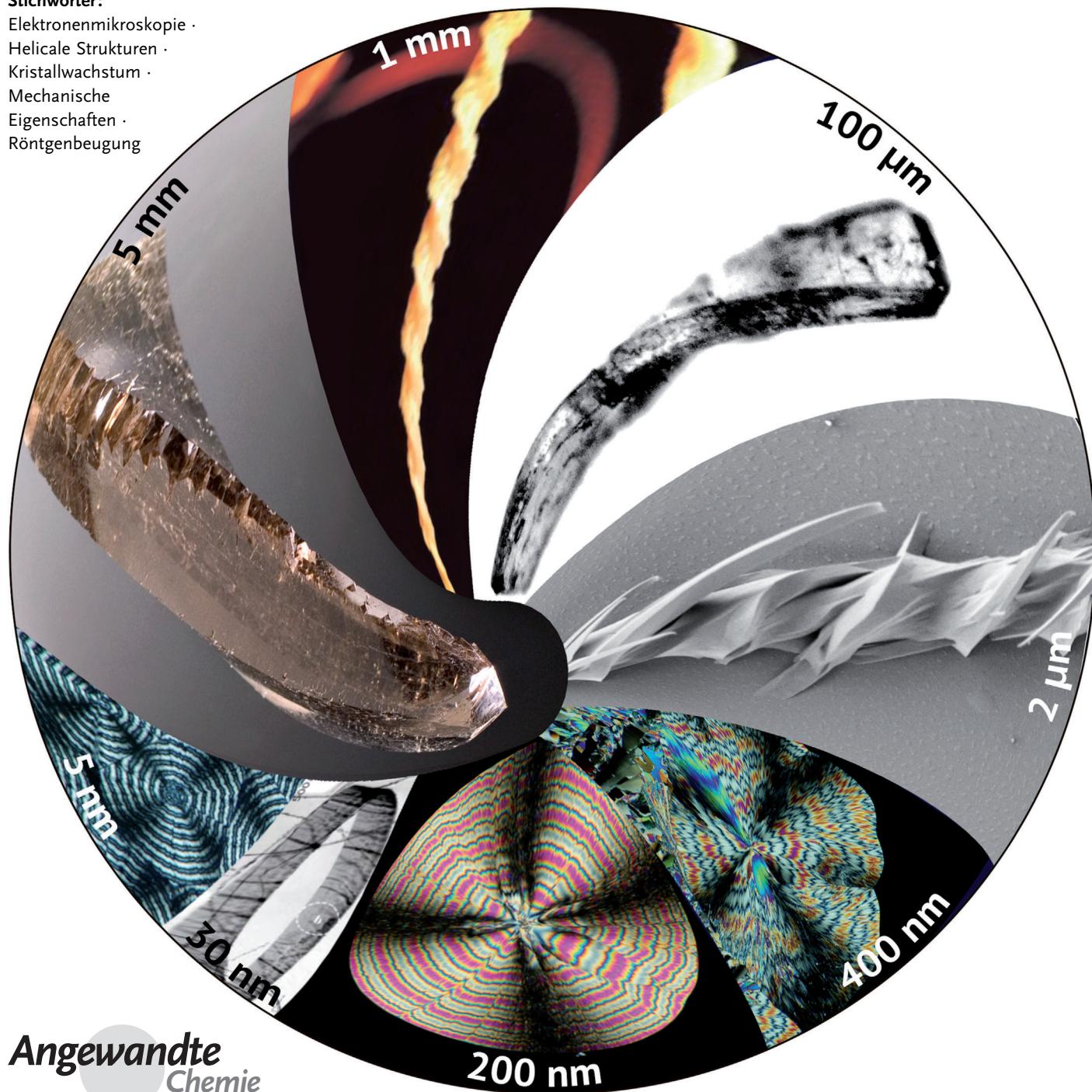


Wachstumsinduziertes Biegen und Verwinden von Einkristallen

Alexander G. Shtukenberg,* Yurii O. Punin, Ankit Gujral und Bart Kahr*

Stichwörter:

Elektronenmikroskopie ·
Helicale Strukturen ·
Kristallwachstum ·
Mechanische
Eigenschaften ·
Röntgenbeugung



Kristalle von verschiedenen Stoffen, z. B. von Elementen, Mineralien, einfachen Salzen, organischen Molekülkristallen und hochmolekularen Polymeren, können die Translationsfernordnung aufgeben, indem sie sich während des Wachstums verwinden und verbiegen. Diese Erscheinungen wurden bei Kristallen im Größenbereich von Nano- bis Zentimetern beobachtet. Wir analysieren, wie und warum viele Materialien solche oft drastischen nichtkristallographischen Verzerrungen wählen und betonen dabei die Kristallchemie, die zu Spannungen an Oberflächen von Kristalliten oder innerhalb des Volumens führt.

„So biegt die Leine am Wal das ganze Boot in komplizierten Schleifen und dreht und wendet es schier in jede Richtung. Herman Melville, *Moby Dick*, Kapitel 60“

1. Einleitung

1929 kam Ferdinand Bernauer (1890–1945) zu dem Schluss, dass etwa ein Viertel der einfachen Molekülkristalle als mesoskopische Helices gezüchtet werden kann.^[1] Die Aussage Bernauers beruhte auf der Analyse der optischen Eigenschaften und Morphologien von über 400 aus der Schmelze gewachsenen Kristallen von Stoffen, die er von Kollegen aus ganz Deutschland erhalten hatte. Sein weitreichendes Urteil über Kristallmorphologie, über das aktuelle Monographien über Kristallwachstum kein Wort verlieren,^[2–5] verändert unser Bild von Kristallen und Kristallographie. Nach längeren Untersuchungen wissen wir heute, dass die Behauptung von Bernauer wahr ist.^[6]

Einer der von Bernauer untersuchten Stoffe, Hippursäure (*N*-Benzoylglycin), wächst in flachen Bändern (Abbildung 1a) aus leicht unterkühlten Schmelzen. Zwischen gekreuzten Polarisatoren zeigen die Bänder mit gleichbleibender Dicke ein bemerkenswertes Fortschreiten dunkler Streifen, das dem Austreten optischer Achsen entspricht, wenn sich das Gitter gleichmäßig um die Senkrechte zu der optischen Ebene dreht.^[7,8] Die sich helikal drehende optische Indikatrix (eine ellipsoidale Fläche, deren Radien proportional zu den Brechungsindizes sind und die die Brechungsanisotropie definiert) scheint auf das planare Band projiziert zu sein. Bei Wachstum aus der Gasphase sind Hippursäure-kristalle nicht wie in einer Schmelze zwischen Gläsern eingeschränkt und können sich, wie in Abbildung 1b gezeigt, frei krümmen. Hippursäure scheint ein sonderbarer Fall zu sein, unser Ziel ist es aber, ein einheitliches Bild von kristallographischen Seltsamkeiten dieser Art zu zeichnen.

Die meisten der von Bernauer untersuchten gewundenen Kristalle sind „ringgebänderte Sphärolithe“ (Abbildung 1) einfacher molekularer Stoffe (außer den in Abbildung 1a,b gezeigten, isolierten Bändern bildet Hippursäure ebenfalls ringgebänderte Sphärolithe (Abbildung 1e)).^[6] Sphärolithe sind radiale Aggregate faserartiger Kristalle mit auf ausreichend großen Längenskalen runden Begrenzungen.^[12] Ein typischer ringgebänderter Sphärolith, der von Bernauer gezüchtet wurde, ist aus Aspirin (Acetylsalicylsäure).^[13] Die

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	687
2. Geschichte	689
3. Übersicht über gebogene und verwundene Kristalle	692
4. Phänomenologie	693
5. Mechanismen	703
6. Verwandte Verzerrungen	708
7. Zusammenfassung und Ausblick	709

konzentrischen Auslöschungsstreifen in Abbildung 1c, die auf modulierte optische Eigenschaften schließen lassen, sind ein Anzeichen für eine Verwindung. Die optischen Streifen entsprechen periodischen und kontinuierlichen Veränderungen der Kristallit-Orientierung von hochkanten zu flach liegenden Lamellen (Abbildung 2).

Ringgebänderte Sphärolithe bilden einen Schwerpunkt unserer Arbeit (und jener von Bernauer) über verwundene Kristalle, in der Natur und im Labor kommen aber auch viele andere kristalline Produkte mit gekrümmten Gittern vor. In unserem Aufsatz beschränken wir uns auf Einkristalle mit wachstumsinduzierter Biegung und Verwindung des Kristallgitters.

Die Konzepte von Kristall und nichtplanaren (*hkl*-„Ebenen“ mögen unvereinbar scheinen. In einem freien Kristall bringt uns eine ganzzahlige Reihe von Translationen entlang drei nicht koplanarer Vektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3 an eine Position, die in Struktur und potentieller Energie genau gleichwertig ist. In verwundener Hippursäure (Abbildung 1a,b,e), verwundenem Aspirin (Abbildung 1c, Abbildung 2) und vielen anderen einfachen kristallinen Stoffen, von denen ein großer Teil spontan außerhalb der exakten Definition eines Kristalls wächst, ist dies aber nicht der Fall. Realkristalle sind nicht perfekt und können mathematische Objekte nur annähern. Realkristalle enthalten Defekte, Versetzungen und Disklinationen, die Gitter lokal verzerrten und die zusammenwirken können, um Kristalle global zu biegen und zu verwinden.

[*] Dr. A. G. Shtukenberg, A. Gujral, Prof. B. Kahr
Department of Chemistry and Molecular Design Institute
New York University
100 Washington Square East, Room 1001, New York City
NY 10003 (USA)
E-Mail: shtukenberg@mail.ru
bart.kahr@nyu.edu
Prof. Y. O. Punin
Department of Crystallography, Geological Faculty
St. Petersburg State University
Universitetskaya emb., 7/9, St. Petersburg 199034 (Russland)

Vor der Diskussion wachstumsverzerrter Kristallmorphologien wollen wir einige kristalline Objekte nennen, die wir von diesem Aufsatz ausschließen. Dazu gehören Einkristalle mit gekrümmten Flächen, aber geradem Gitter. Solche Kristalle entstehen oft durch thermische Aufrauung der Oberfläche,^[14] die Entwicklung ausgeprägter Vizinalflächen^[15] und die Wirkung stark adsorbierender Verunreinigungen.^[16–18] Spencer erinnert uns daran, dass das Vokabular des Mineralogen viele „weiche“ Adjektive enthält, die nur schwer auf Polyeder anzuwenden sind, einschließlich: globulär, traubig, mammiform, nierenförmig, warzig, knotig, mandelförmig, stalaktisch, korallenförmig, wurmförmig, dendritisch, baumförmig, drahtförmig, moosig und gefiedert.^[19]

Dieser Aufsatz über Kristallwachstumsvorgänge behandelt auch keine Verformung nach dem Wachstum eines Kristalls. So kann der Geodruck Mineralien biegen und verwinden^[20] – auf eine Kraft folgt selbstverständlich eine Antwort. Aktuelle spektakuläre Beispiele von photochemisch verzerrten Kristallen umfassen Stoffe, die pericyclische Reaktionen durchlaufen, die zu Heterometriken führen, also zu metrischen Unterschieden in Untervolumina des Kristalls, die ihrerseits dehnungsinduzierte Spannungen mit der Folge von makroskopischen Verzerrungen erzeugen.^[21–24] Kaliumsalze von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäure wachsen in geraden Bändern, sie verwinden und schrauben sich aber bei Dispersion in Fluiden, die Oberflächen unterschiedlich solvatisieren.^[25] Getemperte dünne Scheiben von InSb biegen sich spontan senkrecht auf eine polare Achse.^[26] So faszinierend die Materialwissenschaft dieser Beispiele auch ist, fallen sie doch nicht in unsere Definition von verwundenen Kristallen.

Beinahe jeder aus der Schmelze wachsende Kristall kann sich durch eine inhomogene Temperaturverteilung, gefolgt

von thermoelastischer und thermoplastischer Spannung, biegen.^[14,27] Hohe Plastizität nahe dem Schmelzpunkt erleichtert die Verformungen. Eisdendriten auf einem Glasfenster im Winter – ein klassisches Sinnbild für Kälte – können sich tatsächlich thermoplastisch krümmen.^[28] Obwohl diese triviale Erscheinung hier nicht behandelt wird, ist sie, wie wir in Abschnitt 5.5 zeigen werden, von echten verwundenen Kristallen nicht völlig getrennt.

Ferner schließen wir gekrümmte Aggregate kleiner, geradkantiger Kristalle aus (Abschnitt 6.1). Helikale Mesokristalle^[29] werden immer häufiger in der Literatur beschrieben, mit kontinuierlich verwundenen Kristallen stehen sie aber nur in einer oberflächlichen Gestaltbeziehung. Erst kürzlich fanden Imai und Oaki^[30] helikale Ensembles mehrerer Stoffe, einschließlich Asparaginsäure.^[31] Die Segmentation der Strukturen ist in den rasterelektronenmikroskopischen (SEM-)Aufnahmen von Abbildung 3 klar zu erkennen. Insgesamt müssen wir immer aufmerksam auf helikale Ensembles sein, da die Segmente möglicherweise dem unabhängigen Wachstum von Kristalliten ausgehend von einem helikal verwundenen Kern entsprechen.

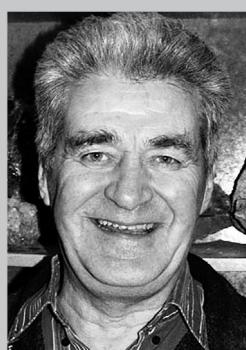
In der Chemie sind zahllose strukturierte gebogene und helikale Ensembles mit Beugungsmustern bekannt, die zwischen denen klassischer Kristalle und supramolekularen Ensembles liegen.^[32–39] In diese Klasse fallen hochkristalline Amyloid- und Tau-Protein^[40]-Fibrillen (Abbildung 4a), die mit Neurodegeneration in Verbindung stehen. Sie bestehen aus verwundenen mehrschichtigen β-Faltblatt-Lamellen mit Dicken von 20 nm. Gehören sie in diesen Aufsatz? Wir setzen voraus, dass ein Kristall, der gebogen oder verwunden ist, zunächst eine analoge nichtverzerrte Struktur mit Translations-Fernordnung haben muss, die einer der bekannten 230



Alexander Shtukenberg wurde 1971 in Leningrad geboren. Er erhielt 1993 einen Specialist-Titel an der geologischen Fakultät der Saint-Petersburg State University (Russland). Unter der Anleitung von Yuri Punin erhielt er 1997 den Titel Candidate of Science (äquivalent zur Promotion) und forschte weiter an der geologischen Fakultät. Er wurde 2009 Doctor of Science (äquivalent zur Habilitation) und 2010 an derselben Universität Professor. Seit 2010 arbeitet er zusammen mit Bart Kahr an der New York University.



Ankit Gujral erhielt den Bachelor in Chemie an der New York University unter Anleitung von Bart Kahr. Derzeit ist er Graduate Student an der University of Wisconsin-Madison in der Gruppe von Mark Ediger.



Yuri Punin wurde 1941 in Leningrad geboren und erhielt einen Specialist- (1963) sowie einen Candidate-of-Science-Titel (1970) an der geologischen Fakultät der Leningrad State University und arbeitete dort als Wissenschaftler. 1994 wurde ihm der Titel Doctor of Science verliehen, und im Jahr darauf wurde er Professor für Kristallographie/Mineralogie am kristallographischen Institut derselben Universität.



Bart Kahr wurde 1961 in New York City geboren. Er studierte Chemie bei I. D. Reinhold am Middlebury College, bei Kurt Mislow an der Princeton University (Promotion 1988) und bei J. M. McBride an der Yale University. 1990–1996 war er Fakultätsmitglied der Purdue University und 1997–2009 der University of Washington, Seattle. Derzeit ist er Chemieprofessor am Molecular Design Institute der New York University. Seine Gruppe erforscht das Wachstum, die Struktur und die optischen Eigenschaften von Einkristallen und polykristallinen Mustern.

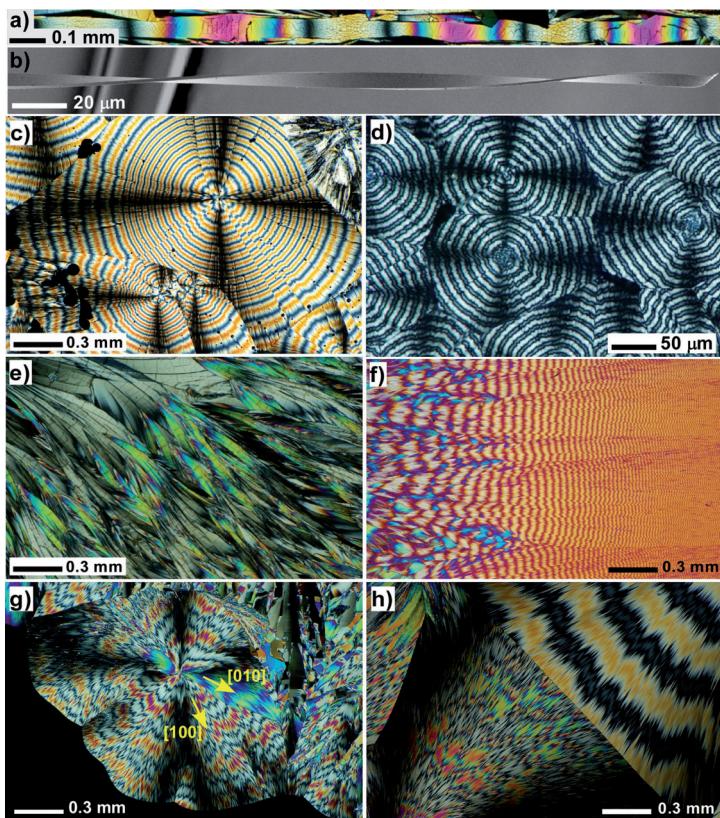


Abbildung 1. a) Band von aus Schmelze gewachsener Hippursäure zwischen gekreuzten Polarisatoren. Das Fortschreiten dunkler Streifen mit abwechselnden großen und kleinen Abständen entspricht den Winkelabständen zwischen Ausritten der optischen Achse bei Rotation des Kristalls um die [100]-Achse. b) Rasterelektronenmikroskopische (SEM)-Aufnahme eines durch Sublimation gezüchteten Hippursäure-Bands.^[9] Die Verwindung, die in (a) durch das Fortschreiten der Interferenzfarben impliziert wird, ist nun offensichtlich. c) Aspirin mit ca. 15 Gew.-% Beimischung von Kanadabalsam. Die Sphärolithkerne wachsen bei 4°C, die äußeren Teile bei 20°C. d) Poly(3-hydroxybutyrat)-Sphärolithe mit einem konstanten Bänderabstand. e) Hippursäure. Die unregelmäßige Anordnung von Bündeln [100]-gestreckter verwundener Fasern entsteht vermutlich durch die Anisotropie der Wachstumsrate in der (100)-Ebene. f) Tetraphenylblei mit einer Beimischung von 24.5 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP). Der Bänderabstand nimmt mit abnehmender Wachstumstemperatur von 160 auf 8 μm ab. Eine rote Wellenplatte erster Ordnung ist zwischen gekreuzten Polarisatoren angeordnet. Es zeigen sich hauptsächlich [100]-Fasern, während die blauen Interferenzfarben Domänen mit nicht verwundenen [001]-Fasern entsprechen.^[6] g) Gebänderter Sphärolith von Testosteronpropionat (stabiles Polymorph) mit um [100] verwundenen Fasern im größten Teil des Sphäroliths.^[10] Eine kleine Fläche mit abwechselnden blauen und grünen Interferenzfarben entspricht [010]-Fasern. h) Gebänderter Sphärolith von β-Resorcin (unten links) und nicht definiertes Resorcin-Polymorph (oben rechts) zwischen gekreuzten Polarisatoren. Bei 50°C in Gegenwart von L-Weinsäure aus der Schmelze gezüchtete Kristalle. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [11].

Fedorov-Schoenflies-Raumgruppen entspricht. (Verwundene Quasikristalle sind noch zu entdecken, möglich sind sie aber zweifellos.) Zu dem verwundenen Seidenfibrin (Abbildung 4b)^[41] vermuten wir anhand des gesammelten Wissens aus dem Reich der Kristalle, dass es auch eine nichtverwundene Form mit einer wohldefinierten Raumgruppe geben sollte.^[42] Das Polyphenylacetylen mit anhängenden Cyclo-dextrinen in Abbildung 4c bildet Doppelhelices von helikalen Röhren mit einem großen Radius von 6 μm.^[43] Sie werden

aber wohl besser als komplexes, supramolekulares Seil beschrieben, wenn auch ein großes und periodisches. Cholsäurehelices zeigen in Röntgenpulverstreuexperimenten einen hohen Kristallinitätsgrad, was Vergleiche mit verwundenen Kristallen nahelegt,^[44] morphologisch stellen sie aber Aggregate dar. 10,12-Triacosadynoësäureanhydrid bildet helikal verwundene Bänder,^[45] die als helikale Aggregate amphiphiler Moleküle angesehen werden;^[37] optische Mikroskopie weist auf ein einzelnes verwundenes kristallines Band hin. Verwindung von Cholesterin-Flüssigkristallen wird hier nicht diskutiert, da infinitesimale Verwindungen zwischen Molekülschichten nicht mit einer typischen kristallographischen Raumgruppe vereinbar sind.^[46] Flüssigkristallmoleküle können aber auch heterogene Medien mit eingebetteten verwundenen Morphologien bilden, wie bei der helikalen nanofilamentösen B4-Phase,^[47–51] die im Zusammenhang dieses Aufsatzes nicht völlig außer Acht gelassen werden sollte.^[52–55]

Und Verbiegung? Gehört aufgerolltes Graphen hierher? Aufgerolltes Graphen wäre, flach gemacht, durch nur zwei Basisvektoren definiert. Monoatomar dicke Schichten bilden aber keinen Kristall. Wie viele Graphenlagen muss eine mehrschichtige Rolle aufweisen, damit wir von gebogenem Graphit sprechen können?^[56] Das ist schwer zu sagen, und kein Einstellungssystem ist perfekt. Unser Satz von verwundenen Kristallen wird nicht gleich dem jedes Anderen sein. Indem wir aber klare Kriterien aufstellen, gut veranschaulichen – und auch brechen, wenn es aus gutem Grund von Vorteil ist – können wir mögliche, aus unseren Satz resultierende Unklarheiten verringern.

Tabelle 1 fasst Kristalle im nanoskopischen bis makroskopischen (cm-)Bereich zusammen, die sich durch inhärente Wachstumsphänomene verwinden und verbiegen.

2. Geschichte

Die früheste bekannte Beschreibung eines verwundenen Kristalls ist jene von Phosgenit ($Pb_2CO_3Cl_2$), die von Spencer in Sowerbys *British Mineralogy* (1811)^[57] gefunden wurde (Abbildung 5a).^[19] Andere verwundene Mineralien, die im 19. Jahrhundert beschrieben wurden, umfassen Stibnit (Sb_2S_3 ;^[58] Abbildung 5b) in *Minerals of Japan* von Wada (1904).^[59] Wie diese Proben dort hinein gelangten, ist allerdings nicht sicher bekannt.

Lehmann, ein Pionier der Entwicklung des Heiztischmikroskops, konzentrierte sich als Erster auf laborgezüchtete verwundene Kristalle.^[60] Er beobachtete verschiedenste Stoffe mit verwundenem Aussehen, von denen einige in Abbildung 6 gesammelt sind. Lehmann beschrieb auch, dass sich verwundene Kristalle bei zunehmender Dicke entwinden, oft so heftig, dass sie in Stücke brechen.

Der Biologe Haeckel interessierte sich für die Arbeiten von Lehmann, insbesondere die Untersuchung von Flüssig-

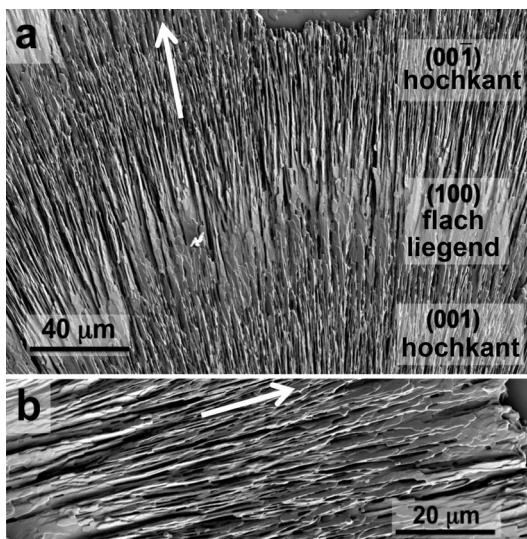


Abbildung 2. a) SEM-Aufnahme eines gebänderten Aspirin-Sphäroliths; von oben nach unten: hochkantiges Halbband von Kristalliten, das in ein Band von flach liegenden Kristalliten übergeht und anschließend wieder hochkant wird. b) SEM-Aufnahme von verwundenen Lamellen. Weiße Pfeile zeigen die Wachstumsrichtungen an. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [13].

kristallen. Haeckel^[61] untersuchte die Selbststrukturierung kleinemolekularer gebänderter Sphärolithe, die er vermutlich von Lehmann erhalten hatte, da er glaubte, diese selbstorganisierenden polykristallinen Systeme wären fehlende Bindeglieder zwischen belebter und unbelebter Materie.^[62] Heute wissen wir, dass viele gebänderte Sphärolithe des von Haeckel und von Bernauer untersuchten Typs aus verwundenen Fibrillen bestehen.

