molekülen bestimmt werden können. So ließ sich kraftmikroskopisch die Struktur einer organischen Disäure auf der Oberfläche eines Tonminerals bestimmen.<sup>[9]</sup> Auch die Röntgenbeugung hat sich als sehr nützliche Methode zur Untersuchung von Oberflächen und Grenzflächen auf atomarem und molekularem Niveau erwiesen<sup>[10, 11]</sup> und kann verwendet werden, ohne daß die Proben im Vakuum gehandhabt werden müßten. Sie ist bisher hauptsächlich zur Untersuchung von Metall- und Halbleiteroberflächen genutzt worden, konnte aber auch bei Mineralen eingesetzt werden.<sup>[12]</sup> Es gibt allerdings eine Einschränkung, was die

[\*] Prof. L. Leiserowitz, Dr. D. Gidalevitz<sup>[+]</sup>  
Department of Materials and Interfaces, The Weizmann Institute of Science  
76100 Rehovot (Israel)  
Telefax: Int. + 972/9344138  
E-mail: csles@weizmann.weizmann.ac.il

Prof. R. Feidenhans'l  
Department of Solid State Physics, Risø National Laboratory  
DK-4000 Roskilde (Dänemark)  
Telefax: Int. + 45/370115  
E-mail: robert@risoe.dk

[+] Neue Adresse: Physics Department, University of Pennsylvania  
209 South 33 Street, Philadelphia, PA 19104 (USA)

[\*\*] Wir danken Meir Lahav, Isabelle Weissbuch und Ivan Kuzmenko für Diskussionen. Diese Arbeiten wurden von der Minerva-Stiftung, dem dänischen nationalen Forschungsrat und dem Fund for Basic Research der Israel Academy of Sciences and Humanities gefördert.