Ein natürlich vorkommender gebänderter Sphärolith von Chalzedon, der faserartigen Form von Quarz, wurde von

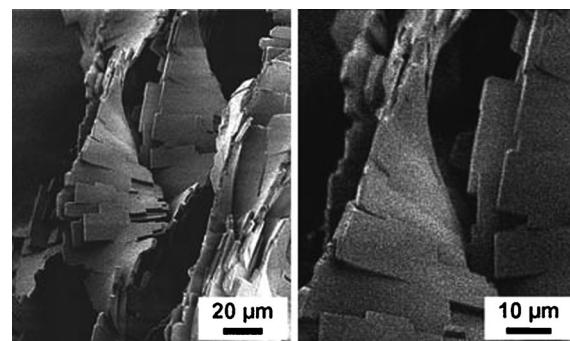


Abbildung 3. Helikale Verwindung von aus Gel gewachsenem Kaliumdichromat. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [32].

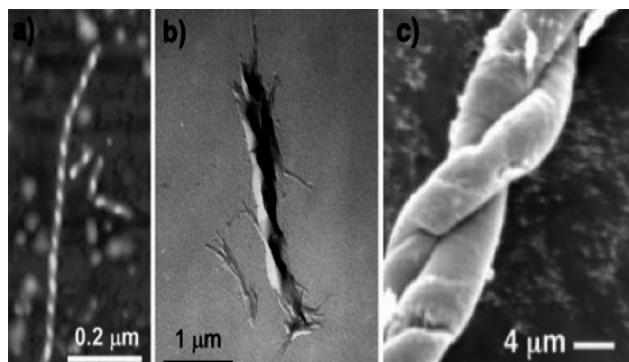


Abbildung 4. Verwundete Kristalle? a) Tau-Fibrille. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [40]. b) Seidenfibriolin. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [41]. c) Polyphenylacetylen mit anhängenden Cyclodextrineinheiten. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [43].

Michel-Lévy und Munier-Chalmas^[63] und später von anderen^[64–69] beschrieben. Die Autoren waren prädisponiert, vermutlich durch Lehmann, die abwechselnd hellen und

Tabelle 1: Übersicht über verwundene Kristalle und verwandte Objekte.

Objekt	$h^{[a]}$	$2P$ oder $R^{[b]}$	$\gamma^{[c]}$	Wachstumsmedium	Spannungsabbau ^[d]
molekulare und ionische Sphärolithe	0.02–1 µm	1–10 µm	0.0003–0.003	Schmelze, selten Lösung	Punktdefekte, Versetzungenensembles; $\xi \approx 1$
Sphärolithe hochmolekularer Polymere	5–20 nm	0.5–3 µm	0.0005–0.01	Schmelze, selten Lösung	Molekülkonformationen, Versetzungen
nanoskalige Einkristalle	10–500 nm	0.3–10 µm	0.002–0.04 bis 0.4	Gasphase, manchmal Lösung und Fluss	Versetzung, Punktdefekte; $\xi = 0$ –1
meso- und makroskalige Einkristalle	0.3 µm–5 cm	0.2–100 mm	0.001–0.4	Lösung, Gel, manchmal Schmelze und Gasphase	Versetzung, Punktdefekte; $\xi \approx 1$
polykristalline und amorphe Aggregate mit ungewöhnlichen gekrümmten Morphologien	20 nm–20 µm	0.1–100 µm	keine krümmungsbedingte Spannung	Lösung, Gel, Gasphase	keine krümmungsbedingte Spannung
Transrotationskristalle	5–80 nm	10–200 µm ^[e]	0.003–0.01	amorpher Film	Versetzung, Punktdefekte; $\xi = 0$ –1
Aggregate von amphiphilen Molekülen und Flüssigkristallen	10 nm–5 µm	20 nm–10 µm	0.01–1	Lösung, Flüssigkristalle	Molekülkonformationen
Nanoobjekte mit 2D-Translationsperiodizität; Nanoröhrchen, Nanorollen	0.5–10 nm	8–80 nm	0.01–0.1	Lösung, Gasphase	Molekülkonformationen, Punktdefekte

[a] Kleinste Abmessung. [b] Kleinste Verwindungsperiode $2P$ (Rotation um 2π) oder kleinster Krümmungsradius R . [c] Größte Dehnung, $\gamma = \pi h/P = h/(2R)$. [d] Typ des vorwiegenden elastischen Spannungsabbaus; ξ ist der Anteil der abgebauten elastischen Spannung. [e] Innere Krümmung des Gitters, zum Vergleich in eine Ganghöhe umgerechnet.

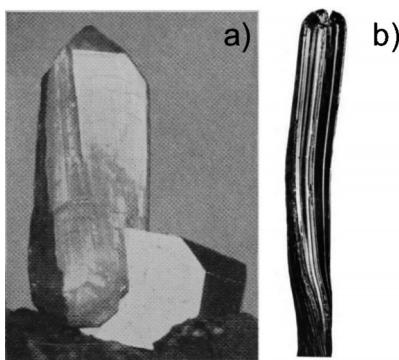


Abbildung 5. a) Phosgenit, $(\text{PbCl})_2\text{CO}_3$, aus Derbyshire. Prismatischer Kristall mit helikaler Verwindung um die vertikale Achse, an der Basis zusammen mit einem nicht verwundenen Kristall wachsend. British Museum, Objekt Nr. 59296. Diese Kristalle wurden nach Spencer^[19] in J. Sowerby, *British Mineralogy* (London, 1811, Bd. 4, S. 175, Bild 399) abgebildet. b) Stibnit (Sb_2S_3).^[59]

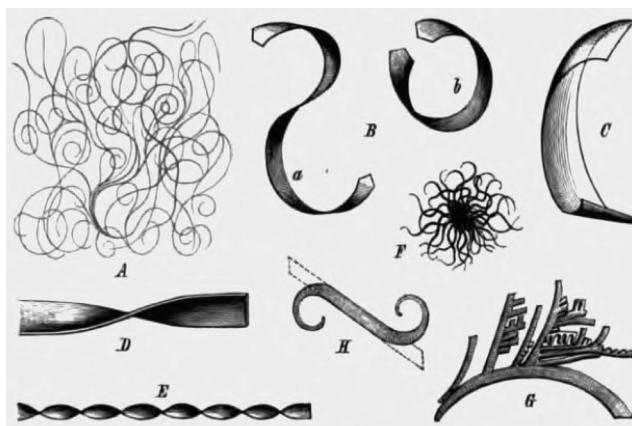


Abbildung 6. Gebogene, gerollte und verwundene Kristalle von Lehmann.^[60] A) $\text{CrCl}_2 + \text{HgCl}_2$, feste Lösung; B) chirales 1,2-Diphenylethan-1,2-diyldiacetat (Konfiguration nicht bekannt); C) (Z)-Zimtsäure; D) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; E) Hydroxychinolin; F) 4-Methyl-2,6-dinitrophenol + Anilin-Cokristall, G) 2,5-Dihydroxy-3,6-dipropionylcyclohexa-2,5-dien-1,4-dion.

dunklen Streifen zwischen gekreuzten Polarisatoren als Folge einer helikalen Drehung der optischen Achse anzusehen. Lacroix machte ähnliche Beobachtungen bei Phosphoriten.^[70] Mineralien bieten allerdings nur wenig Gelegenheit zum Beobachten und Modulieren von Wachstum.

Wallerant, ein Pionier auf dem Gebiet der Flüssigkristalle, untersuchte auch faserartigen Quarz^[71] und wurde dabei auf verwundene Kristalle aufmerksam. Er versuchte, die Verwindung von Quarz mit anderen Stoffen im Labor nachzuahmen. Am Beginn des 20. Jahrhunderts war die Ausprägung molekularer Nichtsymmetrie in Kristallform, wie bei den Tartrat-Hemiedern von Pasteur,^[72] keinesfalls vorhersehbar (und ist es immer noch nicht). Helikale Kristalle in dünnen Filmen zeigten optische Signaturen in polarisiertem Licht, die auf Nichtsymmetrie hinwiesen. Zu den Chalzedon-Mimetika von Wallerant gehörten Resorcin, Hydrochinon, Glycolsäure und Malonamid.^[73–75] 1906 beschrieb Wallerant, dass diese Stoffe aus der Schmelze als mesoskopische helikale Fasern kristallisieren, die nach rechts oder links gewunden sind, ab-

hängig von der Konfiguration chiraler Additive wie Weinsäure.^[74] Durch Beobachtung der Veränderung der Streifenpositionen bei Drehung eines Kristalls um einen Radius oder die Faserachse konnte Wallerant die Gangrichtung der kristallinen Helices bestimmen, so wie man die Gängigkeit einer Schraube durch Drehung um ihre Längsachse bestimmt. Er war vom glatten Fortschreiten der optischen Eigenschaften fasziniert und betonte, dass ihre Beschaffenheit nicht mit der helikalen Anordnung nichtverwundener Kristalle vereinbar sei.

Reines Resorcin kristallisiert aus der Schmelze in Form von Sphärolithen ohne optische Modulation. Wallerant erkannte, dass Verwindung und optische Bänderung eng mit optischer Aktivität verbunden sind. So konnte er die Konfiguration kleiner Moleküle direkt mit der mesoskopischen Helixrichtung korrelieren. Wallerant fand bei Kristallisation aus der Schmelze zwei sphärolithische Polymorphe mit größerer und kleinerer Doppelbrechung. Er zeigte, dass sich die β -Form^[76] und ein neues Polymorph (Abbildung 1 h) unter dem Einfluss von Weinsäure stereospezifisch verwinden.^[11]

Die Studien von Wallerant über so genannte „helikoidale“ Kristalle wurden von Gaubert erweitert, der 1908 gebänderte Sphärolithe von Cholesterin,^[77] mehreren Opiaten^[78,79] und elementarem Schwefel^[80] beschrieb. Die Veröffentlichungen von Gaubert über verwundene Kristalle erschienen im Zeitraum von 1908 bis 1931.^[81–90] Sowohl Wallerant als auch Gaubert hatten einen starken Einfluss auf Bernauer. Leider überdauerte ihre Forschungsrichtung den Tod Bernauers nicht, der im Frühjahr 1945 in Berlin von einer Bombe getötet wurde, ein abruptes Ende der systematischen Untersuchung verwundener und gebogener Kleinmolekül- und Ionenkristalle. In der Folge wurde die gelegentliche Zufallsentdeckung eines verwundenen Kristalls meist ohne Bezug auf die frühere Geschichte als Kuriosität betrachtet. Eine Ausnahme war Shubnikov, der von kristallinen Ensembles der Symmetrie ∞/∞ , zugleich die Symmetrie einer optisch aktiven Lösung, fasziniert war. Wie mithilfe von sichtbarem Licht bestimmt, entsprechen Kugeln von dünnen, kompakt verwundenen Radien dieser Punktsymmetrie. In seinem klassischen, zusammen mit Kopistik verfassten Buch über Symmetrie^[91] zeigte Shubnikov ringgebänderte Sphärolithe von Malonamid und Triphenylmethan, wenn auch die letztgenannten wohl durch rhythmische Kristallisation und nicht durch helikale Verwindung entstehen.^[92]

Die Industrie synthetischer Polymere entwickelte sich nach dem 2. Weltkrieg. Schon bald wurden gebänderte Sphärolithe hochmolekularer Polymere entdeckt und dominieren seither die Untersuchung und die Diskussionen über verwundene Kristalle. Das Hauptmerkmal ringgebänderter Polymersphärolithe, die gleichmäßige Drehung der optischen Indikatrix entlang von Radien, wurde von Point,^[93,94] Keith und Padden,^[95,96] Keller^[97] und Price^[98] beschrieben. Seither sind mehrere hundert Veröffentlichungen über die Ursprünge der helikalen Verwindung in Sphärolithen hochmolekularer Polymere erschienen (Abschnitt 5.6). In einer Übersicht kamen Lotz und Cheng^[99] zu dem Schluss, dass das Verständnis der Ursprünge von „Verwindung eine der wichtigsten Aufgaben auf dem Forschungsgebiet der Polymermorphologie bleibt. Anscheinend ist dies noch nicht geklärt ...“. Hier

könnten durch Einbeziehen aller Materialklassen neue Mechanismen gefunden werden, die auch Fragen auf dem Polymeregebiet beantworten könnten. Diese Ansicht wurde von Keller bereits 1952 in *Nature* vertreten,^[100] das Problem wurde aber bisher nicht in seiner Gesamtheit angegangen.

3. Übersicht über gebogene und verwundene Kristalle

Verwundene Kristalle entstehen am häufigsten als Fibrillen in aus der Schmelze gewachsenen Sphärolithen kleinmolekularer organischer Verbindungen und hochmolekularer Polymere. Die 135 Beispiele niedermolekularer gebänderter Sphärolithe mit verwundenen Fasern in „*Gedrillte“ Kristalle^[1] stellen die größte Sammlung solcher Formen dar. Viele der Verbindungen stechen durch ihre Einfachheit und Häufigkeit heraus, darunter Harnstoff, Phenol, Chinon, Chlorbenzol, Malonsäure, Aspirin und Catechol. Die meisten der Stoffe von Bernauer (etwa 95 %) sind seither nie wieder entsprechend untersucht worden. Eine Ausnahme bildet Hippursäure (Abbildung 1a,b).^[6-8,101] Kuhnert-Brandstätter et al. fanden eine Reihe verwundener Steroide.^[389] Weitere Beispiele gebänderter organischer Sphärolithe sind offenbar im *Latvian Pharmaceutical Journal* (1934) zu finden.^[102]*

Immer wieder werden neue gebänderte Sphärolithe kleiner organischer Verbindungen beschrieben, z. B. von Testosteronpropionat,^[10] Tetraphenylzinn,^[6] Mannit sowohl in der α - als auch der δ -Phase (Abbildung 7),^[103-105] 4-Cyan-4'-de-

Latex^[118] und monodispersen langkettenigen Paraffinen ($C_{294}H_{590}$).^[119] In diesem Zusammenhang wurden Polyethylen-Sphärolithe intensiver untersucht als jede andere Polymerfamilie.^[95,96,120-133] Polyester,^[95,135-147] wie Poly(3-hydroxybutyrat),^[148-155] und Polyamide^[156,157] bilden oft Sphärolithe aus verwundenen Fibrillen. In manchen Fällen konnte die Richtung der Verwindung mit der Konfiguration von Monomeren in Beziehung gesetzt werden, z. B. bei Poly(*D*- oder *L*-milchsäure).^[134,158-160] Verwindung wurde unter anderem auch in Poly(epichlorhydrin),^[161-163] Poly(vinylidenfluorid),^[164-167] isotaktischem Poly(1-butene)^[168] und Blockcopolymeren untersucht.^[169]

Verwundene und gebogene Einkristalle, die nicht in sphäolithischen Matten gepackt sind, treten in allen Größen von der nanoskopischen über die mesoskopische bis hin zur makroskopischen Ebene auf. Die Größeneinteilung beruht dabei auf den Querschnittsabmessungen. Obwohl es keine grundsätzliche Trennung nach der Größe gibt, können Verwindungs Kräfte und Spannungsabbauvorgänge, wie in Abschnitt 5 beschrieben, für unterschiedliche Größen verschieden sein.

Unter den nanoskopisch verwundenen Kristalliten (Dicke h zwischen 5 und 500 nm) finden wir Lamellen von hochmolekularen Polymeren^[170-173] und Proteinen wie Desoxyhämoglobin S,^[174] und eine Reihe einfacher Polypeptide wie (*D*- und *L*-Ala-Gly)_n^[41] fällt in die letztgenannte Gruppe. Verzweigte Alkane können aufgerollte Nanolamellen bilden,^[175] während Salze von 12-Hydroxystearat als verwundene Nanobänder präzipitieren können.^[176,177] Aus der Gasphase wachsen vielfältige verwundene Nanodrähte und -stäbchen, z. B. aus PbS,^[178] PbSe^[179] und β -SiC.^[180] Sogar einfache kubische Alkalimetallhalogenide können aus wässriger Lösung mit sehr anisotroper und verwundener Gestalt gezüchtet werden.^[181-183] Eine aktuelle Übersicht über verwundene anorganische Nanostrukturen stammt von Yang und Kotov.^[184] Solche Strukturen umfassen insbesondere Nanoringe und Nanohelices von ZnO (Abbildung 8), GaN, AlN, InP, $Ag_2V_4O_{11}$ und SnO_2 .^[185-197]

Mesoskopische verwundene Kristalle (ca. 500 nm < h < 100 μ m) umfassen 10,12-Tricosadynoësäureanhydrid^[45] und

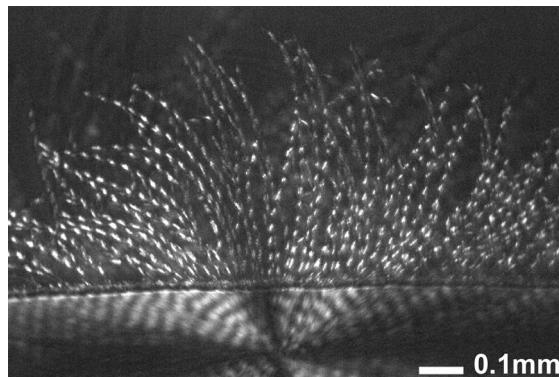


Abbildung 7. Kompakter gebänderter Sphärolith von δ -Mannit, aus der Schmelze wachsend (unteres Drittel des Bilds), wird zu einem offenen Sphärolith mit isolierten, verwundenen Fasern, wenn er eine Gasblase durchdringt. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [105].

cycloxybiphenyl^[106-108] und Hexa-*peri*-hexabenzocoronen.^[109] Die bekannteste anorganische Verbindung, die gebänderte Sphärolithe bildet, ist Chalzedon, also natürlicher, faserartiger Quarz.^[63-69] Zu den seltenen sphäolithbildenden Mineralien mit verwundenen Fasern zählt Prehnit ($Ca_2Al(AlSi_3O_{10})(OH)_2$).^[110] Auch Elemente, wie C (Graphit),^[111-114] S^[115] und Se,^[116,117] bilden ringgebänderte Sphärolithe aus verwundenen Nadeln.

Gebänderte Sphärolithe entstehen in natürlich vorkommenden hochmolekularen Polymeren wie Guttapercha-

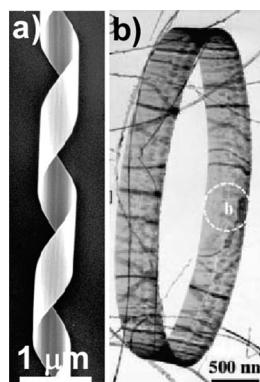


Abbildung 8. a) SEM-Aufnahme eines verwundenen ZnO-Nanobands. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [189]; b) Hellfeld-TEM-Aufnahme eines versetzungsfreien einkristallinen ZnO-Nanorings. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [187].

(1,4-Bis[2-(pyren-1-yl)vinyl]-2,5-dimethylbenzol)-IBr₂.^[198] Der chirale polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff Decacyclen bildet links- und rechtshändig verwundene mesoskalige Bänder,^[199] und 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzol-Platten biegen sich bei der Präzipitation aus Lösung.^[200] Mannit,^[105] Hippursäure^[7,8] und Resorcin^[201] können in diesem Größenbereich als einzelne verwundene Nadeln und auch als gebänderte Sphärolithe gezüchtet werden. K₂Cr₂O₇^[6,202–205] (Abbildung 3), H₃BO₃^[32,202–204] und Asparaginsäure^[31] kristallisieren aus Gel als mesoskalige verwundene Bänder, die sich zu Sphärolithen organisieren. Die Elemente Sn^[206] und Pd^[207,208] bilden verwundene Whisker, eine Morphologie, die auch von Saphir (α -Al₂O₃)^[209,210] und ZnS^[211] angenommen wird. Folgende binäre Legierungen wachsen als verwundene, mesoskalige Lamellen: Pb-Sn, Al-AgAl₂, Al-CuAl₂, Al-Zn.^[212–214] ZrS₂ bildet Rollen.^[215,216] Natürlicher Rutil (TiO₂), Cosalit (Pb₂Bi₂S₅), Stibnit (Sb₂S₃) und Chalcotrichit (Cu₂O) bilden verwundene faserförmige Kristalle,^[217] ebenso wie Magnesium-reicher Calcit.^[218]

Quarz^[219–225] (Abbildung 9a) gesellt sich als verwundener Makrokristall (100 μ m $< h <$ 3 cm) zum Phosgenit von Sowerby^[57] und dem Stibnit von Wada (Abbildung 5). Beispiele wurden in *Mineral Kingdom* von Brauns und von anderen dargestellt.^[226,227] Quarz kann entlang [0001] oder [1120] verwunden sein. Glimmer biegen sich um mehr als eine Achse und zeigen daher komplexe Verzerrungen.^[228–230] Kubischer Pyrit ist um alle vier {111}-Richtungen gleichzeitig verwunden (Abbildung 10b).^[221,231,232] Große, sattelförmige Dolomite wurden von Miers (Abbildung 10a)^[233] und anderen^[234–238] beschrieben. Jamesonit (Pb₄FeSb₆S₁₄) bildet langgestreckte, senkrecht zur Längsrichtung gebogene Kristalle.^[217] Makroskopisch gebogene Mineralien umfassen Orpiment (As₂S₃),^[239] spiralförmiges Apatit (Ca₅(PO₄)₃F),^[240] Molybdänit-Rollen (MoS₂),^[241] Millerit (NiS),^[242] Korund (Al₂O₃),^[243] Fluorit (CaF₂),^[243] Augit (Ca(Mg,Fe,Al)-[(Si,Al)₂O₆])^[243] und andere. Monokliner, entlang [001] gestreckter und um [010] gebogener Gips kann in der Natur

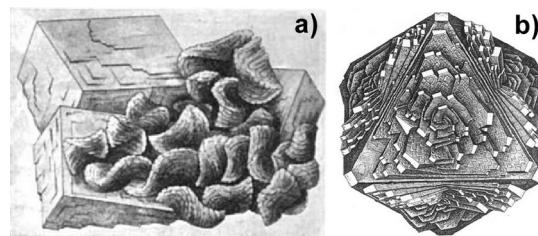


Abbildung 10. a) Dolomitsattel auf Fluoritwürfeln.^[233] b) Pyrit (4 mm groß), um vier dreizählig Achsen verwunden. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [232].

gefunden^[19,217] und im Labor hergestellt werden.^[244–247] K₂Cr₂O₇ bildet aus wässrigen Gelen sehr große Helices (Abbildung 9b).^[248–252] Verwundenes Oxalsäure-Dihydrat präzipitiert aus mehreren organischen Lösungsmitteln.^[253–255]

4. Phänomenologie

4.1. Morphologie von Individuen

Was genau sind die Formen verwundener Kristalle? Wie ist ihre sonderbare Gestalt am besten zu definieren? Verwinden und/oder Biegen um manche Richtungen führt zu gekrümmten Formen. Die Verformung des Kristallgitters wird lokal durch einen Krümmungstensor zweiter Ordnung mit den Hauptwerten κ_1 , κ_2 und κ_3 beschrieben.

Bandförmige Kristalle (Länge (L) \gg Breite (H) $>$ Dicke (d)) biegen sich im Allgemeinen um zwei senkrecht zueinander stehende Achsen in der Bandebene. Sie sind durch zwei konstante Oberflächen-Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 und einen Winkel ϕ in der Bandebene zwischen der Längsrichtung des Bandes und einer der Biegungsachsen gekennzeichnet (Abbildung 11).^[257] Im allgemeinen Fall

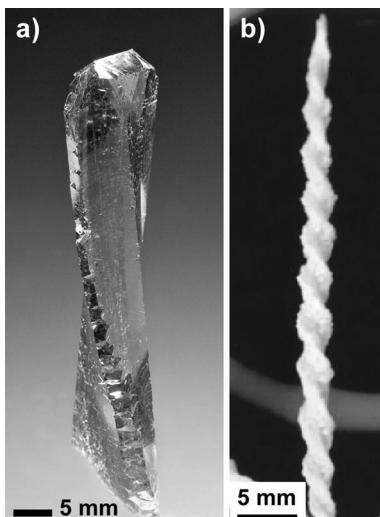


Abbildung 9. Verwundene Nanokristalle. a) Natürlicher Quarz. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [256]. b) K₂Cr₂O₇. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [252].

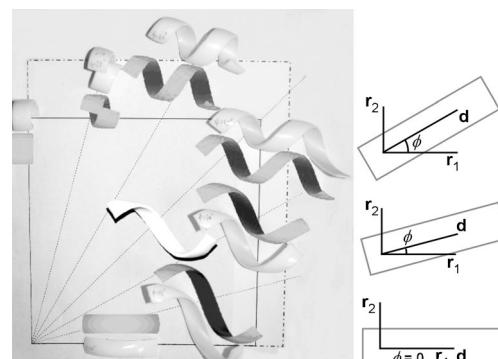


Abbildung 11. Ein quadratisches Stück Latex wurde in vertikaler Richtung doppelt so stark wie in horizontaler Richtung gedehnt (strichpunktierte Linien). Ein Klebeblatt wurde an den gespannten Latex gehaftet und anschließend in Streifen geschnitten, deren lange Achsen in 15°-Intervallen zwischen 0° und 90° variieren. Nach dem Abtrennen wurden die Formen an der entsprechenden Streckkoordinate zusammen mit der theoretischen Vorhersage abgebildet. Die Richtungen r_1 und r_2 entsprechen den Hauptbiegerichtungen, die durch die Krümmungen κ_1 bzw. κ_2 gekennzeichnet sind; d : Richtung der Banddehnung. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [257].

bildet das Band eine Helix, bei der sich die Mittellinie um einen begrenzenden Zylinder windet, dessen Radius aus den genannten Parametern berechnet wird.^[257]

Reine Verwindungsverformungen (Helikoide) vieler nadel- und bandförmiger Einkristalle und Kristallite in Sphärolithen (Abbildungen 1 c,d, 2 und 7) sind durch $\kappa_1 = -\kappa_2$, $\phi = \pm \pi/4$ charakterisiert. Das Rückgrat und die Querschnitte des Bands bleiben gerade. Die Verwindung ist durch die Ganghöhe $P = \pi/\theta$ gekennzeichnet, d.h. die für eine Rotation um 180° erforderliche Länge, wobei θ die Verwindung pro Einheitslänge ist. Krümmung und Ganghöhe sind durch $\kappa_{1,2} = \pm P/(r^2 + P^2)$ verbunden, wobei r der Abstand vom Rückgrat in der Ebene des Bandes ist.

Ein Band bildet einen Ring mit einer positiven Gauß-Krümmung, wenn $\kappa_1 = \kappa_2$, $\phi = 0$ oder $\phi = \pi/2$. Wenn κ_1 oder $\kappa_2 = 0$, biegt sich das Band zu einem Zylinder mit einer Gauß-Krümmung von null ($\kappa_1 + \kappa_2 = 0$). Biegung um die kurze Achse kann zylindrische Ringe und Helices ergeben, die bei ZnO-, GaN- und AlN-Nanokristallen häufig vorkommen (Abbildung 8). Rollen plattenartiger Kristalle ($L \approx H \gg h$) wurden für Graphit,^[111–114] Molybdänit^[241] und γ -Poly(vinyldenfluorid)^[167] beobachtet. Die Krümmung oder der Krümmungsradius $R = 1/\kappa$ beschreibt die Stärke der Verformung.

Der Bereich an Morphologien, der durch die Orientierung von Biegeachsen bezogen auf die Kristallachse ausgedrückt werden kann, wurde in einem interessanten mathematischen Experiment erfasst.^[257] Chen et al. streckten ein quadratisches Stück Latex in vertikaler Richtung doppelt so stark wie in horizontaler Richtung. An dem gedehnten Latex wurde ein Klebebogen befestigt und anschließend in Streifen geschnitten, deren lange Achsen in 15°-Intervallen zwischen 0° und 90° variierten. Nach dem Abtrennen bogen sich die Streifen an den Extremen um orthogonale Achsen und verwandeln sich bei den dazwischenliegenden Winkeln zu helikalen Formen (Abbildung 11). Ein Helikoid (eine häufige Form, die in Abbildung 11 nicht enthalten ist) wäre die Folge gleicher Verwindungen um die Achsen 45° und –45° bezogen auf die lange Achse, wie in Abbildung 12, rechts, gezeigt wird.

Gebogene Kristalle und verwundene Kristalle bilden sich über ähnliche Mechanismen, Verwindung tritt aber viel häufiger auf. Dies liegt daran, dass Verwindung um die Wachstumsrichtung das Vorwärtswachstum nicht stört und mit linearen Gradienten in Medien, die gewöhnlich das Wachstum vorantreiben, in Einklang steht. Die Objekte können sich mit konstanter Ganghöhe um jedes n -Vielfache von π winden, wobei sich auffällige periodische Strukturen bilden. Biegung um eine Achse senkrecht zur Wachstumsrichtung kann das Wachstum nach einer Biegung um 2π stören, wenn die Spitze zu einem Raumbereich zurückkehrt, der kein Wachstum mehr unterstützen kann.

Reine Verwindung mit verschwindender Dicke – reine Oberfläche – ergibt ein Helikoid mit einer Linie als Querschnitt. Reale „Helikoide“ mit endlicher Dicke, z.B. makroskopische Quarzkristalle, haben oft S-förmige Querschnitte.^[219,254] Es überrascht nicht, dass Enantiomere von Poly(L-milchsäure)- und Poly(D-milchsäure)-Lamellen enantiomere „S“-Formen zeigen.^[134,160] Bei großen zylindrischen oder sogar isometrischen Kristallen ($L \gg H \approx h$ bzw. $L \approx H \approx h$) kann die Verformung dagegen sehr komplex sein, da Ver-

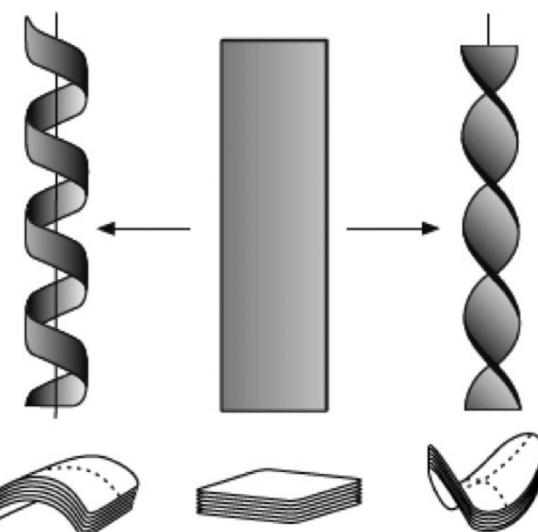


Abbildung 12. Verzerrung eines Bandes mit einer Krümmung von null (Mitte) zu einer zylindrischen Helix mit positiver Krümmung (links) oder einem Helikoid mit negativer Krümmung (rechts). Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [258].

winden und Biegen ähnlicher Stärke um mehrere Richtungen herum möglich ist. Daher kann die Verformung inhomogen sein, und die lokalen Krümmungen können von Punkt zu Punkt variieren und so zu irritierenden Morphologien führen.

Die Verformung kann auch für bandartige Kristalle inhomogen sein. Verwindung um die längste Achse kann durch Verwindung senkrecht dazu kompliziert werden. Die faszierenden Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Dunkelfeldaufnahmen von Cheng und Mitarbeitern zeigen eine helikale Verwindung nicht nur entlang der Bandachse, sondern auch senkrecht dazu; helle Bögen aus ausgewählten Reflexen beleuchten nicht das gesamte Band im Querschnitt (Abbildung 13).^[172,259] Die morphologische Interpretation

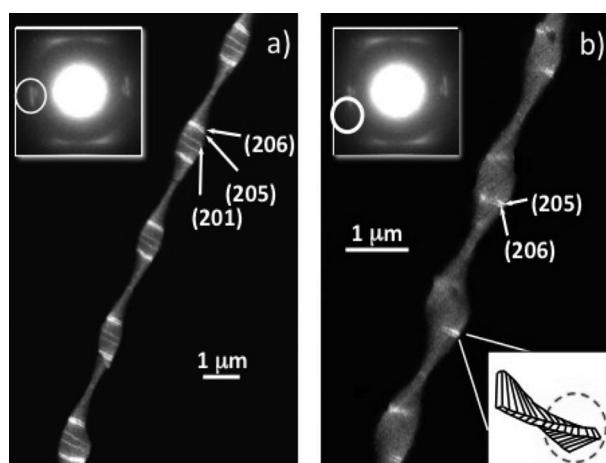


Abbildung 13. a) Dunkelfeld-TEM-Aufnahme eines doppelt verwundenen helikal-lamellaren Kristalls von (R) -(-)-4'-{ ω -[2-(*p*-Hydroxy-*o*-nitrophenyloxy)-1-propyloxy]-1-nonyloxy}-4-biphenylcarbonsäure, konstruiert aus vollständigen Diffraktionsbögen. b) Wie (a), aber aus partiellen Diffraktionsbögen, um die Teilbeleuchtung von Querschnitten zu zeigen, die die doppelte Verwindung zeigen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [259].

Kristallwachstum

anhand von Querschnitten verwundener Objekte an den Grenzflächen von Sphärolithen durch Mikrostrukturverfahren wie Atomkraftmikroskopie (AFM) oder SEM ist schwierig.^[99, 143, 152, 260]

Bei langgestreckten Kristalliten (Nadeln, Fasern, Bänder) mit konstantem Querschnitt, die unter konstanten Bedingungen wachsen, ist die Ganghöhe entlang der Faser konstant. Dies trifft von der Nano- bis zu der Makroskala zu (Abbildungen 8a und 9). Oxalsäure-Dihydrat bildet bei Wachstum aus Aceton, Essigsäure, Ameisensäure, Butanol und Bernsteinsäure (101)-Platten oder [010]-gestreckte Kristalle, die um [010] verwunden sind und komplexe sattelartige Formen bilden (Abbildung 14).^[253–255] Bei leichter

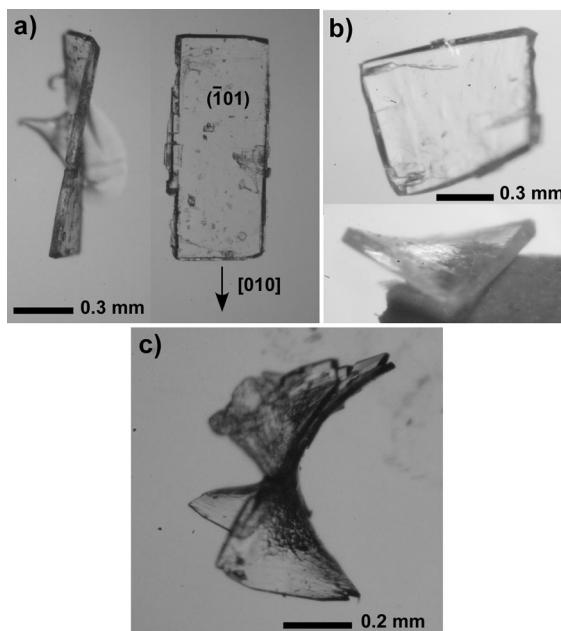


Abbildung 14. Oxalsäure-Dihydrat-Kristalle aus Essigsäure.^[255] a) Langgestreckter Kristall mit großer Ganghöhe in zwei verschiedenen Orientierungen. b) Quadratischer, plattenartiger Kristall mit mäßiger Verwindungsstärke in zwei verschiedenen Orientierungen. c) Stark verwundener Kristall mit Makroblock-Spaltung.

Verwindung (Abbildung 14a) sind die Kristalle homogen verzerrt, wie durch detaillierte goniometrische Untersuchungen bestätigt wurde (Abbildung 15). Im Unterschied dazu ist die Verwindung des Quarzkristalls nicht homogen (Abbildung 16). Manchmal verwinden sich bandförmige Kristallite unregelmäßig – vergleichsweise lange gerade Bereiche wechseln sich mit abrupten Veränderungen der Kristallorientierung ab, wie bei Einzelfasern von Desoxyhämoglobin S^[174] und Mannit^[105] sowie bei Polymerlamellen in Sphärolithen^[140, 167] und Millerit-Whiskern^[217] beobachtet wurde. Dies könnte eine Folge von mechanischen Wechselwirkungen zwischen wachsenden Kristalliten und dem Substrat oder gegenseitiger Verdrängung von Kristallen sein. Bei variierten Wachstumsbedingungen und/oder Querschnittabmessungen wird auch die Ganghöhe variieren (Abbildung 1f).^[144]

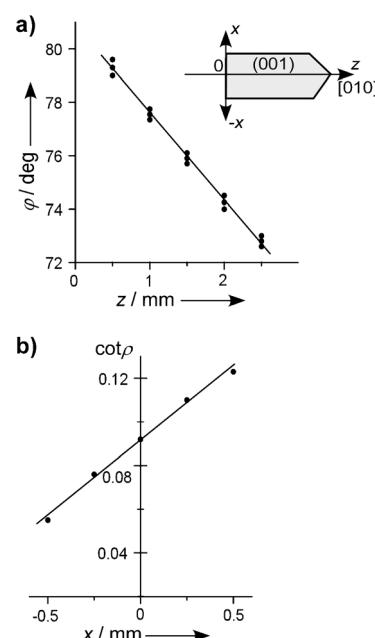


Abbildung 15. Sphärische Koordinaten ϕ und ρ , gemessen mit einem Goldschmidt-Lichtgoniometer, für die (001)-Fläche eines aus Aceton gewachsenen, verwundenen Oxalsäure-Dihydrat-Kristalls.^[219, 253] a) Drei durch den Kristall gemessene Profile, $x=0$. b) Ein entlang der Mittellinie gemessenes Profil, $z=\text{konstant}$. Der Einschub zeigt das Koordinatensystem und die Orientierung der Verwindungsachse [010]. Lineare Anpassungen weisen auf eine konstante Ganghöhe und eine konstante Verwindungsstärke in den Querschnitten hin.

Verformungen entlang symmetrieverwandter Richtungen sollten vergleichbar sein (beispielsweise für die vier dreizähligen Achsen von Pyrit^[221, 231] und die drei ⟨1120⟩-Richtungen von Dolomit^[1, 233] (Abbildung 10)). Symmetrieunabhängige Richtungen können verschieden sein (beispielsweise dreizählige und zweizählige Achsen von Quarz^[219, 220, 222] und die [100]- und [010]-Richtungen von Glimmer).^[219, 228] Quarz wächst entlang der zwei- oder dreizähligen Achse und verwindet sich um diese.^[219, 225] Wir haben beobachtet, dass sich Testosteronpropionat um alle drei unabhängigen kristallographischen Achsen verwinden kann (mit unterschiedlichen Ganghöhen; Abbildung 1g).^[110]

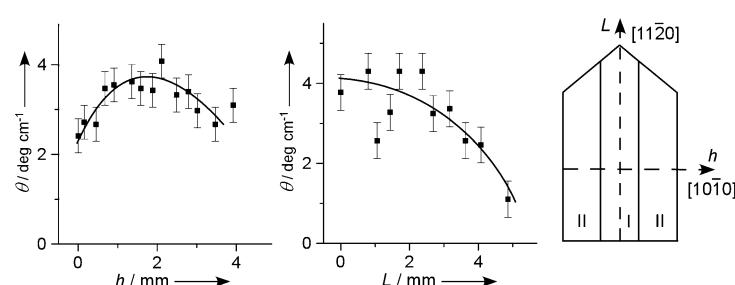


Abbildung 16. Inhomogenität der Verteilung der Verwindungsstärke θ , gemessen entlang von zwei Profilen des gleichen natürlichen Quarzkristalls.^[219] Die Bereiche I und II entsprechen zwei Stufen des Quarzwachstums: entlang [1120] ohne bzw. mit Zunahme der Dicke. Die Ganghöhe wird als Winkelabweichung des Austritts der optischen Achse von der Senkrechten zu der Kristallfläche gemessen.

4.2. Morphologie von Aggregaten

Gebänderte Sphärolithe bestehen typischerweise aus vielen feinen Fasern, die von einem gemeinsamen Zentrum ausgehen und zwischen gekreuzten Polarisatoren konzentrische Ringe von optischem Kontrast zeigen (Abbildung 1). Da die Orientierung der optischen Indikatrix bezogen auf die Kristallstruktur unveränderlich ist, zeigen optisch anisotrope, verwundene Fasern eine periodische Veränderung der Retardanz (Phasenunterschied zwischen den orthogonalen Strahlen, die sich innerhalb der Probe fortbewegen) mit einer Periode, die einer Rotation um π entspricht.

Die Bänderung von Sphärolithen kann nicht nur durch Verwindung von Fasern entstehen, sondern auch durch rhythmische Präzipitation.^[6, 99, 137, 141, 163, 261–265] Die Ursache der Bänderung kann durch direkten Nachweis von verwundenen Formen mit Mikrostrukturanalysemethoden wie AFM und SEM beurteilt werden (Abbildung 2). Wenn keine direkte Beobachtung möglich ist, kann die Richtung der Faserwindung durch das Wallerantsche Verfahren des „Schraubenabtastung“ („sensing the screw“) ermittelt werden:^[6, 8, 95, 160, 161, 266, 267] Bei Kippen einer Faser im Uhrzeigersinn (definiert unter Beobachtung ausgehend von der fortschreitenden Grenzfläche in Richtung auf den Keim) verschieben sich die Extinktionsstreifen zwischen gekreuzten Polarisatoren vom Beobachter weg oder auf ihn zu, je nachdem, ob die Helix rechts- oder linkshändig ist (Abbildung 17).

Wir haben die optische Abtastung der Schraube mit Mueller-Matrix-Mikroskopie quantitativ durchgeführt.^[8] Allgemein sind gebänderte Sphärolithe eine reiche phänomenologische Quelle für die optische Kristallographie. Keller simulierte mikroskopische Aufnahmen in polarisiertem Licht als Funktion des Winkels zwischen den faserartigen, verwundenen Kristallen und dem Substrat.^[97, 150] Die Abbildung von gebänderten Sphärolithen mit linearer Doppelbrechung durch quantitative Lichtintensitätsmessungen wurde von Ye et al. eingeführt. Abbildung 18a,b^[267] wurde mit einer „PolScope“-Vorrichtung erhalten.^[268] Studien über die zirkulare

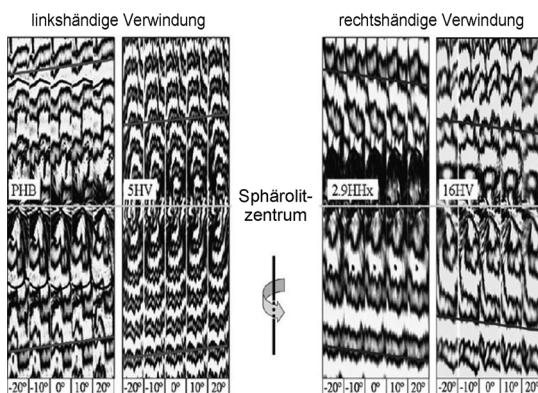


Abbildung 17. „Schraubenabtastung“: Bewegung von Extinktionsstreifen von Polymer-Sphärolithen bei Rotation der Probe um den Radius in der durch den Pfeil gekennzeichneten Richtung. PHB = Poly(R-3-hydroxybutyrat), 5HV und 16HV = Polyhydroxybutyrat-Copolymer mit 5% bzw. 16% Hydroxyvalerat-Monomeren, 2.9HHx = Polyhydroxybutyrat-Copolymer mit 2.9% Hydroxyhexanoat-Monomeren. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [152].

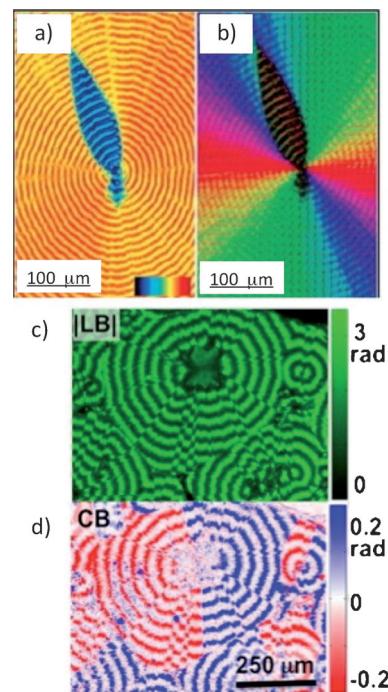


Abbildung 18. a,b) Polyhydroxyvalerat. a) Falschfarbendarstellung der linearen Retardanz $|\sin(\delta)|$ (Farbskala von 0 bis 1) und b) lineare Extinktion bei $\lambda = 546$ nm. Farbskala von 0 bis 180° , gemessen im Genuhrzeigersinn von der Horizontalen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [267]. Die Azimutwerte geben die Richtung der langsamen Achse. Das „Auge“ und der umgebende Bereich haben verschiedene Verwindungsrichtungen. c) Lineare-Retardanz- ($|LB|$) und d) Zirkulare-Retardanz(CB)-Aufnahmen ($\lambda = 532$ nm) von Aspirin-Sphärolithen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [13].

Doppelbrechung mit Mueller-Matrix-Abbildung lieferten interessante Einblicke in die mesoskopische Stereochemie multilamellarer, linear doppelbrechender Schichten.^[8, 105] So können wir enantiomorphe Hälften von verwundenen Aspirin-Sphärolithen unterscheiden (Abbildung 18d).^[13, 269] Heute können auch Mikrofokus-Röntgenbeugung^[6, 154] wie in Abbildung 19,^[153] Mikrostrahl-Klein- und -Weitwinkel-Röntgenstreuung^[144, 145] und polarisierte Mikro-Raman-Spektroskopie zur Bestimmung der Verwindungsrichtung verwendet werden.^[146]

Eine selten untersuchte optische Eigenschaft nichtabsorbierender faserartiger Sphärolithe ist ihre Streuung von linear polarisiertem Licht. Gaubert^[81, 89] und Bernauer^[1, 270] nannten diese Erscheinung, die sich bei der heutigen Polarisationsmodulations-Bildgebung als lineare Extinktion manifestiert, Pseudopolychoismus bzw. Pseudopleochroismus. Die Bedeutung der Lichtstreuung für die Interpretation der optischen Eigenschaften von eng ringgebänderten Sphärolithen wurde von Point betont.^[271] Morgan verwendete optische Transformation zur Interpretation der Röntgenstreuungsmuster ringgebänderter Sphärolithe.^[272, 273]

Idealerweise verwinden sich alle Fasern phasengleich und bilden ein kooperatives gebändertes Muster – allerdings nur, wenn die Faserquerschnitte isometrisch sind und axiale Verwindung den einzigen Typ von Verformung darstellt. In der Realität sind die meisten Sphärolithfasern bandartig oder

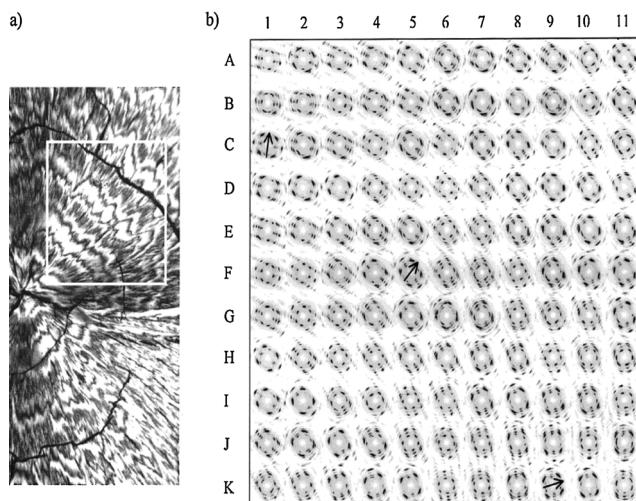


Abbildung 19. a) Poly(*R*-3-hydroxybutyrat)-Sphärolith zwischen gekreuzten Polarisatoren. Weißes Quadrat: durch Mikrofokus-Röntgenbeugung untersuchte Fläche, 300 $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. b) Lokale Laue-Muster. Die Pfeile zeigen die radiale α -Achse. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [153].

lamellar, und rein axiale Verwindung wird durch Kollisionen zwischen Lamellen und die Notwendigkeit kooperativer Verzerrungen behindert.^[129] Die Lamellen können von der radialen Richtung abweichen, aneinander kleben, renukleieren und ungeordnete Muster bilden (Abbildung 1 e). Dies führt oft zur Entstehung von Domänen mit verschiedenen Wachstumsrichtungen und verschiedenen Verwindungsachsen innerhalb eines Sphäroliths [Hippursäure,^[6] Tetraphenylblei (Abbildung 1 f),^[6] Testosteronpropionat (Abbildung 1 g),^[10] Poly(3-hydroxyvalerat) (Abbildung 18 a,b)].^[267]

So wie Inhomogenitäten bei der Verwindung einzelner Kristallite vorkommen (Abschnitt 4.1), treten räumliche und zeitliche Inhomogenitäten in Faseraggregaten gebänderter Sphärolithe auf und führen zu sehr komplizierten optischen Texturen.^[99,165,167,267,274–276] Allgemein ist noch keine Theorie der Organisation verwundener Lamellen in Sphärolithen verfügbar. Aus Beobachtungen an Poly(*L*-milchsäure),^[120] Poly(ethylen),^[124,125] Poly(*R*-3-hydroxybutyrat)^[148] und Poly(vinylidenfluorid)^[166] sowie aus unseren eigenen Beobachtungen an Mannit und Tetraphenylblei (Abbildung 1 f) ist bekannt, dass gut organisierte gebänderte Muster nur bei kleinen Verwindungsperioden entstehen. Starke Verwindung scheint alle anderen Inhomogenitäten zu unterdrücken.

4.3. Korrelationen zwischen molekularer und mesoskopischer Chiralität

Helices und Helikoide sind chiral, und selbstverständlich wird versucht, Korrelationen zwischen makroskopischen chiralen Morphologien und der molekularen Konfiguration oder kristallographischen Symmetrie zu finden – meist vergebens. Dabei wird von „Ebenen der Chiralität“ gesprochen.^[277] Die primäre, also molekulare Ebene der Chiralität dringt in die sekundäre Ebene vor, beispielsweise die Händigkeit helikaler Makromoleküle. Diese können dann enan-

tiomorphe makro- oder mesoskopische Morphologien mit entgegengesetzten Verwindungen bewirken – die tertiäre Ebene. Verwundene Bänder wiederum können letztlich aggregieren, beispielsweise in Sphärolithen, um chirale Objekte zu bilden: die quartäre Ebene. Wie aber Bernauer scharfsinnig erkannte, ist optische Aktivität der Komponenten keine Voraussetzung für Verwindung.^[1] Kristalle mit jeder Punktsymmetrie können sich verwinden. Es ist keine direkte Beziehung zwischen molekulärer oder kristallographischer Chiralität und der Verwindungsrichtung zu erwarten, und es ist schon lange bekannt, dass Verwindung von Kristallen nichts mit dem Vorhandensein oder Fehlen von kristallographischen Schraubenachsen zu tun hat.^[226] Dennoch können in manchen Systemen Korrelationen von Konfiguration und kristallographischer Punktsymmetrie mit der Verwindungsrichtung gefunden werden.^[172]

4.3.1 Chirale Moleküle

In einigen Fällen kann mesoskopische Verwindung direkt mit der atomaren Konfiguration der kristallisierenden chiralen Moleküle in Beziehung gesetzt werden. Poly(*R*- und *S*-epichlorhydrin)^[161,162] und Poly(*R*- und *S*-propylenoxid) zeigen rechts- bzw. linkshändige Verwindung.^[149,161] Poly(*D*- und *L*-milchsäure) führen zu links- bzw. rechtshändig verwundenen Kristallen.^[134] Enantiomerenechte Polymere, wie Poly(*R*-3-hydroxybutyrat), aus bakteriellen Quellen verwinden sich immer in eine Richtung, im genannten Fall nach links;^[161] vermutlich wird sich das andere Enantiomer nach rechts verwinden. Auf diesem Gebiet der Chemie gibt es aber, wie auf vielen anderen auch (beispielsweise optische Aktivität, asymmetrische Synthese), keine einfache Korrelation zwischen molekulärer Konfiguration und makroskopischer Manifestation von Nichtsymmetrie. Die Korrelation zwischen Molekülkonfiguration und Verwindungsrichtung misslang bei Poly(3-hydroxyvalerat),^[161] was aber auch daran liegen könnte, dass sich die Verwindungsrichtung ändert, wenn sich die kristallographische Schraubenachse ändert.^[267] Beimischung von nur drei Prozent (*R*)-3-Hexanoatketten zu den (*R*)-3-Butyratketten in Poly(*R*-3-hydroxybutyrat) kann die Händigkeit der erhaltenen verwundenen Kristalle verändern (Abbildung 17).^[152] Kleine Unterschiede der Molekülstruktur können die Verwindungsrichtung ändern, z. B. beim Polyester von (*R*)-(–)-4'-{ ω -[2-(*p*-Hydroxy-*o*-nitrophenyloxy)-1-propoxy]-1-alkyloxy}-4-biphenylcarbonsäure.^[172] Die Zahl der Methylenenheiten im Rückgrat der Kette, $n = 7–11$, bestimmt die Händigkeit: wenn n ungerade ist, sind die verwundenen Kristalle rechtshändig; wenn n gerade ist, sind sie linkshändig.

4.3.2 Chirale Additive

In manchen Fällen kann die Händigkeit einer mesoskopischen Verwindung mit der Konfiguration von chiralen Additiven in Beziehung gesetzt werden. So induzieren *D*- und *L*-Weinsäuremoleküle bei Zugabe zu Polymorphen von Resorcin,^[11] Hydrochinon, Malonamid und Glycolsäure enantiomorphe Verwindung, während racemische Weinsäure keinerlei Verwindung auslöst.^[73,74] Kaliumdichromat bildet glei-

che Anteile von rechts- und linkshändig verwundenen Kristallen, wenn es ohne Additive aus Gel wächst, während es in Gegenwart von L- und D-Asparagin- und -Glutaminsäure vorzugsweise rechts- bzw. linkshändige Helices bildet.^[30,205]

Vor einiger Zeit wurde behauptet, dass die durch chirale Additive induzierte mesoskopische Verwindung von Kristalliten gesteuert worden sei.^[278,279] Allerdings zeigten Kunz und Mitarbeiter, dass die mit SEM beobachteten Calcit-Helices^[278,279] stark an die allgegenwärtigen Abschabungen von Kunststoff-Laborausrüstung erinnern, was die Notwendigkeit unterstreicht, repräsentative mikroskopische Aufnahmen zu zeigen und nicht nur die außergewöhnlichste Form aus einer Sammlung.^[280]

4.3.3. Enantiomorphe Kristalle

Enantiomorphe sollten sich in entgegengesetzte Richtungen verwinden. Allerdings ist Quarz der einzige Stoff, für den diese Beziehung direkt bestätigt worden ist.^[219] Hippursäure ($P2_12_1$) verwindet sich in Sphärolithen in beide Richtungen, aber die Verwindungsrichtung ist nicht mit der absoluten Struktur korreliert worden. Optisch reine verwundene Kristalle von Bernauer, die wir nicht erneut untersucht haben, umfassen Kokain-Hydrochlorid, Santonin, Cinchonin, Rhamnose-Monohydrat, Cholesterol-Monohydrat, Menthol, Formylleucin, Formylvalin und Asparagin-Hydrochlorid.^[1]

4.3.4. Enantiopolare Wachstumsrichtungen

Brauns^[226] und Bernauer^[1] erkannten, dass Enantiomorphie keine Vorbedingung für Verwindung ist. Verwundenes tetragonales Tetraphenylblei kristallisiert in der achiralen Punktgruppe $\bar{4}2m$. Die [100]- und [010]-Richtungen, um die sich die Kristalle verwinden, sind enantiomorph, und beide Verwindungsrichtungen werden beobachtet. Oxalsäure-Dihydrat-Kristalle ($P2_1/n$) bilden aus einem Keimkristall bei Wachstum in die [010]- oder die [0̄10]-Richtung rechts- bzw. linkshändige Helices. Wenn aber beide <010>-Richtungen gleichzeitig wachsen, erfolgt Verwindung in entgegengesetzte Richtungen, und es entsteht eine sattelartige Morphologie. Aspirin ist zentrosymmetrisch ($P2_1/c$), und die entgegengesetzten Enden von <010>-gestreckten Fasern zeigen verschiedene Verwindungsrichtungen (Abbildung 18c,d).^[13] Ferromuskovit ($C2/c$) wächst in konischen, c^* -gestreckten Kristallen mit einer konvexen (001)-Oberfläche, die um [100]- und [010]-Achsen gekrümmt ist. Gelegentlich wachsen Kristalle in beide $\pm c^*$ -Richtungen und bilden dabei zwei konvexe Ebenen.^[228] Polyethylen mit hoher Dichte wächst ähnlich und verwindet sich in entgegengesetzte Richtungen bei Wachstum in entgegengesetzte Richtungen entlang der b -Achse. Die Richtung der Kettenverkippung bezogen auf die Senkrechte der Lamellen bestimmt die Richtung der Verwindung.^[127] Manchmal markieren radiale Disklinationen, die kreisförmige Bänder unterbrechen, die Grenze zwischen rechts- und linksverwundenen Bereichen von Poly(ϵ -caprolacton)/Poly(vinylbutyral)-Gemischen.^[145] Wir beobachteten eine ähnliche Koexistenz von Domänen mit rechts- und linksverwundenen Fasern innerhalb eines einzelnen Hippursäure-Sphäroliths.

Zusammengefasst können sich Kristalle jeder Raumgruppe verwinden. Es gibt keine direkte Korrelation zwischen Molekül- oder Kristallchiralität und der Fähigkeit eines bestimmten Stoffs zur Verwindung. Nur in ausgewählten Fällen wissen wir mit Gewissheit, dass die Verwindungsrichtung von der Kristallchiralität oder der Chiralität von Additiven bestimmt wird. Kristalle können sich nicht in Richtungen parallel zu einer Spiegelebene verwinden. Wenn eine SpiegelEbene senkrecht auf der Verwindungsrichtung steht, zeigen die gegenüberliegenden Enden des Kristalls entgegengesetzte Verwindungsrichtungen. Bei Fehlen einer Symmetrieeoperation 2. Art (Reflexion, Inversion, Drehsymmetrie) ist die Verwindungsrichtung für beide Enden des Kristalls gleich.

4.4. Stärke und Beschaffenheit der Verformung

Die Größe der Kristallite und die Ganghöhe stehen in engem Zusammenhang. Die Ganghöhe kann mit der kleinsten Querschnittsabmessung h um sechs Größenordnungen variieren. Abbildung 20 zeigt eine Auftragung von $P(h)$ gegen h . Die oberen Bereiche der Linien sind ohne Bedeutung, da bei Kristallen endlicher Größe keine sehr großen Ganghöhen

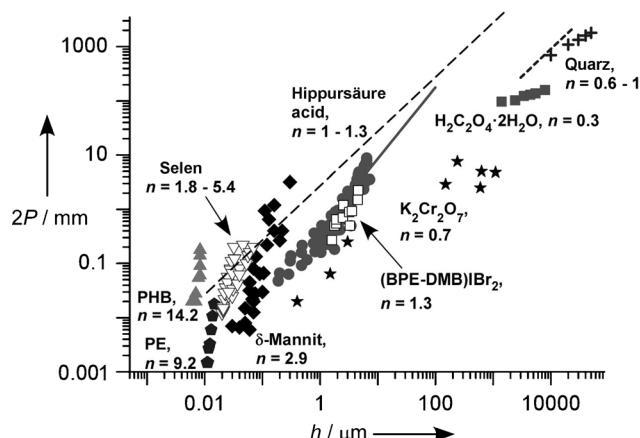


Abbildung 20. Korrelation zwischen der vollen Verwindungsperiode ($2P$, Rotation um 2π , mm) und der kleinsten Fasergröße eines Querschnitts (h , μm) für: Quarz-Einkristalle (—, ^[220] und +, ^[219]), Oxalsäure-Dihydrat, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Einkristalle (■, ^[219]) Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Einkristalle^[248] und offene Sphärolithe^[32] (★), δ-Mannit-Sphärolithe mit 15 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (●, ^[105] Hippursäure-Einkristalle (●, ^[8,9] und —, ^[7] (1,4-Bis[2-(pyren-1-yl)vinyl]-2,5-dimethylbenzol)-IBr₂, (BPE-DMB)IBr₂, einkristalline Bänder (□, ^[198] zwei Typen von Selen-Sphärolithen (▽, ^[116,117] Polyethylen-Sphärolithe, PE, 32 kDa (Fünfecke)^[125] und Poly(R)-3-hydroxybutyrat-Sphärolithe, PHB (▲, ^[148] Die Werte von n sind Exponenten der Anpassung an $P = \text{const} \cdot h^n$. In dem Bereich unter der gestrichelten Linie, $2P < 10^3 \pi h$ oder $\gamma_{\max} > 0.001$, sollte sich die elastische Spannung in verwundenen Kristallen zumindest teilweise abbauen.

nachgewiesen werden können. Die meisten gebänderten Sphärolithe sind kleiner als 2 cm, eine ungefähre natürliche Grenze für Verwindungsperioden, die mit einem optischen Mikroskop nachweisbar sind. Die Untergrenze entspricht der größten Verwindungsstärke für eine gegebene Kristallitgröße h . Bei einem elastisch verwundenen Stab oder Band ent-

steht die größte Spannung (γ_{\max}) an der äußeren Oberfläche und nähert sich $\gamma_{\max} = \pi h/(2P)$ an.^[281] Ähnlich gilt für einen gebogenen Kristall mit dem Krümmungsradius R : $\gamma_{\max} = h/(2R)$. Abschätzungen ergeben oft $\gamma_{\max} > 0.001$ und manchmal $\gamma_{\max} > 0.01$ (Tabelle 1, Abbildung 20). Die entsprechenden Spannungen können als $\tau_{\max} = G\gamma_{\max} > (10^{-3}-10^{-2})G$ abgeschätzt werden, wobei G der Schermodul ist.

In mikro- und makroskopischen Kristallen ($h > 10-100$ nm) werden Entspannungsvorgänge durch Keimbildung und Vermehrung/Bewegung von Versetzungen vorangetrieben.^[282-284] Die Bruchfestigkeiten (τ_c) duktiler Materialien, einschließlich Metalle, vieler Molekülkristalle und ionisch-kovalenter Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur bilden, und aus Schmelze wachsender Kristalle, die sich bei $T > (0.6-0.9)T_m$ bilden, fallen in den Bereich $\tau_c = (10^{-4}-10^{-5})G$.^[283-286] Spröde Materialien brechen bei kritischen Spannungen von ca. $10^{-3}G$.^[287] Die Bruchfestigkeit nimmt in der Schicht unter der Oberfläche (mehrere nm) wesentlich ab,^[288-290] mit Spannungsabbau unmittelbar nach dem Kristallwachstum. Der Vergleich von τ_c und τ_{\max} zeigt, dass in den meisten verwundeten Kristallen die elastische Spannung teilweise oder vollständig abgebaut ist.

Plastische Entspannung in makroskopisch verwundeten Kristallen wird durch folgende Beobachtungen belegt:

- 1) Hohe Versetzungsdichten^[116] und gut entwickelte Mosaikblockstrukturen mit Mikroblöcken (<300 nm) und Mesoblöcken (2–200 µm), die in Röntgenbeugungs-Rockingkurven^[219] und SEM-Aufnahmen beobachtet werden (Abbildung 3), sowie makroskopischen, mit dem Auge sichtbaren Blöcken (>0.2 mm; Abbildungen 10b und 14c).^[219, 224, 229, 230, 244–246, 250]
- 2) Verwindungsvarianz über den Querschnitt (Abbildung 16) und eine Korrelation der Verwindungsstärke mit der Dichte der Mesoblöcke (Abbildung 21);
- 3) Bewahrung gekrümmter Morphologien bei Fragmentierung von Quarz, Glimmer, Oxalsäure-Dihydrat, Kaliumdichromat und anderen makroskopischen Kristallen^[219, 250] sowie bei mikrometergroßen Hippursäurekristallen;^[9]
- 4) niedrige Niveaus an elastischer Restspannung aus anomaler Biaxialität von verwundem Quarz;^[219, 222]
- 5) starke, einfache, irreversible Verformungen von Kristallen, die durch externe Kräfte induziert werden, z.B. Schwerkraft oder Wechselwirkungen mit dem Behälter oder mit anderen Kristallen.

In sehr kleinen Kristallen können die Versetzungsdichte niedrig und die Bruchspannung hoch sein. Plastische Verformung ist unwahrscheinlich, besonders bei tiefen Wachstumstemperaturen ($T < (0.3-0.5)T_m$). Dies lässt im Wesentlichen elastische Biege- und Verwindungsverformungen übrig, wie in faserartigen Nano- und Mikrokristallen, die aus Lösung und aus der Gasphase wachsen, z.B. für ZnO-Nanobänder^[185–187] sowie PbS- und PbSe-Nanodrähte.^[178, 179]

Polymerlamellen sind sehr dünn ($h = 5-20$ nm) und wachsen gewöhnlich bei hohen Temperaturen mit $T > 0.9T_m$ aus der Schmelze. Da die entsprechenden Bruchfestigkeiten hoch sind, $\tau_c \approx (10^{-1}-10^{-2})G$,^[291, 292] kann nur für die höchsten Spannungen Verwindung durch plastische Verformung erwartet werden (Table 1). Dennoch sind bei gekrümmten la-

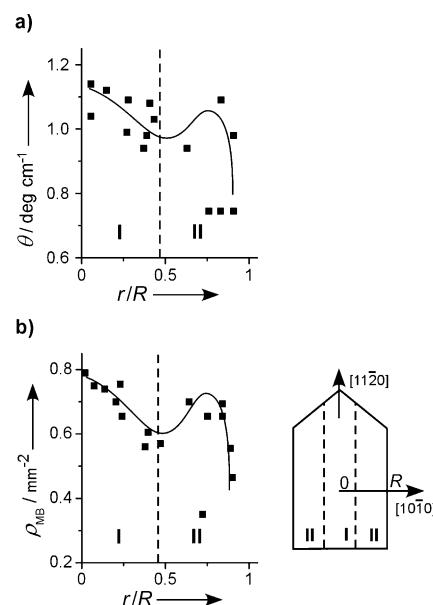


Abbildung 21. a) Inhomogenität der gemessenen Verwindungsstärke θ eines natürlichen Quarzkristalls und b) Dichte von Mesoblöcken ρ_{MB} entlang der gleichen Richtung.^[219] Das Bild rechts zeigt den Ort des Profils. Die Bereiche I und II entsprechen den beiden Stadien des Quarzwachstums: entlang [11-20] ohne bzw. mit Dickenzunahme. Die Verwindungsstärke wurde als Winkelabweichung des Austritts der optischen Achse von der Senkrechten der Kristallfläche gemessen. Die Dichte der Mesoblöcke wurde durch das Verfahren der Momente aus der Verbreiterung der Röntgenbeugungsreflexe berechnet.

mellaren Morphologien plastische Entspannung durch Kristallfragmentierung^[293] und die Entstehung isochiraler Versetzungen nach dem Kristallwachstum erkennbar.^[260] Irreversible plastische Verformung von Polymerkristallen kann auch durch Entspannung der Molekülkonformation entstehen.^[294–296]

4.5. Entwinden

Bei unter konstanten Bedingungen gewachsenen Einkristallen nimmt die Ganghöhe mit der Kristalldicke zu (Abbildung 20), wie auch an Daten von verwundeten PbS- und PbSe-Nanodrähten,^[178, 179] gebogenen ZnO-Nanogürteln^[188] und verwundeten Bändern von 9-Anthracencarbonäsure^[21] zu sehen ist. Die Anpassung dieser Daten an ein Potenzgesetz $P \propto h^n$ ergibt $n = 0.3-14.2$, wobei die meisten Daten $n = 0.6-1.3$ genügen.

Dieses Verhalten entspricht der Intuition. Zunehmende Steifigkeit eines dicker werdenden Kristalls widersteht einem an den Kristall angelegten Verwindungsmoment immer mehr, unabhängig davon, ob die Kräfte intern oder extern sind. Bei einem durch ein Drehmoment oder Verwindungsmoment M verwundeten Stab wird die halbe Verwindungsperiode (Rotation um π) als $P = \pi/\theta = \pi GJ/M$ beschrieben, wobei G der Schermodul und J die Torsionskonstante ist.^[281] Bei einem kreisförmigen Stab mit dem Radius r gilt $J = \pi r^4/2$. Bei nicht kreisförmigen Querschnitten wird die geometrische Abhän-

gigkeit komplizierter, die Proportionalität $J \propto r^4 \propto h^4$ bleibt aber erhalten und führt zu $P(r) \propto r^4 M(r)$. Obwohl $M(r)$ für jeden Einzelfall spezifisch und im Allgemeinen nicht bekannt ist, kann die funktionelle Abhängigkeit für die Hauptverteilungen der Verwindungsspannung abgeschätzt werden – Verwindungskräfte wirken entlang einer Linie (beispielsweise einer axialen Versetzungslinie) oder einer Oberfläche (äußere Oberfläche, Sektorzonengrenzen). Im Querschnitt entsprechen die Spannungsquellen Punkten und Linien, die zu $M \propto r^2$ bzw. $M \propto r^3$ führen. Somit sollte der Exponent n in $P \propto h^n$ im Bereich von 1 bis 2 liegen. Diese Analyse berücksichtigt jedoch keine plastische Entspannung der Verformung.

Wie an großen Quarzkristallen,^[219] kleineren Gipskristallen,^[219,244] mikrometergroßen Hippursäurenadeln^[8,9] und δ -Mannitfibrillen in Sphärolithen^[105] gezeigt wurde, beginnt das Verwinden und Biegen an der Kristallspitze. Bei Zunahme der Dicke eines Stabs entwinden sich die Kristalle, und die Ganghöhe nimmt zu. Dies wurde auch an Helices und Helikoiden chiraler Amphiphile beobachtet.^[297] Verwinden ist ein dynamischer Vorgang, und die Koexistenz unterschiedlich verwundener Segmente in einem einzigen Kristall ist keine Folge von Äquilibrierungsvorgängen,^[298] sondern eine Folge der Wachstums geschichte.^[8,219] Entwinden wurde *in situ* bei Gips^[219,244] und Oxalsäure-Dihydrat^[219,253] bei Wachstum in Lösung und bei Hippursäure^[8] (Abbildung 22) und δ -Mannit^[105] bei Wachstum aus der Schmelze beobachtet. Beobachtungen nach dem Wachstum zeigen Entwinden von Quarz^[219,222] und von aus der Gasphase gewachsener Hippursäure.^[9] Ein Kristall, der durch Adhäsion an eine Substratoberfläche (Abbildung 23 a) oder an andere Kristalle oder zwischen Wänden einer Kammer^[8] eingeschränkt ist, kann sich nicht entwinden und kann daher eine viel kleinere Ganghöhe (Abbildung 23 a) als ein ungestörter Kristall (Abbildung 23 b) aufweisen. Frei stehende oder hängende, stark verwundene Kristalle können sich beinahe vollständig entwinden, wie z.B. aus der Schmelze gewachsene Hippursäurenadeln.^[8] Dünne Platten von 2,5-Di-*tert*-butyl-1,4-dimethoxybenzol zeigen ein kompliziertes Verhalten von Aufrollen und Entrollen während des Wachstums aus Essigsäurelösung, analog zu Verwinden und Entwinden.^[200]

Da die Verformung im Wesentlichen plastisch ist, sollte die theoretische $P(r)$ -Abhängigkeit nicht nur den Ausdruck für $M(r)$ enthalten, sondern auch Spannungsabbauvorgänge während des Kristallwachstums. Eine schöne Verdeutlichung davon stammt von Shaskol'skaya und Pashkov,^[299] die eine einkristalline Steinsalzplatte plastisch bogen. Beim anschließenden Wachstum und Dickerwerden in einer übersättigten Salzlösung wurde die Verformung der Platte aufgehoben.

Nach unserem Wissen wird plastische Entspannung verwundeter Kristalle bisher von keiner Theorie berücksichtigt.

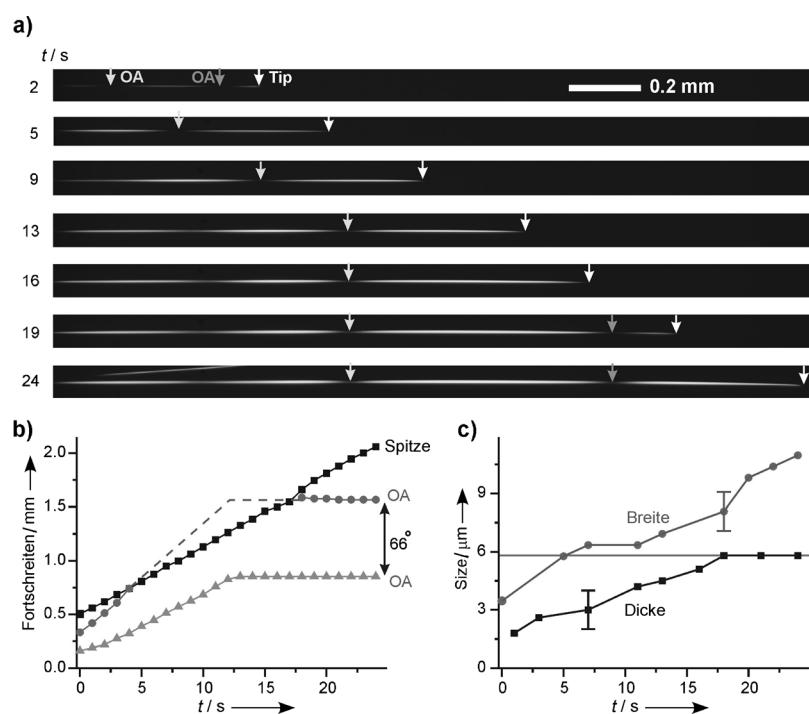


Abbildung 22. a) Entwicklung einer aus Schmelze gewachsenen Hippursäurenadel in einer Folge von Aufnahmen zwischen gekreuzten Polarisatoren. „OA“ kennzeichnet die Stellen, an denen eine optische Achse senkrecht auf der Trägeroberfläche steht. b) Fortschreiten einer Hippursäurespitze und von zwei OAs als Funktion der Wachstumszeit. c) Gemittelte Nadelbreite und –dicke als Funktion der Wachstumszeit. Die horizontale Linie zeigt die Schmelzschichtdicke zwischen Gläsern. Der Abstand zwischen OAs nimmt zu (die Verwindungsstärke nimmt ab), solange die Kristalloberfläche von der Schmelze umgeben ist und nicht vom Behälter gestört wird. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [8].

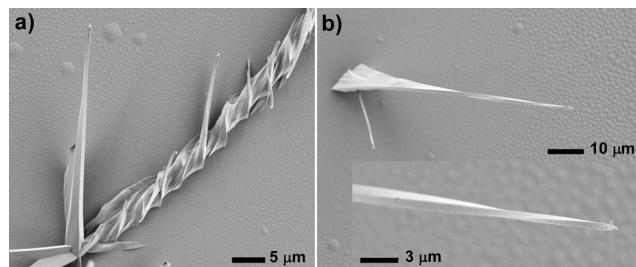


Abbildung 23. SEM-Aufnahmen von Hippursäurenadeln, bei 210°C aus der Gasphase gewachsen.^[9] a) Der an einem Glassubstrat befestigte Kristall zeigt eine starke Verwindung mit $P = 8 \mu\text{m}$. Dieser Wert entspricht der typischen Verwindungsstärke an der Kristallspitze, es werden keine Zeichen von Entwinden beobachtet. Frei stehende Zweige des gleichen Kristalls zeigen viel größere Ganghöhen. b) Senkrecht zum Substrat gewachsener Kristall mit inhomogener Verwindungsstärke. Nahe der Basis ist $P > 500 \mu\text{m}$, nahe der Kristallspitze $< 15 \mu\text{m}$. Der Einschub zeigt eine vergrößerte Aufnahme der Kristallspitze.

Die Analyse experimenteller $P(r)$ -Abhängigkeiten enthält immer rein elastische Kriterien, die nur für Nanokristalle geeignet sind, die weit unterhalb des Schmelzpunkts wachsen (Abschnitt 4.4). Als erster Schritt kann von einem Verwindungsmoment nur an der Kristallspitze ausgegangen werden. Unmittelbar nach dem Wachstum baut sich die elastische

Spannung vollständig ab und führt zu einem plastisch verwundenen inneren Kern mit einer Verwindungsperiode von $P_0 = \pi/\theta_{p,0}$ und einer Querschnittsgröße h_0 oder $2r_0$ (Abbildung 24). Anschließend wird der Kristall dicker, indem sich neues Material an die Seitenflächen anlagert, die durch den verwundenen Kern verzerrt sind. Da die Seiten gekrümmt sind, stehen neu abgeschiedene Schichten unter Spannung und versuchen, den Kern zu entwinden (zurückzubiegen).

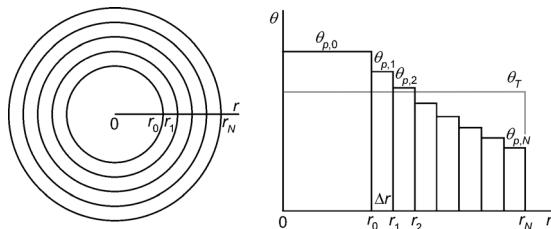


Abbildung 24. Schema der Verteilung von plastischer und Gesamtverwindungsstärke entlang des Radius eines dicker werdenden Stabs.

Entwinden kann auf der Grundlage vernünftiger Annahmen simuliert werden. Ein einfaches Modell geht davon aus, dass der Kristall in Elementarschichten wächst und Spannungsabbau in der i -ten Oberflächenschicht erfolgt, solange die Schicht nicht durch nachfolgende Schichten „vergraben“ ist. Zu jedem Zeitpunkt bleibt die Gesamtverwindung $\theta_T = \pi/P$, die aus elastischen ($\theta_e = \gamma_e r$) und plastischen Beiträgen ($\theta_p = \gamma_p r$) besteht, über den Gesamtkristall konstant: $\theta_T = \theta_{e,i} + \theta_{p,i} = \text{konst.}$, mit $i = 1, \dots, N$. Die mechanische Gleichgewichtsbedingung für den Kristall, der aus N Schichten besteht, erfordert ein Gesamtverwindungsmoment von null [Gl. (1)].^[281]

$$M = \sum_{i=0}^N M_i = \sum_{i=0}^N GJ_i \theta_{e,i} = 0 \quad (1)$$

Wenn die plastische Entspannung die gesamte Spannung unmittelbar aufnimmt, verändert sich die Verwindungsperiode nicht, und es gilt $P(r) = P_0$ (Linie 1 in Abbildung 25). Im umgekehrten Grenzfall kommt es zu keiner Entspannung, und es gilt $P(r) = P_0(r/r_0)^4$ (Linie 2 in Abbildung 25). Die experimentellen Daten (Abbildung 25) liegen zwischen diesen Grenzfällen und weisen auf einen partiellen Spannungsabbau hin.

Die Bedingung für plastische Entspannung kann auf verschiedene Weise eingeführt werden. Im einfachsten Fall erscheint ein gewisser Anteil α von Defekten, die plastische Spannung in der darunterliegenden Schicht erzeugen, in der neuen Schicht, $\gamma_{p,i} = \gamma_{p,i-1}\alpha$, $i = 1, \dots, N$, wobei $\gamma_{p,0} = \theta_{p,0}r_0 = \pi r_0/P_0$ die plastische Spannung an der Kristallspitze ist. Wenn alle Defekte aus dem Kern die neue Schicht durchdringen ($\alpha = 1$), ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für alle Punkte mit $r/r_0 < 6$ ausgezeichnet (Linie 3 in Abbildung 25). Durch leichte Variationen von α kann die Übereinstimmung im gesamten Datenbereich verbessert werden (Linien 4 und 5 in Abbildung 25).

Das oben beschriebene Modell steht unter der Annahme kontinuierlich variierender Verformungen über den gesamten

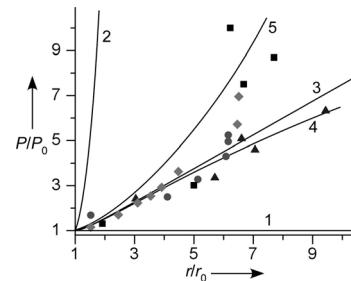


Abbildung 25. P/P_0 in Abhängigkeit von r/r_0 für vier nadelartige, mit Symbolen gekennzeichnete Hippursäurekristalle.^[9] Verwindungsperiode P , Kristalldicke h und -breite H aus SEM-Aufnahmen. An der Kristallspitze gemessene Werte von P , h und H wurden als Anfangswerte vor dem Entwinden verwendet (durch Index 0 gekennzeichnet). Der effektive Radius des Querschnitts r wurde aus h und H unter der Annahme einer Torsionskonstante berechnet, $J = \pi^4/2 = (0.332 H - 0.203 h)^3$.^[281, 300] Durchgezogene Linien zeigen verschiedene Bereiche des Spannungsabbaus: 1) sofortiger und vollständiger plastischer Spannungsabbau; 2) kein Spannungsabbau; 3)–5) Simulationen mit dem in Abschnitt 4.5 beschriebenen Entspannungsmodell; 3) $\alpha = 1$; 4) Anpassung an Dreiecke, $\alpha = 0.9998$; 5) Anpassung an Quadrate, $\alpha = 1.000025$.

Kristall. Dies könnte für sehr großen verwundenen Quarz und Glimmer nicht zutreffen, die Diskontinuitäten zwischen konzentrisch verwundenen und nichtverwundenen Volumina aufweisen könnten (Abbildung 24). Äußere Schichten, die auf ein Entwinden des Kerns hinwirken, könnten sich durch Brechen oder starke plastische Verformung ablösen. Während des Entwindens entwickelte Spannungen manifestieren sich in Rissen im Kristall. Risse können sich in den äußeren Schichten bilden (Gips),^[219] aber auch im Kristallkern (Quarz).^[219]

4.6. Wirkung von Zusammensetzung, Additiven und Wachstumsbedingungen

Biegen und Verwinden können durch die Kristallzusammensetzung gesteuert werden. Innerhalb einer Reihe isomorpher Verbindungen zeigen manchmal nur spezifische Zusammensetzungen gekrümmte Morphologien. So belegen unsere Experimente, dass unter einer großen Zahl von Tutton-Salzen $A_2Me(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und ihren festen Lösungen, die aus wässriger Lösung wachsen, nur $(NH_4)_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und $(NH_4)_2(Co,Fe)(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ spontan gekrümmte Kristalle bilden. In Pegmatit-Adern können verschiedene Glimmer gefunden werden, aber nur Ferromuskovite, einige Lepidolite und selten Biotite biegen sich.^[228–230]

Das Verwinden vieler der Kleinmoleküle von Bernauer wurde durch Zugabe verschiedener natürlicher Harze angezeigt. Gaubert beschrieb eine qualitative Beziehung zwischen der Verwindung von Cholesterin und dem Additiv Santonsäure.^[81] Quantitative Beziehungen zwischen Verunreinigungskonzentration und Verwindungsstärke wurden für Oxalsäure-Dihydrat, gewachsen aus Wasser/Aceton-Gemischen,^[219] Aspirin-Sphärolithe, gewachsen mit Salicylsäure,^[13] Mannit mit Polyvinylpyrrolidon (Abbildung 26a),^[105] Poly(butylensuccinat) mit Poly(ethylenadipat) (Abbil-

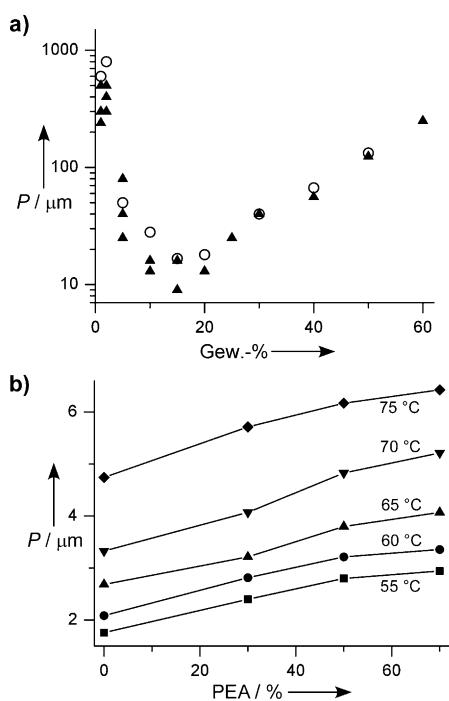


Abbildung 26. Verwindungsperiode P von Fasern in aus Schmelze gewachsenen Sphärolithen als Funktion der Additivkonzentration. a) δ -Mannit mit Polyvinylpyrrolidon (PVP); Dreiecke und Kreise entsprechen Wachstum bei 110 bzw. 115 °C. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [105]. b) Poly(butylensuccinat), gemischt mit Poly(ethylenadipat) (PEA). Die Wachstumstemperaturen sind nahe den entsprechenden Kurven angegeben. Nach Lit. [140] mit Genehmigung neu gezeichnet.

dung 26b),^[140] Poly(3-hydroxybutyrat) mit Poly(3-hydroxyhexanoat) und Poly(3-hydroxyvalerat)^[152] sowie Poly(ϵ -caprolacton) mit Poly(vinylbutyral) aufgestellt.^[156] Zn- und Hg-Dämpfe induzieren Verwindung von Schwefelsphäolithfasern,^[115] und Mg^{2+} und Cd^{2+} beeinflussen das Biegen von Gipskristallen.^[244, 245, 247]

Verunreinigungen können die Verwindung zu einem stereospezifischen Ergebnis lenken, z.B. für Resorcin, Glycolsäure, Hydrochinon und Malonamid, jeweils mit D- und L-Weinsäure.^[11, 74, 75] In all diesen Fällen wird vermutet, dass die Verunreinigung zum Teil durch die Bildung fester Lösungen wirkt (siehe Abschnitt 5.7).

Verunreinigungen können die Ganghöhe indirekt beeinflussen, indem sie die Kristallmorphologie modifizieren, die Kristallitgröße verringern, die Packung der Fibrillen verändern oder das Wachstum unterhalb von Schwellenwerten der Unterkühlung oder Übersättigung unterdrücken. Vermutlich erzeugen zugegebene Harze und Polymere auf diese Weise ringgebundene Sphärolithe. Poly(ethylenadipat) erhöht den Abstand der Bänder in Poly(butylensuccinat) (Abbildung 26b).^[140] Ataktische Poly(milchsäure) und ataktisches Poly(3-hydroxybutyrat) verstärken die Verwindung von Poly(L-milchsäure).^[120] Poly(ethylenglycol)-Beimischungen fördern die Bänderung von Poly(L-milchsäure) und Poly(D-milchsäure).^[134]

Die Trennung multipler Einflüsse auf die Verwindung ist nicht sauber gelungen. Tetraphenylblei bildet keine verwun-

denen Kristalle ohne die Zugabe von Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder einem natürlichen Harz in einer Menge von >5–10 Gew.-%.^[6] Dies kann eine direkte chemische Folge des Unterbrechens des Wirtgitters durch das makromolekulare Additiv sein, oder das PVP kann stärkere Unterkühlungen der Schmelze ermöglichen und damit die treibende Kraft für die Kristallisation erhöhen. Es ist also nicht klar, ob PVP direkt durch Wirt-Gast-Wechselwirkungen wirkt oder einfach nur das Wachstum unterdrückt, bis eine hohe Übersättigung erzielt werden kann, oder beides. PVP induziert Verwindung von Mannitfasern, wenn es in kleinen Mengen zugegeben wird (Abbildung 26a). Oxalsäure-Dihydrat bildet verwundene Kristalle aus Essigsäure oder Aceton, nicht aber aus Wasser.^[219, 253, 254] Inkorporation von 0.01–0.03 Gew.-% Essigsäure oder Aceton kann direkt für das Verwinden verantwortlich sein,^[255] andererseits beeinflussen Lösungsmittel die Gestalt und verändern damit Größe und Form von Wachstumssektoren und die Verteilung von Fehlpassungsspannungen zwischen diesen.^[219, 228]

Wallerant schlug bereits 1906 eine Unterscheidung zwischen chemisch direkten und indirekten Additivwirkungen vor.^[74, 75] Er beschrieb, dass (–)-Santonsäure eine linkshändige Verwindung von Malonamidkristallen (und *p*-Azoxyanisolkristallen) induziert und dass die Ganghöhe mit zunehmender Santonsäurekonzentration kleiner wird, der Brechungsindex der Malonamidkristalle aber bis zu 33 Gew.-% Additiv im Wesentlichen unverändert bleibt. Wallerant vermutete, dass in diesem Fall, im Unterschied zu anderen, die Santonsäure nicht im Inneren der Kristalle, sondern zwischen den Fibrillen angeordnet ist.

Bei den meisten Sphärolithfasern, die aus der Schmelze kristallisieren, nimmt die Verwindungsperiode mit fallender Temperatur oder zunehmender Unterkühlung ΔT ab. Beispiele sind: Hippursäure,^[6] Tetraphenylblei (Abbildung 1f) und Tetraphenylzinn,^[6] Mannit,^[105] Testosteronpropionat,^[10] Resorcin,^[11] Aspirin (Abbildung 1c), Selen,^[117] Poly(ethylen),^[124, 125, 133] Poly(ethylenterephthalat),^[100, 121] Poly(milchsäure),^[120, 160] Poly(3-hydroxybutyrat),^[148, 150] Poly(butylensuccinat),^[140] Poly(epichlorhydrin),^[162] α -Poly(vinylidenfluorid),^[141, 166] Polystyrol und Poly(L-milchsäure)-Blockcopolymer, gemischt mit Poly(ϵ -caprolacton) oder Poly(α -milchsäure),^[169] Polystyrol-*b*-Poly(L-milchsäure)^[169] und Poly(trimylenterephthalat).^[142] Anpassung an die Daten mithilfe der Potenzfunktion $P \approx (\Delta T)^{-n}$ ergibt Exponenten n im Bereich von 1 bis 8 (ein Teil der Daten ist in Tabelle 1 von Lit. [8] zusammengefasst). Da die Faserdicke mit zunehmender Unterkühlung abnimmt, schien es praktisch, das $P(\Delta T)$ -Verhalten für eine funktionelle Form der $P(r)$ -Abhängigkeit zu verwenden und zur Bestätigung des Verwindungsmechanismus zu nutzen.^[133, 138, 151] Solche Versuche sind aber ungeeignet, da sie auf der schwachen Vermutung einer temperaturkonstanten treibenden Kraft für die Verwindung beruhen und die unvermeidbare plastische Entspannung nicht berücksichtigen (Abschnitt 4.5). Ferner zeigt eine ausführliche Untersuchung, dass die $P(\Delta T)$ -Abhängigkeit gewöhnlich nicht im gesamten Temperaturbereich einer Potenzfunktion genügt und dass $P(\Delta T)$ manchmal ein Minimum^[142, 150] oder ein Maximum^[10, 105] aufweist. Kristallisation aus der Schmelze ist durch die zweifache Wirkung von ΔT

gekennzeichnet, das ein Maß der treibenden Kraft für das Wachstum (Unterkühlung) und der absoluten Temperatur selbst ist. Diese beiden Einflüsse sind kaum zu trennen. Der „reine“ Temperatureffekt kann nur bei Wachstum aus Lösung und der Gasphase beobachtet werden.

Für Einkristalle verfügen wir über weniger Daten. Dafür zeigt bei höheren Temperaturen eine spezifische Sattelmorphologie.^[233,235] Aus der Gasphase gewachsene Hippuräsäurenadeln^[9] haben im Temperaturbereich von 30 bis 140°C ($T_m = 188^\circ\text{C}$) eine konstante Ganghöhe.

Über die Einflüsse anderer Wachstumsparameter ist wenig bekannt. Eine höhere Übersättigung scheint die Verwindung von Oxalsäure-Dihydrat aus Aceton zu fördern,^[219,253] bei Wachstum aus Essigsäure dagegen zu hemmen.^[255] Die Biegung von Gips nimmt mit zunehmender Übersättigung ab.^[244,245,247] Die Wirkung der Übersättigung und der Wachstumstemperatur auf die Verwindungsstärke kann aufgrund zahlreicher indirekter Beziehungen (Veränderung von Verunreinigungsaufnahme, Wachstumsrate und Aspektverhältnissen, Masseübertragung usw.) komplex sein.

5. Mechanismen

Unsere Diskussion über Mechanismen soll dem Ockhamschen Prinzip folgen, also idealerweise nach einem einzigen, universellen Verwindungs-/Biegemechanismus suchen. Zugleich ist uns natürlich klar, dass die Suche nach einer allgemeingültigen Erklärung vermessen sein kann. Die Stoffe, die wir diskutieren, decken weite Bereiche chemischer Zusammensetzungen, Größen und Formen, physikalischer Eigenschaften und Wachstumsbedingungen ab. Es gibt viele Möglichkeiten, einen Stab oder ein Brett zu verwinden, und in Einzelfällen kann mehr als eine Kraft wirken. Diese Möglichkeiten können aber durch geeignete Experimente eingeschränkt werden. Wenn mehrere konkurrierende Erklärungen für bestimmte Erscheinungen gibt, die im gesamten Kristallreich auftreten, ist unserer Erfahrung nach jede glaubwürdige Idee manchmal, für manche Stoffe und unter manchen Bedingungen richtig.

5.1. Oberflächen- und Raumladung, spontane Polarisation

ZnO-, GaN- und AlN-Nanobänder^[185,189,191] mit polaren Wurtzit-artigen Kristallstrukturen ($P6_3mc$) entwickeln breite {0001}-Flächen. Ähnliche Nanobänder werden für die polaren Oberflächen von kubischem InP ($F\bar{4}3m$),^[195] tetragonalem SnO₂ ($P4_2/mnm$)^[197] und monoklinem Ag₂V₄O₁₁ ($C2/m$)^[196] beobachtet. Diese Bänder können durch Oberflächenladung gebogen werden, indem die elektrostatische Energie auf Kosten der elastischen Energie minimiert wird, oder durch Verzerrungsfolgen des inversen piezoelektrischen Effekts. Es wurden quantitative Modelle der $R(h)$ -Abhängigkeit von der Oberflächenladung entwickelt.^[185,186,188,191,193] Modelle der Verwindung durch Elektrostatik und Piezoelektrizität sind aber auf eine eng definierte Klasse von Nanokristallen mit geeigneter Morphologie und polaren Oberflächen beschränkt. Sie können beispielsweise nicht auf zentrosymme-

trisches SnO₂ und Ag₂V₄O₁₁ angewendet werden. Es wurde vorgeschlagen, dass das Verwinden von makroskopischen Quarzkristallen pyroelektrisch bewirkt wird,^[220] wir sind aber skeptisch.

5.2. Isochirale, querlaufende Schraubenversetzungen

Anordnungen isochiraler Schraubenversetzungen in Polymerlamellen (Abbildung 27b) wurden als Ursache von Verwindung vermutet.^[164,301] Solche Versetzungen führen zu

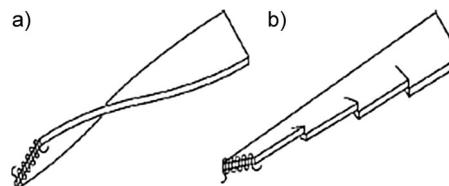


Abbildung 27. a) Kontinuierliche und b) diskontinuierliche Verwindung von Polymerlamellen. Der Kristall in (b) ist von isochiralen Schraubenversetzungen unterbrochen. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [124].

periodischen, inkrementellen Verschiebungen, im Unterschied zu einer kontinuierlichen Verwindung (Abbildung 27a). Modellrechnungen für eine Reihe identischer Riesenversetzungen mit Burgers-Vektoren gleich der Schichtdicke (ca. 10 nm), die entlang der Lamellenmitte gleichmäßig verteilt sind, liefern sinnvolle Verwindungsperioden.^[301] Zwar sind derartige Versetzungen sehr häufig,^[164,165,302] allerdings wurde vergleichbare Verwindung auch ohne ihr Vorhandensein beobachtet.^[276] Dies kann bedeuten, dass Versetzungen in manchen Fällen nicht die Ursache, sondern vielmehr eine Folge von Verwindung sind, ein Mechanismus von Spannungsabbau (Abschnitt 4.4). Verdacht erregt auch die Tatsache, dass Riesenversetzungen oft in der Nähe der Lamellen-Wiedereintrittswinkel erscheinen^[302] oder mit den Verzweigungspunkten verbunden sind.^[303] Ferner würden die stochastischen Vorgänge der Versetzungsreaktion wohl zu einer sehr inhomogenen Verwindung führen. Obwohl lamellare Verwindung innerhalb von und zwischen benachbarten Kristallen nicht konstant sein kann, ist sie nicht stochastisch; ringgebänderte Sphärolithe sind durch eine rhythmische, phasengleiche Organisation gekennzeichnet (Abschnitte 4.1 und 4.2). In jedem Fall kann der Riesenversetzungsmechanismus bestenfalls auf dünne ($h < 50 \text{ nm}$), bandartige Kristalle angewendet werden. Dickere Kristalle würden viele Versetzungen mit extrem großen Burgers-Vektoren benötigen.

5.3. Eshelby-Verwindung

Axiale Schraubenversetzungen können elastische Spannungsfelder erzeugen, die Kristalle verwinden.^[304] Der Verwindungswinkel ist $\theta = \pi/P = kb/A$, wobei b der Betrag des Burgers-Vektors, A die Querschnittsfläche und k eine geometrische Konstante nahe eins ist ($k = 1$ für eine Ellipse).^[305]

Schraubenversetzungen wurden in Cuprit sichtbar gemacht.^[306] Die Entstehung axialer Schraubenversetzungen in Whiskern ist in manchen Wachstumsbereichen möglich, wenn nach dem klassischen Versetzungs-Schrauben-Mechanismus^[14] ständig neue Schichten um eine Schraubenversetzung keimen, sich aber aufgrund von Vergiftung der Wachstumsstufen durch Verunreinigungen nicht in die lateralen Richtungen ausbreiten können. Der Eshelby-Mechanismus wird seit 1950 für faserartige Kristalle angewendet (LiF,^[181] NaCl,^[182] Hg,^[307] Sn,^[206] Pd,^[207,208] Al₂O₃,^[209,210] und andere). Kürzlich wurden die weitsichtigen Arbeiten von Eshelby durch Bestätigung dieses Mechanismus auf dem Nanometermaßstab für PbSe,^[179] PbS^[178] und ZnS^[211] erhärtet (Abbildung 28). Allerdings wurde der Eshelby-Mechanismus für

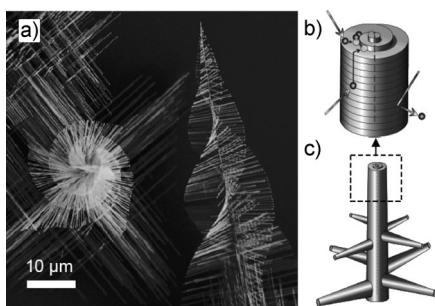


Abbildung 28. a) Durch den Eshelby-Mechanismus gewachsene PbS-Nanodrähte. b) Schematische Darstellung einer axialen Schraubenversetzung an der Spitze des Stamms von (c), wo die Anordnung seitlicher Zweige genauer dargestellt ist. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [178].

bandartige Kristalle von (1,4-Bis[2-(pyren-1-yl)vinyl]-2,5-dimethylbenzol)-IBr₂^[198] und Lithium-12-hydroxystearat,^[176] die eine starke Verunreinigungssteuerung der Verwindung zeigen, wohl überstrapaziert.^[176,177] Eshelby-Verwindung ist kein universeller Mechanismus.

Bei Sphärolithfasern ist das Auftreten axialer Schraubenversetzungen fraglich. Selbst wenn sich solche Versetzungen bilden, sollte das Ensemble der Versetzungen nicht für Tausende von Fasern in jedem Sphärolith und hunderte verschiedene Sphärolithe in der gleichen Probe gleich sein. Ferner wirkt sich das Verzweigen einzelner Fasern, das eindeutig mit Versetzungsstruktur verbunden ist, nicht stark auf die Ganghöhe aus. Bei größeren Kristallen kann die Eshelby-Verwindung nicht beobachtet werden, da sie für sinnvolle Burgers-Vektoren sehr große Ganghöhen vorhersagt (beispielsweise $P=50\text{ m}$ für $r=0.1\text{ mm}$ und $b=1\text{ nm}$). Der Nachweis einer so schwachen Verwindung ist mit gewöhnlichen kristallographischen und elektronenmikroskopischen Verfahren nicht möglich, wohl aber durch Röntgenbeugungstomographie. Mit diesem Verfahren wurde für ZnS-Whisker $P \approx 10\text{ m}$ bestimmt.^[211]

5.4. Zwillingsbildung

Manchmal sind verwundene Kristalle aus fehlorientierten Platten zusammengesetzt, die komplexen Zwillingen ähneln.

Dieser Verwindungsmechanismus wurde von Imai und Oaki für Kaliumdichromat (Abbildung 3),^[202–205] Orthoborsäure,^[32,202–204] Kaliumsulfat,^[308] D- und L-Asparaginsäure,^[30,31] Pyren^[309] und Kupfersulfat-Pentahydrat eingeführt.^[310] In diesen Systemen sind Zwillinge ausnahmslos um kleine Beiträge (3–12°) versetzt, entsprechende Zwillingsbildungsge setze sind aber für keine dieser Verbindungen beschrieben worden. Oaki und Imai schlugen vor, dass die Fehlorientierung durch Felder um die wachsenden Kristalle entsteht (siehe Abschnitt 5.5). Der Gedanke entstand aus der Literatur über Bänderung von Sphärolithen hochmolekularer Polymere. Andere schlugen einen Zwillingsbildungs-Verwindungs-Mechanismus^[311,312] für helikale Quarzkristalle und Chalzedonfasern vor, die mit Brasilianer Zwillingen durchsetzt sind. Allerdings können Quarzkristalle verwunden, aber nicht verzwilligt sein, und umgekehrt. Wahrscheinlicher ist, dass Zwillingsbildung und Verwindung getrennte Mechanismen des Spannungsabbaus sind.^[219]

5.5. Felder

Um kristallisierende Materialien können sich mehrere Arten von Feldern bilden, z.B.: 1) Wärmefelder aus der latenten Kristallisationswärme und Temperaturgradienten aus inhomogenen Wärmequellen; 2) mechanische Felder aus Dichtevariationen zwischen Kristall und Schmelze; 3) Zusammensetzungsfelder aus der Konzentrierung von Verunreinigungen in der Schmelze durch den wachsenden Kristall. Felder können Kräfte an einem wachsenden Kristall erzeugen, die eine Verwindung verursachen.^[313] Es wurde angenommen, dass dieser Mechanismus allgemein Verwindung in Kaliumdichromat,^[32,205] Orthoborsäure,^[30,32] Kaliumsulfat,^[308] D- und L-Asparaginsäure,^[30,31] Hippursäure,^[7] Polyethylen,^[124,125] Poly(vinylidenfluorid)^[166] und Polymerlamellen induziert.^[7,314]

Starke Temperaturgradienten sind bei vielen Kristallen, die nahe am Schmelzpunkt wachsen,^[14,27] und bei Metalllamellen, die während der eutektischen Kristallisation entstehen,^[212–214] für gekrümmte Morphologien verantwortlich. Derartige Erscheinungen werden hier nicht behandelt (siehe Abschnitt 1), genau genommen sind sie aber Manifestationen von Feldmechanismen. In den meisten Fällen von Biegung und Verwindung sind sie vermutlich bedeutungslos.

Toda et al. brachten Polymerverwindung mit Mullins-Sekerka-artigen Instabilitäten (Instabilitäten der planaren Wachstumsfront, induziert durch Konkurrenz zwischen Masse-/Wärmetransfer und Anbringen von Wachstumseinheiten an einen Kristall) in Verbindung.^[124,125,166] Es wird erwartet, dass Verzweigungsereignisse, die die Lamellenbreite kontrollieren, proportional zu $(D/V)^{0.5}$ sind, wobei D der Diffusionskoeffizient in der Schmelze und V die Wachstumsrate ist. Die Proportionalität von P zur oben genannten Größe $(D/V)^{0.5}$ wurde als Beleg für den Mechanismus gewertet. Allerdings ist sie ein schwacher Beleg, dem widersprochen werden kann:

- 1) Feine Fasern in kompakten Sphärolithen und isolierte, einzelne faserartige Kristalle können unter ähnlichen Bedingungen wachsen und zeigen trotz grundsätzlich

verschiedener Masse- und Wärmetransportbedingungen ähnliche Verwindungsperioden (Hippursäure,^[6] Mannit^[105]). Dies gilt auch für Sphärolithe, die bei verschiedenen Temperaturen mit ähnlichen Verwindungsstärken wachsen (Hippursäure).^[6] Poly(ethylen)- und Poly(3-hydroxybutyrat)-Lamellen sind verwunden, wenn sie aus der Schmelze^[133,151] oder aus Lösung^[151,170] wachsen.

- 2) Geringe Verunreinigungen können die Verwindung, nicht aber Felder stark beeinflussen. Ein schönes Beispiel sind in Gegenwart von Weinsäure aus der Schmelze gewachsene Resorcin-Sphärolithe. Die Fasern sind nicht verwunden, wenn die Schmelze mit 10 Gew.-% racemischer Weinsäure versetzt wird, bei Zugabe der Weinsäure in einem Enantiomerenüberschuss von 10 % ee entstehen dagegen gebänderte Sphärolithe.
- 3) Sphärolithwachstum ist bei Bedingungen mit geringen Temperatur- und Konzentrationsgradienten typischerweise grenzflächenkontrolliert.
- 4) Verwundete Kristalle (Gips, Oxalsäure-Dihydrat, Quarz, Dolomit) können aus nichtviskosen Lösungen wachsen, die starke Felder unterdrücken. Ähnlich bilden sich in der Gasphase, dem Wachstumsmedium für verwundete Hippursäurekristalle, keine Felder.
- 5) Externe Kräfte, die zum Verwinden großer Kristalle (>1 mm) erforderlich sind, müssten unrealistisch groß sein.

5.6. Oberflächenspannung

Unausgewogene Oberflächenspannung ist der am besten beschriebene Mechanismus für Lamellenverwindung und -biegung in hochmolekularen Polymeren. Oberflächen unterscheiden sich vom Kristallinneren durch die Anordnung der Moleküle, die Gitterkonstanten und manchmal die chemische Zusammensetzung. Diese Unterschiede induzieren Spannungen, die durch makroskopische Kristallverwindung abgebaut werden können, wie bei einem Trimetallstreifen, der aus einem Metall aufgebaut ist, das zwischen zwei Streifen aus einem anderen Metall angeordnet ist, und eine Temperaturänderung erfährt. Oberflächenspannung als Verwindungsmechanismus wurde erstmals von Lehmann^[60] vorgeschlagen, und auch später wurden ähnliche Gedanken formuliert.^[26,315] In den 1980er Jahren wurde Oberflächenspannung weithin als Ursache für die Verwindung von Polymerlamellen angesehen.^[99,122,129,133,152,267,276]

Polymerlamellen sind dünn (5–20 nm). Dennoch weisen sie vergleichsweise dicke, schlecht definierte (>0.5 nm) Oberflächenschichten auf, die durch gefaltete Ketten gekennzeichnet sind. Diese Schichten haben anisotrope Strukturen, Elastizitäten^[316] und Oberflächenenergien.^[317] Das Vorhandensein anisotroper Oberflächenspannung ist jedoch für eine makroskopische Verformung nicht ausreichend. Wenn die Spannungsverteilung an der oberen und unteren Oberfläche einer Lamelle gleich ist, resultiert kein Verwindungsmoment. Zum Induzieren von Verwindung muss die Spannung unsymmetrisch sein. Bis heute werden meist orthorombische oder monokline Polymere untersucht, z.B.

Poly(ethylen), Poly(3-hydroxybutyrat), Poly(3-hydroxyvalerat), Poly(milchsäure) und α -Poly(vinylidenfluorid), die entlang ihrer zweizähligen Achsen wachsen. Lamellen sind keilartig und bestehen aus zwei Wachstumssektoren, die von {110}-Flächen gebildet werden (Abbildung 29 a,c).

Es wird angenommen, dass Nichtsymmetrie auf zwei Weisen entsteht. Der klassische Vorschlag von Keith und Padden^[129] für Poly(ethylen) und für α -Poly(vinylidenfluorid) schreibt die Nichtsymmetrie Polymerketten zu, die bezüglich der Faltungsoberfläche verkippt sind^[99,129,133] (Abbildung 29b). Die obere Faltungsoberfläche ($h01$; $h=2, 3$, manchmal 1) bildet einen stumpfen Winkel mit der (110)- und einen spitzen Winkel mit der ($\bar{1}10$)-Wachstumsfläche. Der zweizähligen Symmetrie entsprechend bildet die ($\bar{h}01$)-Oberfläche einen spitzen Winkel mit der (110)- und einen stumpfen Winkel mit der ($\bar{1}10$)-Wachstumsfläche. Ein solcher Unterschied kann eine Vorbedingung für die Faltungsunterschiede an den ($h01$)- und ($\bar{h}01$)-Oberflächen der {110}-Wachstumssektoren (Lamellenhälften) und die ver-

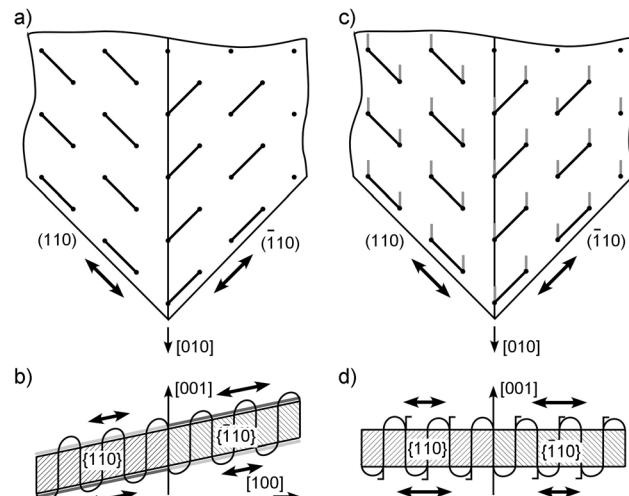


Abbildung 29. Entstehung von unsymmetrischer Oberflächenspannung in Polymerlamellen, die entlang einer zweizähligen Achse [010] wachsen und aus zwei {110}-Wachstumssektoren bestehen, die entlang der Mittellinie miteinander verbunden sind. Eine solche Lamellenstruktur ist für viele Polymere häufig, einschließlich Poly(ethylen),^[133] Poly(3-hydroxybutyrat),^[138] Poly(3-hydroxyvalerat),^[267,319] Poly(milchsäure)^[134,320] und α -Poly(vinylidenfluorid).^[133] a), b) Achirale Polymere, z.B. Poly(ethylen) mit Faltungsoberfläche ($h01$); c), d) chirale Polymere, z.B. Poly(3-hydroxyvalerat) oder Poly(milchsäure) mit Faltungsoberfläche (001). a), c) Ansicht von oben. Die Orientierung der Polymerketten an der Faltungsoberfläche wird durch Striche angezeigt. Die Richtung der größten Oberflächenspannungen wird durch Doppelpfeile gezeigt. Graue Striche in (c) symbolisieren die Orientierung der funktionellen Gruppen an der Lamellenoberfläche. b), d) Blick entlang der zweizähligen Achse. Doppelpfeile zeigen den Unterschied der Oberflächenspannungen an den Faltungsoberflächen, Schraffur zeigt verschiedene Orientierungen von {110}-Flächen. b) Nichtäquivalenz zwischen oberer und unterer Halboberfläche mit achiralen Molekülen durch die Verkipfung der Moleküle bezogen auf die Grundebene. Spitze und stumpfe Winkel zwischen entsprechenden {h01}- und {110}-Oberflächen werden durch graue bzw. hellgraue Linien angezeigt. d) Nichtäquivalenz in chiralen Polymeren durch die unterschiedliche Anordnung funktioneller Gruppen (durch Γ -ähnliche Symbole schematisch gezeigt) bezogen auf die Kettenfaltungsrichtungen.

schiedenen Oberflächenspannungen sein. Der Unterschied der Oberflächenspannungen an den Ober- und Unterseiten jeder Halblamelle biegt die Wachstumssektoren in entgegengesetzte Richtungen. Da die Wachstumssektoren einen kontinuierlichen elastischen Körper bilden, verteilt die Verwindung die Spannung. Dieses Verteilen führt zum Aufwickeln, wenn ein Wachstumssektor dominiert.^[99,318] Diese Vorstellung wird von Korrelationen zwischen Kettenverkipfung und Verwindungsrichtung gestützt.^[127] Wenn die Ketten im Uhrzeigersinn von der Senkrechten der Lamellen-Grundebene verkippt sind – bei Sicht entlang der [010]-Wachstumsrichtung auf den Kristallkeim – bilden sie eine rechtshändige Helix, während Lamellen mit im Gegenzug im Gegenurzeigersinn gekippten Ketten linkshändige Helices formen.

Basset kritisierte diese Hypothese;^[122] er zeigte, dass Lamellenverwindung in Poly(ethylen) auch dann stattfindet, wenn die Faltungsoberfläche {001} ist, eine Oberfläche, die keine unsymmetrischen Oberflächenspannungen liefern kann, und sie erfolgt nicht unmittelbar während des Wachstums der Kristallspitze, sondern später während des Dickerwerdens der Lamellen.^[132,260] Er vermutete, dass Oberflächenspannung nur während der Reorganisation der sich faltenenden Oberfläche entsteht.^[122]

In chiralen Polymeren wie Poly(*R*-3-hydroxybutyrat) oder Poly(*R*-3-hydroxyvalerat) ist die Äquivalenz der oberen und der unteren Oberfläche gebrochen, da funktionelle Gruppen in Bezug auf die Faltungsrichtung unterschiedlich orientiert sind.^[152,267] Die Orientierung der chiralen funktionellen Gruppen bezogen auf die Faltungsoberfläche wird an der oberen {110}- und der unteren { $\bar{1}$ 10}-Oberfläche sowie an der oberen { $\bar{1}$ 10}- und der unteren {110}-Oberfläche gleich sein, aber für obere und untere Oberflächen des gleichen Wachstumssektors verschieden (Abbildung 29c,d). Dies biegt Wachstumssektoren in verschiedene Richtungen, wenn sie getrennt sind, und verwindet die ganze Lamelle, wenn sie einen durchgehenden Körper bilden.^[155,276] Dieses Muster der Spannungsverteilung wird bestätigt durch die Beobachtung, dass sich Lamellen biegen und aufrollen, wenn ein Wachstumssektor morphologisch dominiert^[155,276] (Abbildung 30), ebenso wie durch die entgegengesetzte Verwindungsrichtung von Lamellen mit den gleichen Faltungsoberflächen {001}, die in orthogonalen (*a* gegenüber *b*) kristallographischen Richtungen wachsen.^[276]

Trotz einer klaren kristallographischen Grundlage der Lamellenverwindung fehlen quantitative Belege für diesen Mechanismus. Die einzige Bestätigung stammt aus der guten Übereinstimmung zwischen Werten der Oberflächenspannung, die für Polyethylen simuliert (-0.27 und -0.4 J m^{-2} für zwei orthogonale Orientierungen innerhalb der Ebene)^[317] und auf der Grundlage der Verwindung von Poly((*R*)-3-hydroxybutyrat-*co*-(*R*)-3-hydroxyhexanoat) berechnet wurden (0.1 und -0.1 J m^{-2}).^[152]

5.7. Heterometrische Spannung und Autodeformation

Der Mechanismus der Autodeformation wurde in den 1970er und 80er Jahren von Punin vorgeschlagen, um die Entstehung verschiedener Kristallwachstumsdefekte zu er-

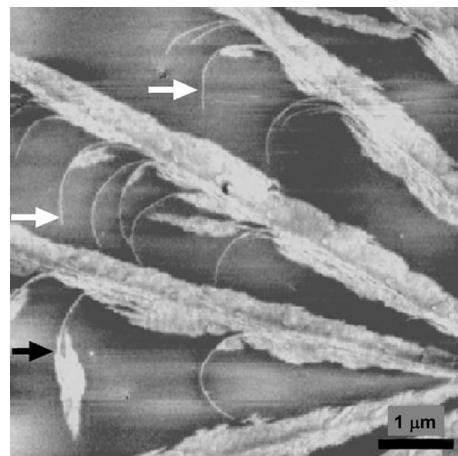


Abbildung 30. AFM-Aufnahme von Poly((*R*)-3-hydroxybutyrat-*co*-17 Mol-%-(*R*)-3-hydroxyhexanoat)-Lamellen in einer gemischten Schmelze mit ataktischem Poly(3-hydroxybutyrat). Die Zweige, die sich von den Hauptlamellen abspalten, bestehen ursprünglich aus einem Wachstumssektor (Hälfte einer Lamelle) und biegen sich. Wenn der zweite Wachstumssektor entsteht und in der Größe vergleichbar wird, beginnen sich die Lamellen zu verwinden. Die weißen und schwarzen Pfeile zeigen Biegen bzw. Verwinden von Lamellen an. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [276].

klären, z. B. martensitische (oder diffusionslose) Phasenumwandlungen im Volumen, Kristallbiegung und –verwindung, nichtkristallographische Verzweigung oder Wachstums-Zwillingsbildung. Mit der Ausnahme von zwei kurzen Übersichtsartikeln in Englisch^[321,322] erschienen die meisten der relevanten Veröffentlichungen und ein Buch^[219] nur in Russisch. Kürzlich diskutierten wir dieses Konzept im Zusammenhang von Kleinwinkelverzweigung in Sphärolithen (nicht notwendigerweise gebänderte Sphärolithe).^[11] Wir geben hier eine kurze Zusammenfassung des Autodeformationsmechanismus mit einer Betonung seiner Anwendung auf Kristalle, die sich während des Wachstums biegen und verwinden. Der Mechanismus wurde auf makroskopische Quarz-,^[219,222,254] Glimmer-,^[228–230] Gips-,^[244,246] und Oxalsäure-Dihydrat-Einkristalle^[219,253,254] sowie Resorcin-,^[11] Hippursäure,^[8] und Aspirinfasern^[13] in gebänderten Sphärolithen angewendet.

Die Verteilung von Verunreinigungen/Additiven in realen Kristallen ist inhomogen. Zu verschiedenen Zeitpunkten gewachsene Untervolumina haben oft wegen sich verändernder Wachstumsbedingungen verschiedene Zusammensetzungen. Dies führt zu konzentrischer Zonenbildung, die in Mineralien sehr häufig ist. Es ist zu erwarten, dass symmetrieeunabhängige Wachstumssektoren Unterschiede in der Zusammensetzung aufweisen, eine Erscheinung, die Intersektor-Zonenbildung genannt wird. Inhomogenität der Zusammensetzung in einem einzelnen Wachstumssektor wird Intrasektor-Zonenbildung genannt. Unterschiede in der Zusammensetzung führen zu lokalen Abweichungen der Gitterkonstanten (Heterometrie), die zu starker elastischer Verzerrung und Spannung führen können. Innere Spannung kann unter anderem durch eine inhomogene Temperaturverteilung oder inhomogenen Kristallisierungsdruck entstehen.

Spannung baut sich durch plastische und durch spröde Verformungen ab. Versetzungen, die entstehen und sich ver-

vielfachen, können sich zu Ensembles organisieren, die fehlorientierte Blöcke erzeugen. Wachstum von Blöcken mit bevorzugten Fehlorientierungen führt zu makroskopischem Biegen und Verwinden, ein Vorgang, der nichtkristallographischem Verzweigen ähnlich ist.^[11] Ensembles von Versetzungen können zu neuen Quellen von interner Spannung werden, die eine positive Rückkopplungsschleife bildet und zu autokatalytischer Defektvervielfältigung führt.

α -Quarz, der entlang seiner zweizähligen Achse [11̄20] wächst, ist das bestuntersuchte Beispiel wachstumsinduzierter Verwindung.^[219,222,254] Symmetrieunabhängige Quarz-Wachstumssektoren (Abbildung 31 a) sind durch unterschiedliche

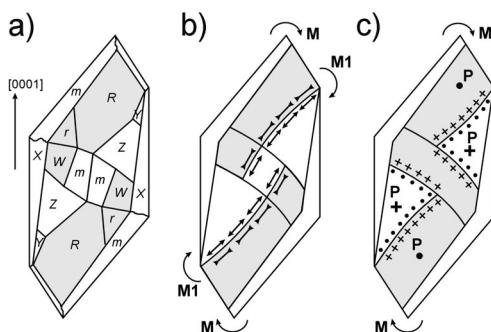


Abbildung 31. Entstehung makroskopischer Verwindungsmomente **M** in einem rechtshändigen Quarzkristall.^[219,254] a) Verteilung von Wachstumssektoren in den Quarz-Querschnitten senkrecht zu der [11̄20]-Wachstumsrichtung. Wachstumssektoren: R = {10̄11}; r = {01̄11}; m = {10̄10}; Y = {21̄31}; Z = {41̄51}; W = {10̄18.1}; X = {51̄61}. Grau entspricht höherer Intensität von strahlungsinduzierter Färbung. b) Verwindungsmoment **M1**, erzeugt durch Inhomogenitäten der Zusammensetzung im Querschnitt. In grauen Wachstumssektoren sind beide Gitterkonstanten *a* und *c* größer als in anderen Wachstumssektoren. Pfeile zeigen Zug- (↔) und Kompressionsspannungen (→) an den Sektoren-Zonengrenzen. c) Kräfte **P**, erzeugt durch Inhomogenitäten der Zusammensetzung senkrecht zur Querschnittebene, die Verwindung induzieren. In grauen Wachstumssektoren ist die Gitterkonstante *a* größer als in anderen Wachstumssektoren. Hier entsprechen (+) und (●) Kompressions- bzw. Zugspannungen.

Al^{3+} -Konzentrationen und Konzentrationen begleitender einwertiger Kationen, die Silicium ersetzen, $\text{Si}^{4+} \leftarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ ($\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{H}$), gekennzeichnet. γ -Bestrahlung erzeugt Al-Farbzentren mit einer rauchigen Färbung, die der Al^{3+} -Konzentration proportional ist und deren Verteilung markiert (Abbildung 31 a). Mit Unterschieden der Al^{3+} -Konzentration verbundene Heterometrie kann in großen (mehrere cm) Quarzkristallen genau gemessen werden.

Im (11̄20)-Kristallquerschnitt liegen die Gitterkonstanten *a* und *c* beide innerhalb der Ebene. In den Wachstumssektoren *R*, *r* und *W* sind die Gitterkonstanten *a* oder *c* oder *a* und *c* größer als entsprechende Gitterkonstanten in allen anderen Wachstumssektoren (Abbildung 31 b). Die Bedingung der Verformungsgleichheit an den Sektorengrenzen führt zur Dehnung der Wachstumssektoren *R*, *r* und *W* in der Querschnittebene bezogen auf andere Sektoren. Fehlpassungsspannung durch solche Verformungen generiert ein Verwindungsmoment in dieser Ebene (Abbildung 31 b). Linksdre-

hende Quarzkristalle verwinden sich nach links, rechtsdrehende nach rechts.

In der Wachstumsrichtung oder senkrecht zum (11̄20)-Querschnitt gibt es nur eine Gitterkonstante *a*, die in den *R*-, *r*-, *m*- und *W*-Wachstumssektoren größer als andere ist (Abbildung 31 c). Dies ist eine Folge der Spannung in *R*, *r*, *m* und *W*, die zur Kompression anderer Wachstumssektoren führt. Verwinden und Deplanarisierung treten wegen der Verformungsgleichheit an den Sektoren-Zonengrenzen und des Fehlens senkrecht zur Oberfläche eines gegebenen Kristallvolumens ausgerichteter Spannungskomponenten an der Kristalloberfläche auf (Abbildung 31 c).

Diese Analyse der Spannungsverteilung wurde mit Gummistücken mit der Größe und Form von Quarz-Wachstumssektoren nachgeahmt, die entsprechend der Verteilung der Gitterkonstanten gedehnt und komprimiert und zusammenklebt wurden. Die makroskopischen Kristalldeformationen wurden auch durch ein grobes mechanisches Finite-Elemente-Verfahren simuliert, bei dem die auf Untervolumina wirkenden Kräfte durch Verformung ein mechanisches Gleichgewicht erreichen konnten. Verwindungsrichtung und Morphologie wurden in beiden Fällen richtig vorhergesagt.^[219,254] Allerdings war die abgeschätzte Verwindungsstärke wegen der plastischen Beschaffenheit der Verformung viel kleiner als beobachtet. Spannung wird durch Versetzungsensembles abgebaut, die nicht nur Verwindung in dieser Schicht induzieren, sondern auch in die neu wachsenden Schichten eindringen. Spannung in den neuen Wachstumschichten führt zur Vervielfältigung der Defekte und verstärkt die Verwindung. Eindringen und Vervielfältigen von Defekten in Kombination mit Spannungsabbau durch plastische Verformung resultieren in einer viel größeren Verwindungsstärke als aus der Heterometrie selbst erwartet.

Ähnliche Analysen wurden für Glimmer,^[228–230] Gips^[247,254] und Oxalsäure-Dihydrat^[219,253,254] durchgeführt. Alle diese Stoffe bilden makroskopische Kristalle mit gut entwickelten Wachstumssektoren. Ist der Autodeformationsmechanismus auch für winzige, faserartige Kristallite anwendbar? Es gibt keinen direkten Beweis, aber indirekte Belege für eine mögliche Anwendbarkeit des Mechanismus auf anderen Größenbereichen:

1. Kristalle der gleichen Verbindung zeigen oft ähnliche Verwindungsmorphologien bei sehr verschiedenen Größen. Quarz bildet nicht nur makroskopische verwundene Kristalle ($h > 1 \text{ mm}$), sondern auch dünne, verwundene Fasern ($h = 0.05\text{--}1 \mu\text{m}$)^[64] in Chalzedon-Sphärolithen. Ähnlich bildet Kaliumdichromat große, einzelne Kristalle^[250] und verwundene, dünne Fasern in Sphärolithen^[6,205] ($h = 0.4 \mu\text{m}$ bis 1 mm ; Abbildungen 3 und 9 b). Auch Hippursäure bildet einzelne verwundene Kristalle ($h = 0.2\text{--}100 \mu\text{m}$; Abbildung 1 a,b) und verwundene Fasern in Sphärolithen ($h = 0.2\text{--}1 \mu\text{m}$; Abbildung 1 e).
2. Oft sind Verunreinigungen eine Vorbedingung für verwundene Kristalle, sowohl für große als auch für kleine (Abschnitt 4.6).
3. Fasern haben facettierte Morphologien, eine Grundlage für eine über den Querschnitt inhomogene Verunreinigungsverteilung. Die Symmetrie der Spitze ist in Einklang mit morphologischen Verformungen (Abschnitt 4.3).

Die Verwindung von Resorcin durch Autodeformation^[11] wurde durch Berechnung der enantioselektiven Adsorption von Weinsäurederivaten an Spiegelbild-Facetten gestützt, und für Aspirin durch Berechnung der durch Einbau von Salicylsäure induzierten Deformation.^[13]

Der Mechanismus der Oberflächenspannung (Abschnitt 5.6) kann als Variante desjenigen der Autodeformation angesehen werden, bei dem sich die Gitterkonstanten der Oberflächenschichten von jenen im Kristallinneren unterscheiden, nicht wegen einer Verunreinigung, sondern wegen inhärenter Merkmale der Oberflächenstruktur.

6. Verwandte Verzerrungen

6.1. Polykristalline und amorphe Helices

Die eingangs erwähnten helikalen Ensembles von Kristallen werden immer häufiger beobachtet, seit Kristallisation aus Lösungen durchgeführt wird, die verschiedenste Arten von makromolekularen Additiven enthalten; Ball charakterisierte solche Mischungen als „shakespearisch“ beim Bezug auf frühere Pioniere des Studiums der Biomineralisation.^[323] Zwar können gekrümmte polykristalline und amorphe Morphologien aus der Gasphase gezüchtet werden, z.B. für Kohlenstoff,^[215,324] Siliciumnitrid,^[215,325] Kieselsäure^[326] und Borcarbid,^[327] die meisten dieser Aggregate bilden sich jedoch in komplexen Lösungen, Gelen und Solen.

Imai und Oaki fanden helikale Strukturen, die durch Stapelung von K_2SO_4 -Plättchen in einer Polyacrylsäurelösung entstehen (Abbildung 32 a).^[308] Cölfen und Mitarbeiter erhielten grob texturierte, gekrümmte $BaCO_3$, $BaSO_4$ und

$BaCrO_4$ -Fasern und Helices durch Präzipitation in Gegenwart eines Blockcopolymers (Abbildung 32 c,d).^[328–331] Gekrümmte $BaSO_4$ -Fasern wurden in Gegenwart von Tensiden präzipitiert.^[332,333] Komplexe Tetramethylammoniummanganoxide wie $[N(CH_3)_4]^{+} \cdot 0.93Mn^{4+} \cdot 2.1Mn^{3+} \cdot 1.9O_7(OH)_{1.03} \cdot 5H_2O$ bilden polykristalline Helices, wenn kolloidale Lösungen in langen engen Rohren kontrahieren.^[334,335]

Kieselsäure/Carbonat-Biomorphe – $BaCO_3$, $SrCO_3$ oder $CaCO_3$ -Komposite, die durch Kopräzipitation mit Kieselsäure in einer Base erhalten werden – gehören zu den interessantesten im Labor gezüchteten Kristallformen.^[336–347] Bei der Präzipitation von nanokristallinen Carbonatsalzen fällt der pH-Wert, und amorphe Kieselsäure wird abgeschieden, die die kristalline Phase zementiert. Die Fluktuation des pH-Werts und die damit gekoppelte Präzipitation oszillieren, was zu einer wie in Abbildung 32 b gezeigten Verwindung führt.^[342] Biomorphe wurden kürzlich zu einer Kunstform.^[390] In diesen Strukturen entsteht die ästhetische Krümmung durch das Zusammenwirken einer nanokristallinen und einer amorphen Phase. Die amphenen Phasen von Biomorphen stehen mit amorphem Calciumcarbonat in Beziehung, das für Einkristall-Biominalformen mit geformten Morphologien verantwortlich ist.^[348] Kieselsäure selbst kann in helikalen Stäbchen, Nanoröhrchen und Bändern kristallisieren.^[349–356] Die Morphogenese scheint mit der Faltung planarer Strukturen in Verbindung zu stehen, im Unterschied zu Kristallwachstum. Allgemein gesagt bestehen Biomorphe aus zahlreichen Kristalliten und amphenen Partikeln mit exotischen Formen, die nicht durch Verzerrungen eines Gitters entstehen und von den oben besprochenen verwundenen Kristallen verschieden sind.

6.2. Nanoröhrchen und Nanorollen

Immer häufiger werden gekrümmte Morphologien auf dem Nanometermaßstab gefunden. Ihre Entstehung beginnt unmittelbar nach der Keimbildung. In den letzten 20 Jahren wurden Nanorollen, Nanoröhrchen und Fullerene-artige Morphologien aus schichtartigen Stoffen intensiv untersucht, mit Kohlenstoff als bekanntestem Beispiel.^[357–361] Zusätzlich zu geraden bildet Kohlenstoff auch gewundene Nanoröhrchen.^[362–366] Auch Metallchalkogenide (z. B. MoS_2 , WS_2 , ZnS , $Cu_{5,5}FeS_{6,5}$, $PbNb_nS_{2n+1}$), Oxide (z. B. TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2 , $NaSmF_4$, $BaTiO_3$, MoO_3), $NiCl_2$, BN, BCN, Si, Metalle (z. B. Au, Co, Fe, Te), $(C_4H_{12}N)_{14}[(UO_2)_{10}(SeO_4)_{14}(H_2O)]$ und andere Stoffe^[367–371] bilden Nanoröhrchen. Nanoröhrchen und Nanorollen in natürlichen Oxid- und Sulfidmineralien (z. B. Chrysotil ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$),^[372] Cylindrit ($((Pb,Sn)_8Sb_4-Fe_2Sn_5S_{27})$), Imogolit ($Al_2SiO_3(OH)_4$) und Tochilit ($(6FeS \cdot 5(Mg,Fe)(OH)_2)$) wurden beschrieben.^[373] Bei der Analyse gekrümmter Morphologien werden Kräfte berücksichtigt, die auf der Ebene eines Einzelmoleküls oder einer Elementarschicht wirken, nicht aber auf der eines dreidimensionalen periodischen Kristalls.

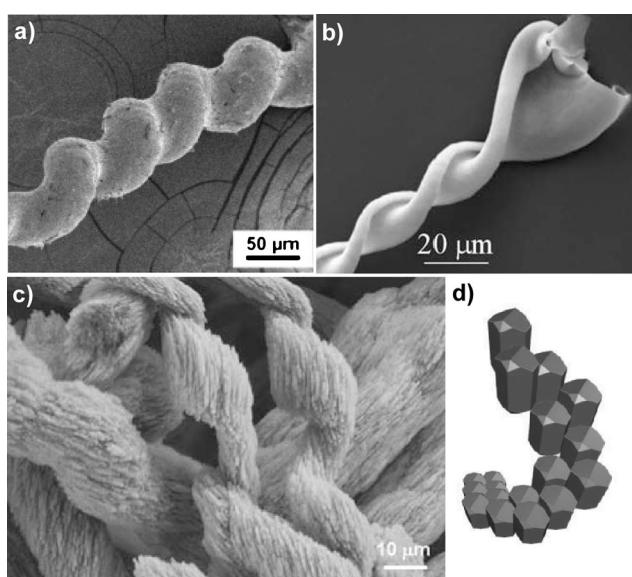


Abbildung 32. Helikale polykristalline Aggregate. a) K_2SO_4 , gewachsen in Gegenwart von Poly(acrylsäure). Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [308]. b) Kieselsäure/ $BaCO_3$ -Biomorphe. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [342]. c) $BaCO_3$ -Aggregate, gewachsen in Gegenwart von Polymethylenglycol-*b*-[(2-[4-dihydroxyphosphoryl]-2-oxabutyl)acrylateethylester]-Blockcopolymer. Schema (d) erklärt die Orientierung von Kristalliten in dem in (c) gezeigten Aggregat. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [328].

6.3. Transrotationskristalle

So genannte Transrotationskristalle sind Objekte für Liebhaber ungewöhnlicher Morphologien. Sie bilden sich in dünnen ($< 100 \text{ nm}$) amorphen Filmen und sind daher flach. Dennoch scheinen Gitter um Tangentenachsen zu rotieren, die in der Ebene des Substrats und senkrecht zur Wachstumsachse liegen. Mit anderen Worten „rollen“ die Kristallite in der Vorwärts-Wachstumsrichtung, sodass periodisch gebänderte Strukturen entstehen (Abbildung 33). Diese Er-

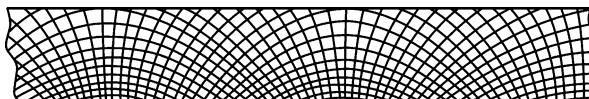


Abbildung 33. Schema der Biegung von Gitterebenen (hkl) in einem typischen Transrotationskristall. Genehmigte Wiedergabe aus Lit. [380].

scheinung wurde unter anderem an Se-,^[288,374,375] Fe_2O_3 ,^[374–376] und V_2O_3 ,^[377]-Fasern in Sphärolithen sowie an Cr_2O_3 ,^[378] V_2O_3 ,^[378] und Ta_2O_5 ,^[379] Ge-Te-, Tl-Se- und Cd-Te-Legierungen^[380] sowie einkristallinen Cu-Te-Legierungen^[381] beobachtet.^[382] Der für solche Strukturen verantwortliche Wachstumsmechanismus ist nicht bekannt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das Kristallreich wird von dreidimensionalen Einkristallen mit gekrümmten Gitterebenen bevölkert. Viele der Abweichungen von der Translations-Fernordnung werden durch das Wachstum induziert.

Verwundene und gebogene Kristalle haben Größen im Bereich von $h = 5 \text{ nm}–3 \text{ cm}$. Unsere Analyse zeigt, dass Felder manchmal Kristallverformungen induzieren, vermutlich aber nicht zu gut organisierten helikalen Morphologien führen. Periodische Felder von Versetzungen und Zwillingen verursachen kein Verwindungsmoment, sondern sind eine Folge davon. Andere in Abschnitt 5 diskutierte Mechanismen werden unter spezifischen Bedingungen und Längenskalen induziert, die in Abbildung 34 dargestellt sind.

Unter echten verwundenen Kristallen sind zwei Gruppen von Kristallen nach dem Verwindungsmechanismus zu unterscheiden. Die erste umfasst kleine Objekte (h typischer-

weise $< 100 \text{ nm}$, selten bis $10 \mu\text{m}$) mit niedriger Versetzungsichte. Sie können durch spontane Polarisation, piezoelastische Erscheinungen oder Spannung an Wachstumsversetzungen gekrümmte Morphologien bilden (Abschnitte 5.1 und 5.3). Diese Gruppe ist klein. Die Verformung ist hauptsächlich elastisch, da derartige mikro- und nanometergroße Objekte bei tiefen Temperaturen aus Lösung oder aus der Gasphase entstehen. Die Verwindungsstärke hat rein physikalische Ursprünge und hängt nicht direkt von den Wachstumsbedingungen und der chemischen Umgebung ab.

Zur zweiten Gruppe zählen Formen, die durch Kristallinhomogenität und entsprechende Spannungen gekrümmmt sind (Abschnitte 5.6 und 5.7). Spannungen sind eine allgemeine Ursache für die Verwindung vieler Kristalle aller Größen. Spannung wirkt zunächst durch elastische Verzerrung, die Endverformung wird aber plastisch bewahrt. Dies erschwert es, einen bestimmten Verwindungsmechanismus einem bestimmten Grad an Verformung (Verwindungsperiode, Krümmungsradius) und der Kristallgröße zuzuordnen.

Unter der Annahme einer starken Kontrolle durch Wachstumsbedingungen und chemische Zusammensetzung hängt die treibende Kraft der Verformung vom Vorhandensein spezifischer Verunreinigungen oder vom Strukturzustand der Oberfläche ab. Chemische und strukturelle Inhomogenität ist eine notwendige, aber nicht ausreichende Bedingung für Verwindung, da die inhomogenitätgetriebene innere Spannung fähig sein muss, ein Verwindungsmoment zu erzeugen. Dies kann durch die spezifische Morphologie und Anatomie eines Kristalls erzielt werden, die ihrerseits stark von der chemischen Umgebung und den Wachstumsbedingungen kontrolliert werden.^[219] Damit kann bei einem Ensemble von Kristallen, die unter ähnlichen Bedingungen aus ein und demselben Wachstumsmedien wachsen, die Verwindungsstärke stark variieren.

Das Gewicht der hier diskutierten Belege macht es naheliegend, die Zuordnung eines Indextripels (hkl) zu einer Ebene nur als Idealisierung zu betrachten – eine mathematische Fiktion wie das Konzept des Gitters selbst. Helikoidale Oberflächen werden im Riemann-Raum normiert,^[383] und die so genannte nichteuklidische Kristallographie erfordert Diskussionen.^[384] Möglicherweise ist dies ein Weg zu einer umfassenderen Beschreibung der plastischen Verzerrungen, die ein Merkmal verwundener Kristalle sind.

Bereits 1907 erklärte Wallerant, der Pionier der künstlichen Erzeugung wachstumsinduzierter Verwindung von Kristallen, dass die Objekte seines Interesses eine dritte Klasse von anisotroper Struktur darstellen. Er schrieb: „heute kennen wir drei Arten anisotroper Strukturen: kristalline Körper, Lehmanns anisotrope Tropfen [damit meinte er Flüssigkristalle] und verwundene Kristalle“.^[75] Mit anderen Worten umriss Wallerant eine ganze neue Materialkategorie, die Kristallen und Flüssigkristallen gleichgestellt ist. Diese Materialklasse wurde von Bernauer erweitert,^[1] verlor dann aber an Bedeutung, um schließlich im speziellen Zusammenhang hochmolekularer Polymere wiederzukehren.

Das Fehlen gebogener und verwundener Kristalle in aktuellen Übersichten über Kristallwachstum und -Morphologie könnte eine weitere Folge^[27,385,386] der Hegemonie der Röntgenkristallographie in der Festkörperforschung der

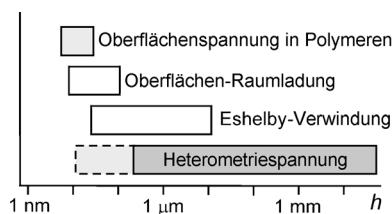


Abbildung 34. Korrelation von Verformungsmechanismus und kleinster Größe h für verwundene Kristalle. Weiße Rechtecke bedeuten Fehlen von plastischer Entspannung; hellgrau bedeutet partielle plastische Entspannung; dunkleres Grau bedeutet wesentliche plastische Entspannung. Es ist unklar, ob Heterometrie unter 200 nm von Bedeutung ist (gestricheltes Rechteck).

letzten 100 Jahre sein (die ersten Alkalimetallhalogenid-Kristallstrukturen der Braggs erschienen 1913).^[387,388] Geboogene und verwundene Fibrillen offenbaren ihre Atompositionen gegenüber Röntgenstreuung nur schwer. Oft treten sie in polykristallinen Filmen auf – insbesondere organische Molekülkristalle –, die Chemiker wegen ihres Wunsches nach Einkristall-Strukturbestimmung systematisch ignorieren. Das Aufkommen von Flächendetektoren lässt aber erneuertes Interesse an polykristallinen Mustern erwarten, bei denen Verwindung und Biegung von Kristallen eine nicht unwesentliche Rolle spielen.

Dieses Projekt wurde von der US National Science Foundation (CHE-0845526, DMR-1105000) und dem Provost's Office der New York University gefördert.

Eingegangen am 11. Februar 2013
Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm

- [1] F. Bernauer, „Gedrillte“ Kristalle, Gräfe und Unzer, Berlin, **1929**.
- [2] I. Sunagawa, *Crystals: Growth, Morphology, and Perfection*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [3] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, World Scientific, Singapore, **2004**.
- [4] A. Pimpinelli, J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press, Cambridge, **1999**.
- [5] K. Jackson, *Kinetic Processes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [6] A. Shtukenberg, E. Gunn, M. Gazzano, J. Freudenthal, E. Camp, R. Sours, E. Rosseeva, B. Kahr, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1558–1571.
- [7] P. D. Calvert, D. R. Uhlmann, *J. Polym. Sci. Part B* **1973**, *11*, 457–465.
- [8] A. G. Shtukenberg, J. Freudenthal, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9341–9349.
- [9] Einkristalline Hippursäurefasern wurden durch physikalisches Verdampfen und Kondensieren ($T=30\text{--}150^\circ\text{C}$) in Gegenwart der roten Verunreinigung, die bei der Hochtemperaturzersetzung von Hippursäure entsteht, gezüchtet.
- [10] A. G. Shtukenberg, E. Gunn, L. Yu, B. Kahr, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4458–4462.
- [11] B. Kahr, A. Shtukenberg, E. Gunn, D. J. Carter, A. L. Rohl, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2070–2073.
- [12] A. G. Shtukenberg, Yu. O. Punin, E. Gunn, B. Kahr, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1805–1838.
- [13] X. Cui, A. Rohl, A. G. Shtukenberg, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3395–3398.
- [14] A. A. Chernov, *Modern Crystallography III, Crystal Growth*, Springer, Berlin, **1984**.
- [15] R. W. Gurney, C. A. Mitchell, S. Ham, L. D. Bastin, B. Kahr, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 878–892.
- [16] H. E. Buckley, *Crystal growth*, Wiley, New York, **1951**.
- [17] T. Lu, R. B. Yallee, C. K. Ong, I. Sunagawa, *J. Cryst. Growth* **1995**, *151*, 342–347.
- [18] Yu. O. Punin, V. D. Franke, *Crystallogr. Rep.* **2004**, *49*, 310–314.
- [19] L. J. Spencer, *Mineral. Mag.* **1921**, *19*, 263–274.
- [20] D. P. Grigor'ev, *Ontogeny of Minerals*, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, **1965**.
- [21] L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, Ch. J. Bardeen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12569–12575.
- [22] L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, R. J. Dillon, F. S. Tham, C. J. Bardeen, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 4975–4983.
- [23] F. Terao, M. Morimoto, M. Irie, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 925–928; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 901–904.
- [24] S. Kobatake, S. Takami, H. Muto, T. Ishikawa, M. Irie, *Nature* **2007**, *446*, 778–781.
- [25] M. Huang, U. Schilde, M. Kumke, M. Antonietti, H. Cölfen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3700–3707.
- [26] J. W. Cahn, R. E. Hanneman, *Surf. Sci.* **1964**, *1*, 387–398.
- [27] A. G. Shtukenberg, Yu. O. Punin, *Optically Anomalous Crystals* (Hrsg.: B. Kahr), Springer, Dordrecht, **2007**.
- [28] C. A. Knight, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*, 1808–1815.
- [29] H. Cölfen, M. Antonietti, *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, Wiley, New York, **2008**.
- [30] H. Imai, Y. Oaki, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1679–1687.
- [31] Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir* **2007**, *23*, 5466–5470.
- [32] H. Imai, Y. Oaki, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1387–1392; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1363–1368.
- [33] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 63–68.
- [34] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6102–6211.
- [35] J. V. Selinger, M. S. Spector, J. M. Schnur, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7157–7169.
- [36] L.-S. Li, H. Jiang, B. W. Messmore, S. R. Bull, S. I. Stupp, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5977–5980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5873–5876.
- [37] A. Brizard, R. Oda, I. Huc, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *256*, 167–218.
- [38] *Topics in Stereochemistry*, Bd. 24 (Hrsg.: M. M. Green, R. J. M. Nolte, E. W. Meijer), Wiley-Interscience, New York, **2003**.
- [39] *Chirality at the Nanoscale* (Hrsg.: D. B. Amabilino), Wiley-VCH, New York, **2009**.
- [40] P. T. Lansbury, Jr., K. S. Kosik, *Chem. Biol.* **2000**, *7*, R9–R12.
- [41] B. Lotz, A. Gonthier-Vassal, A. Brack, J. Magoshi, *J. Mol. Biol.* **1982**, *156*, 345–357.
- [42] J. O. Warwicker, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 565–573.
- [43] K. Maeda, H. Mochizuki, K. Osato, E. Yashima, *Macromolecules* **2011**, *44*, 3217–3226.
- [44] X. Wang, Y. Lu, Y. Duan, L. Meng, C. Li, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 462–465.
- [45] W. E. Lindsell, P. N. Preston, J. M. Seddon, G. M. Rosair, T. A. J. Woodman, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1572–1576.
- [46] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, Cambridge University Press, Cambridge, **1993**.
- [47] L. E. Hough, M. Spannuth, M. Nakata, D. A. Coleman, C. D. Jones, G. Dantlgraber, C. Tschierske, J. Watanabe, E. Körblova, D. M. Walba, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, *325*, 452–456.
- [48] L. E. Hough, H. T. Jung, D. Krüger, M. S. Heberling, M. Nakata, C. D. Jones, D. Chen, D. R. Link, J. Zasadzinski, G. Heppke, J. P. Rabe, W. Stocker, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science* **2009**, *325*, 456–460.
- [49] E. A. Matsumoto, G. P. Alexander, R. D. Kamien, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 257804.
- [50] D. Chen, M.-S. Heberling, M. Nakata, L. E. Hough, J. E. MacLennan, M. A. Glaser, E. Körblova, D. M. Walba, J. Watanabe, N. A. Clark, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 155–159.
- [51] D. Chen, J. E. MacLennan, R. Shao, D. K. Yoon, H. Wang, E. Körblova, D. M. Walba, M. A. Glaser, N. A. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12656–12663.
- [52] T.-F. Lin, R.-M. Ho, C.-H. Sung, C.-S. Hsu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5510–5519.
- [53] T. Gibaud, E. Barry, M. J. Zakhary, M. Henglin, A. Ward, Y. Yang, C. Berciu, R. Oldenbourg, M. F. Hagan, D. Nicastro, R. B. Meyer, Z. Dogic, *Nature* **2012**, *481*, 348–351.
- [54] D. Krishnamurti, M. S. Madhava, D. Revannasiddaiah, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1978**, *47*, 155–177.

- [55] D. Revannasiddaiah, M. S. Madhava, D. Krishnamurti, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *39*, 87–99.
- [56] X. Xie, L. Ju, X. Feng, Y. Sun, R. Zhou, K. Liu, S. Fan, Q. Li, K. Jiang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2565–2570.
- [57] J. Sowerby, *British Mineralogy, Vol. 4, Or, Coloured Figure Intended to Elucidate the Mineralogy of Great Britain*, Taylor and Company, London, **1811**.
- [58] L. Bombicci, *Mem. Accad. Sci. Ist. Bologna* **1886**, *7*, 129.
- [59] T. Wada (T. Gawa Übers.), *Minerals of Japan*, Imperial University of Tokyo, **1904**, Bild VII, 2.
- [60] O. Lehmann, *Molecularphysik*, Bd. 1, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1888**.
- [61] O. Breidbach, *Visions of Nature: The Art and Science of Ernst Haeckel*, Prestel, München, **2006**.
- [62] E. Haeckel, *Kristallseelen – Studien über Inorganische Leben*, Alfrēn Kröner, Leipzig, **1917**; Übers. „Crystal Souls – Studies in Inorganic Life“ A. Mackay, *Forma* **1999**, *14*, 1–204.
- [63] A. Michel-Lévy, C. P. E. Munier-Chalmas, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1892**, *15*, 159–190.
- [64] N. M. Maleev, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* **1972**, *18*, 1–16.
- [65] C. Frondel, *Am. Mineral.* **1978**, *63*, 17–27.
- [66] Y. Wang, E. Merino, *Am. J. Sci.* **1995**, *295*, 49–77.
- [67] E. Merino, Y. Wang, É. Deloule, *Am. J. Sci.* **1995**, *295*, 1156–1176.
- [68] P. J. Heaney, A. M. Davis, *Science* **1995**, *269*, 1562–1565.
- [69] J. Comer, P. Ortoleva, *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 1952–1957.
- [70] M. A. Lacroix, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1910**, *150*, 1388–1390.
- [71] F. Wallerant, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1897**, *20*, 52–100.
- [72] L. Pasteur, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1848**, *26*, 535–539.
- [73] F. Wallerant, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1906**, *143*, 553–557.
- [74] F. Wallerant, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1906**, *143*, 1169–1170.
- [75] F. Wallerant, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1907**, *30*, 43–60.
- [76] G. E. Bacon, E. J. Lisher, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1908–1916.
- [77] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1908**, *146*, 829–831.
- [78] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1913**, *156*, 1161–1163.
- [79] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1913**, *36*, 45–64.
- [80] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1916**, *162*, 554–556.
- [81] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1911**, *32*, 422–437.
- [82] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1911**, *153*, 683–685.
- [83] P. Gaubert, *Ann. Chim.* **1916**, *5–6*, 356–364.
- [84] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1917**, *164*, 355–357.
- [85] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1918**, *41*, 198–224.
- [86] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1918**, *167*, 368–370.
- [87] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1922**, *175*, 973–975.
- [88] P. Gaubert, *Bull. Soc. Fr. Mineral.* **1925**, *80*, 1853–1855.
- [89] P. Gaubert, *Festschrift Victor Goldschmidt*, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg, **1928**, S. 98–107.
- [90] P. Gaubert, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1931**, *92*, 1576–1579.
- [91] A. V. Shubnikov, V. A. Kopstik, *Symmetry in Art and Science*, Plenum, New York, **1974**.
- [92] A. V. Shubnikov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1956**, *1*, 500–502.
- [93] J. J. Point, *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.* **1953**, *39*, 455.
- [94] J. J. Point, *Bull. Cl. Sci. Acad. R. Belg.* **1955**, *41*, 982.
- [95] H. D. Keith, F. J. Padden, *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 123–138.
- [96] H. D. Keith, F. J. Padden, *J. Polym. Sci.* **1958**, *31*, 415–421.
- [97] A. Keller, *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 151–173.
- [98] F. P. Price, *J. Polym. Sci.* **1959**, *39*, 139–150.
- [99] B. Lotz, S. Z. D. Cheng, *Polymer* **2005**, *46*, 577–610.
- [100] A. Keller, *Nature* **1952**, *169*, 913–914.
- [101] N. H. Hartshorne, *Nature* **1961**, *190*, 1191–1192.
- [102] B. Popoff, *Latv. Farm. Zurn.* **1934**.
- [103] L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6380–6381.
- [104] J. Tao, L. Yu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7098–7101.
- [105] A. G. Shtukenberg, X. Cui, J. Freudenthal, E. Gunn, E. Camp, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6354–6364.
- [106] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 4022–4025.
- [107] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 4342–4352.
- [108] J. L. Hutter, J. Bechhoefer, *J. Cryst. Growth* **2000**, *217*, 332–343.
- [109] W. Pisula, M. Kastler, D. Wasserfallen, T. Pakula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8074–8075.
- [110] N. Z. Evzikova in *The Genesis of Mineral Individuals and Aggregates*, Nauka, Moskau, **1966**, S. 234–244 (in Russisch).
- [111] R. Bacon, *J. Appl. Phys.* **1960**, *31*, 283–290.
- [112] D. D. Double, A. Hellawell, *Acta Metall.* **1974**, *22*, 481–487.
- [113] B. Miao, D. O. N. Wood, W. Bian, K. Fang, M. H. Fan, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 255–261.
- [114] K. He, H. R. Daniels, A. Brown, R. Brydson, D. V. Edmonds, *Acta Mater.* **2007**, *55*, 2919–2927.
- [115] M. I. Kozlovskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1965**, *10*, 101–103.
- [116] G. Ryschenkow, G. Faivre, *J. Cryst. Growth* **1988**, *87*, 221–235.
- [117] J. Bisault, G. Ryschenkow, G. Faivre, *J. Cryst. Growth* **1991**, *110*, 889–909.
- [118] G. Shuur, *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 191–209.
- [119] D. C. Bassett, R. H. Olley, S. J. Sutton, A. S. Vaughan, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1852–1853.
- [120] J. Xu, B.-H. Guo, J.-J. Zhou, L. Li, J. Wu, M. Kowalcuk, *Polymer* **2005**, *46*, 9176–9185.
- [121] A. Keller, *J. Polymer Sci.* **1955**, *17*, 291–308.
- [122] D. C. Bassett, *Polymer* **2006**, *47*, 3263–3266.
- [123] J. J. Janimak, L. Markey, G. C. Stevens, *Polymer* **2001**, *42*, 4675–4685.
- [124] A. Toda, M. Okamura, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2484–2493.
- [125] A. Toda, K. Taguchi, H. Kajioka, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7505–7512.
- [126] M. Rosenthal, D. V. Anokhin, V. A. Luchnikov, R. J. Davies, C. Riekel, M. Burghammer, G. Bar, D. I. Ivanov, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2010**, *14*, 012014.
- [127] M. Rosenthal, G. Bar, M. Burghammer, D. I. Ivanov, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9043–9047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8881–8885.
- [128] D. C. Bassett, A. M. Hodge, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1981**, *377*, 61–71.
- [129] H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., *Polymer* **1984**, *25*, 28–42.
- [130] A. Lustiger, B. Lotz, T. S. Duff, *J. Polym. Sci. Part B* **1989**, *27*, 561–579.
- [131] A. Keller, *Macromol. Chem.* **1959**, *34*, 1–28.
- [132] M. I. Abo el Maaty, D. C. Bassett, *Polymer* **2002**, *43*, 6541–6549.
- [133] H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., *Macromolecules* **1996**, *29*, 7776–7786.
- [134] D. Maillard, R. E. Prud'homme, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1705–1712.
- [135] J. Foks, M. Łuszczyk, *J. Cryst. Growth* **1993**, *134*, 347–352.
- [136] E. M. Woo, J.-H. Lin, *Polymer* **2006**, *47*, 6826–6835.
- [137] E. M. Woo, Y.-F. Chen, *Polymer* **2009**, *50*, 4706–4717.
- [138] A. J. Owen, *Polymer* **1997**, *38*, 3705–3708.
- [139] M. Imai, K. Kaji, *Polymer* **2006**, *47*, 5544–5554.
- [140] T. Wang, H. Wang, H. Li, Z. Gan, S. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1619–1627.
- [141] Y. Okabe, T. Kyu, H. Saito, T. Inoue, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5823–5829.
- [142] P. Hong, W.-T. Chung, C.-F. Hsu, *Polymer* **2002**, *43*, 3335–3343.
- [143] T. Ikebara, H. Jinnai, T. Kaneko, H. Nishioka, T. Nishi, *J. Polym. Sci. Part B* **2007**, *45*, 1122–1125.

- [144] Y. Nozue, R. Kurita, S. Hirano, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya, *Polymer* **2003**, *44*, 6397–6405.
- [145] Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya, *Polymer* **2004**, *45*, 8299–8302.
- [146] H. Tanaka, T. Ikeda, T. Nishi, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 393–395.
- [147] J. Liu, F. Zhang, T. He, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1340–1343.
- [148] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, P. A. Holmes, *J. Mater. Sci.* **1984**, *19*, 2781–2794.
- [149] K. L. Singfield, J. K. Hobbs, A. Keller, *J. Cryst. Growth* **1998**, *183*, 683–689.
- [150] J. K. Hobbs, D. R. Binger, A. Keller, P. J. Barham, *J. Polym. Sci. Part B* **2000**, *38*, 1575–1583.
- [151] Q. K. Cao, X. P. Qiao, H. Wang, J. P. Liu, *Sci. China Ser. B* **2008**, *51*, 853–858.
- [152] H.-M. Ye, J.-S. Wang, S. Tang, J. Xu, X.-Q. Feng, B.-H. Guo, X.-M. Xie, J.-J. Zhou, L. Li, Q. Wu, G.-Q. Chen, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5762–5770.
- [153] M. Gazzano, M. L. Focarete, C. Riekel, M. Scandola, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 604–608.
- [154] M. Gazzano, M. L. Focarete, C. Riekel, A. Ripamonti, M. Scandola, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1405–1409.
- [155] T. Tanaka, M. Fujita, A. Takeuchi, Y. Suzuki, K. Uesugi, Y. Doi, T. Iwata, *Polymer* **2005**, *46*, 5673–5679.
- [156] H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., T. P. Russell, *Macromolecules* **1989**, *22*, 666–675.
- [157] J. H. Magill, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 3143–3164.
- [158] Siehe Lit. [120].
- [159] M. Gazzano, M. L. Focarete, C. Riekel, M. Scandola, *Biomacromolecules* **2004**, *5*, 553–558.
- [160] D. Maillard, R. E. Prud'homme, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4272–4275.
- [161] I. Saracovan, H. D. Keith, R. St. J. Manley, G. R. Brown, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8918–8922.
- [162] K. L. Singfield, G. R. Brown, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1290–1297.
- [163] K. L. Singfield, J. M. Klass, G. R. Brown, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8006–8015.
- [164] A. Toda, T. Arita, M. Hikosaka, *Polymer* **2001**, *42*, 2223–2233.
- [165] A. Toda, T. Arita, M. Hikosaka, J. K. Hobbs, M. J. Miles, *J. Macromol. Sci. Part B* **2003**, *42*, 753–760.
- [166] A. Toda, K. Taguchi, M. Hikosaka, H. Kajioka, *Polym. J.* **2008**, *40*, 905–909.
- [167] A. S. Vaughan, *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 1805–1813.
- [168] B. Lotz, A. Thierry, *Macromolecules* **2003**, *36*, 286–290.
- [169] C.-C. Chao, C.-K. Chen, Y. W. Chiang, R.-M. Ho, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3949–3956.
- [170] M. Kunz, M. Drechsler, M. Möller, *Polymer* **1995**, *36*, 1331–1339.
- [171] C. Y. Li, D. Yan, S. Z. D. Cheng, F. Bai, T. He, L.-C. Chien, F. W. Harris, B. Lotz, *Macromolecules* **1999**, *32*, 524–527.
- [172] J. Wang, C. Y. Li, S. Jin, X. Weng, R. M. Van Horn, M. J. Graham, W.-B. Zhang, K.-U. Zheong, F. W. Harris, B. Lotz, S. Z. D. Cheng, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 11936–11947.
- [173] W. Cai, C. Y. Li, L. Li, B. Lotz, M. Keating, D. Marks, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 600–605.
- [174] T. E. Wellem, R. Josephs, *J. Mol. Biol.* **1980**, *137*, 443–450.
- [175] H. M. White, I. L. Hosier, D. C. Bassett, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6763–6765.
- [176] A. L. McClellan, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1271–1272.
- [177] T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015–3016.
- [178] M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt, S. Jin, *Science* **2008**, *320*, 1060–1063.
- [179] J. Zhu, H. Peng, A. F. Marshall, D. M. Barnett, W. D. Nix, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 477–481.
- [180] H.-F. Zhang, C.-M. Wang, L.-S. L. Wang, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 941–944.
- [181] G. W. Sears, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 53–54.
- [182] B. Jeszenszky, E. Hartmann, *Nature* **1961**, *189*, 213.
- [183] Yu. O. Punin, T. P. Ulyanova, T. G. Petrov, *Crystallography and Crystal Chemistry, N2*, Leningrad Univ. Press, Leningrad, **1973**, S. 97–100 (in Russisch).
- [184] M. Yang, N. A. Kotov, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6775–6792.
- [185] X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1625–1631.
- [186] X. Y. Kong, Z. L. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 975–977.
- [187] X. Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, Z. L. Wang, *Science* **2004**, *303*, 1348–1351.
- [188] W. L. Hughes, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6703–6709.
- [189] P. X. Gao, W. Mai, Z. L. Wang, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2536–2543.
- [190] Z. C. Tu, Q. X. Li, X. Hu, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 115402.
- [191] C. Majidi, Z. Chen, D. J. Srolovitz, M. Haataja, *J. Mech. Phys. Solids* **2010**, *58*, 73–85.
- [192] Z. L. Wang, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R829–R858.
- [193] J. K. Jian, Z. H. Zhang, Y. P. Sun, M. Lei, X. L. Chen, T. M. Wang, C. Wang, *J. Cryst. Growth* **2007**, *303*, 427–432.
- [194] J. Duan, S. Yang, H. Liu, J. Gong, H. Huang, X. Zhao, J. Tang, R. Zhang, Y. Du, *J. Cryst. Growth* **2005**, *283*, 291–296.
- [195] G. Z. Shen, Y. Bando, C. Y. Zhi, X. L. Yuan, T. Sekiguchi, D. Golberg, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 243106.
- [196] G. Shen, D. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11762–11763.
- [197] R. Yang, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1466–1467.
- [198] K. Kawabata, T. Kumagai, M. Mizutani, T. Sambongi, *J. Phys. I* **1996**, *6*, 1575–1580.
- [199] D. M. Ho, R. A. Pascal, Jr., *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1358–1361.
- [200] J. M. Blatchly, N. H. Hartshorne, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, *62*, 512–518.
- [201] Kleine (mehrere Mikrometer dicke) verwundene Kristalle von Resorcin wurden über einer siedenden Resorcinlösung in Benzol in Gegenwart von L- oder D-Weinsäure gezüchtet.
- [202] Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 711–716.
- [203] H. Imai, Y. Oaki, A. Kotachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1834–1851.
- [204] Y. Oaki, H. Imai, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* **2005**, *30*, 353–356.
- [205] Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9271–9275.
- [206] R. G. Treuting, *Acta Metall.* **1957**, *5*, 173–175.
- [207] E. F. Riebling, W. W. Webb, *Science* **1957**, *126*, 309.
- [208] W. W. Webb, R. D. Dragsdorf, W. D. Forgeng, *Phys. Rev.* **1957**, *108*, 498–499.
- [209] W. W. Webb, W. D. Forgeng, *J. Appl. Phys.* **1957**, *28*, 1449–1454.
- [210] R. D. Dragsdorf, W. W. Webb, *J. Appl. Phys.* **1958**, *29*, 817–819.
- [211] S. Mardix, A. R. Lang, G. Kowalski, A. P. W. Makepeace, *Philos. Mag. A* **1987**, *56*, 251–261.
- [212] D. D. Double, P. Truelove, A. Hellawell, *J. Cryst. Growth* **1968**, *2*, 191–198.
- [213] T. Attallah, J. E. Gruzleski, *J. Cryst. Growth* **1976**, *34*, 164–172.
- [214] D. P. Mourer, J. D. Verhoeven, *J. Cryst. Growth* **1977**, *37*, 197–203.
- [215] S. Motojima, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2008**, *116*, 921–927.
- [216] S. Motojima, Y. Takahashi, K. Sugiyama, *J. Cryst. Growth* **1976**, *33*, 116–124.
- [217] M. N. Maleev, *Properties and Genesis of Natural Thread-like Crystals and Aggregates*, Nauka, Moskau, **1971** (in Russisch).
- [218] E. M. Spiridonov, T. T. Abramova, L. L. Panas'yan, V. N. Sokolov, M. S. Chernov, O. I. Gusarova, V. M. Ladygin, *Dokl. Earth Sci.* **2008**, *421A*, 1000–1003.
- [219] Yu. O. Punin, A. G. Shtukenberg, *Autodeformation Defects in Crystals*, St. Petersburg Univ. Press, St. Petersburg, **2008** (in Russisch).
- [220] M. Žorž, *Geologija* **1993**, *36*, 211–222.
- [221] C. Frondel, *Amer. Mus. Novit.* **1936**, *N829*, 1–5.

- [222] M. A. Kuz'mina, Yu. O. Punin, I. E. Kamentsev, *Zap. Vses. Mineral. O-va* **1987**, 116, N4, 445–453 (in Russisch).
- [223] G. G. Laemmlein, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1936**, 4, N6, 269–272 (in Russisch).
- [224] G. G. Laemmlein, *Izv. Akad. Nauk SSSR* **1937**, 5, 937–964 (in Russisch).
- [225] P. P. Yukhtanov, *Twisted Crystals of Quartz*, Komi Nauch. Center. Akad Nauk SSSR Press, Syktyvkar **1989** (in Russisch).
- [226] R. Brauns, *The Mineral Kingdom*, (Hrsg.: L. J. Spencer), Lipincott, Philadelphia, **1912**.
- [227] G. Tschermak, *Akad. Wiss. Wien* **1894**, 61, 365–400.
- [228] A. G. Shtukenberg, Yu. O. Punin, E. N. Kotelnikova, *Zap. Vseross. Mineral. O-va* **1993**, 122, N5, 53–63 (in Russisch).
- [229] Yu. O. Punin, E. N. Kotelnikova, Yu. E. Makagonova, P. B. Sokolov, *Zap. Vseross. Mineral. O-va* **1997**, 126, N2, 23–36 (in Russisch).
- [230] P. B. Sokolov, Yu. O. Punin, E. N. Kotelnikova, Yu. L. Krezer, N. N. Predtechenskii, *Mineral. Zh.* **1987**, 9, N1, 55–63 (in Russisch).
- [231] S. A. Borodin, *Zap. Vses. Mineral. O-va* **1961**, 90, 578–586 (in Russisch).
- [232] J. M. Dymkov, V. A. Slyotov, V. N. Filippov, *New data on minerals*, Bd. 39 (Hrsg.: M. I. Novgorodova), Ocean Pictures, Moskau, **2004**, S. 113–118.
- [233] H. A. Miers, *Mineralogy: An Introduction to the Scientific Study of Minerals*, MacMillan, London, **1902**.
- [234] B. M. Radke, R. L. Mathis, *J. Sediment. Petrol.* **1980**, 50, 1149–1168.
- [235] J. M. Gregg, *J. Sediment. Petrol.* **1983**, 53, 1025–1033.
- [236] A. Searl, *Mineral. Mag.* **1989**, 53, 547–555.
- [237] M. S. Pichugin, Yu. A. Kharitonov, N. V. Belov, *Zap. Vses. Mineral. O-va* **1969**, 98, 55–58 (in Russisch).
- [238] D. J. Barber, R. J. Reeder, D. J. Smith, *Contrib. Mineral. Petrol.* **1985**, 91, 82–92.
- [239] V. B. Tatarsky, *Zap. Vses. Mineral. O-va* **1935**, 64, N1, 207–214 (in Russisch).
- [240] G. Yu. Boyarko, *Mineral. Zh.* **1983**, 5, 57–63 (in Russisch).
- [241] Die Sammlung der Abteilung für Kristallographie, St. Petersburg State University, Russland, enthält eine Probe mit Mo lybdänit-Rollen (bis zu 2 mm Durchmesser und 5 mm Länge) aus dem Uralgebirge.
- [242] A. C. Hawkins, *Am. Mineral.* **1933**, 18, 274–275.
- [243] V. G. Feklichev, *Microcristallomorphological Analysis*, Moskau, Nauka, **1966** (in Russisch).
- [244] C. Rinaudo, M. Franchini-Angela, R. Boistelle, *J. Cryst. Growth* **1988**, 89, 257–266.
- [245] C. Rinaudo, M. Franchini-Angela, R. Boistelle, *Mineral. Mag.* **1989**, 53, 479–482.
- [246] Yu. O. Punin, O. I. Artamonova, *Zap. Vseross. Mineral. O-va* **2000**, 129, 90–94 (in Russisch).
- [247] Yu. O. Punin, O. I. Artamonova, *Crystallogr. Rep.* **2001**, 46, 138–143.
- [248] J. Suda, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1995**, 64, 348–351.
- [249] J. Suda, T. Nakayama, A. Nakahara, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, 65, 771–777.
- [250] J. Suda, M. Matsushita, K. Izumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, 69, 124–129.
- [251] J. Suda, T. Nakayama, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1998**, 67, 2981–2983.
- [252] J. Suda, M. Matsushita, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2004**, 73, 300–302.
- [253] Y. O. Punin, O. M. Boldyreva, *Physics of Crystallization*, Kalinin Univ. Press, Kalinin, **1980**, S. 46–55 (in Russisch).
- [254] M. A. Kuz'mina, S. V. Moshkin, Y. O. Punin, *Physics of Crystallization*, Tver University Press, Tver, **1991**, S. 24–35 (in Russisch).
- [255] Oxalsäure-Dihydrat-Einkristalle wurden bei Raumtemperatur aus Essigsäure und Aceton gezüchtet. Die Konzentration des Lösungsmittels in den gezüchteten Kristallen wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.
- [256] M. Źorž, *Mineralien Welt* **2009**, 20, 30–46.
- [257] Z. Chen, C. Majidi, D. J. Srolovitz, M. Haataja, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98, 011906.
- [258] R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566–569.
- [259] C. Y. Li, S. Z. D. Cheng, J. J. Ge, F. Bai, J. Z. Zhang, I. K. Mann, F. W. Harris, L.-C. Chien, D. Yan, T. He, B. Lotz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 4558–4561.
- [260] D. Patel, D. C. Bassett, *Polymer* **2002**, 43, 3795–3802.
- [261] Y. Duan, Y. Jiang, S. Jiang, L. Li, S. Yan, J. M. Schultz, *Macromolecules* **2004**, 37, 9283–9286.
- [262] J. Xu, B.-H. Guo, G.-Q. Chen, Z.-M. Zhang, *J. Polym. Sci. Part B* **2003**, 41, 2128–2134.
- [263] K. Iwamoto, S.-I. Mitomo, M. Seno, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 102, 477–482.
- [264] J. F. J. Dippy, *J. Phys. Chem.* **1932**, 36, 2354–2361.
- [265] E. S. Hedges, *Liesegang Rings and Other Periodic Structures*, Chapman & Hall, London, **1932**.
- [266] H. D. Keith, F. J. Padden, *J. Polym. Sci.* **1959**, 39, 101–122.
- [267] H.-M. Ye, J. Xu, B.-H. Guo, T. Iwata, *Macromolecules* **2009**, 42, 694–701.
- [268] R. Oldenbourg, G. Mei, *J. Microsc.* **1995**, 180, 140–147.
- [269] E. Gunn, R. Sours, J. B. Benedict, W. Kaminsky, B. Kahr, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14234–14235.
- [270] F. N. Bernauer, *Neues Jahrb. Mineral. Geol. Palaeontol. Abh. Abt.* **1927**, 55, 92–143.
- [271] J. J. Point, *Polymer* **2006**, 47, 3186–3196.
- [272] L. B. Morgan, *J. Appl. Chem.* **1954**, 4, 160–172.
- [273] L. B. Morgan, *Polymer* **1968**, 9, 375–397.
- [274] D. C. Bassett, *J. Macromol. Sci. B* **2003**, 42, 227–256.
- [275] A. W. Thornton, P. Predecki, *J. Appl. Phys.* **1970**, 41, 4266–4273.
- [276] J. Xu, B.-H. Guo, Z.-M. Zhang, J.-J. Zhou, Y. Jiang, S. Yan, L. Li, Q. Wu, G.-Q. Chen, J. M. Schultz, *Macromolecules* **2004**, 37, 4118–4123.
- [277] C. Y. Li, S. Z. D. Cheng, J. J. Ge, F. Bai, J. Z. Zhang, I. K. Mann, L.-C. Chien, F. W. Harris, B. Lotz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 72–79.
- [278] T. Sugawara, Y. Suwa, K. Ohkawa, H. Yamamoto, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 847–851.
- [279] S. Hayashi, K. Ohkawa, Y. Suwa, T. Sugawara, T. Asami, H. Yamamoto, *Macromol. Biosci.* **2008**, 8, 46–59.
- [280] F. Glaab, M. Kellermeier, W. Kunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1024–1028.
- [281] S. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theory of Elasticity*, McGraw Hill, Singapur, **1982**.
- [282] L. Lin, A. S. Argon, *J. Mater. Sci.* **1994**, 29, 294–323.
- [283] J. P. Poirier, *Creep of Crystals: High Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1985**.
- [284] L. A. Shuvalov, *Modern Crystallography IV, Physical Properties of Crystals*, Springer, Berlin, **1988**.
- [285] R. W. K. Honeycombe, *The Plastic Deformation of Metals*, 2. Aufl., Edward Arnold, London, **1984**.
- [286] H. J. Frost, M. F. Ashby, *Deformation-Mechanism Maps: The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics*, Pergamon, Oxford, **1982**.
- [287] V. L. Indenbom, V. B. Osvenskii, *Growth of Crystals*, Bd. 13 (Hrsg.: E. I. Givargizov), Consultants Bureau, New York, **1980**, S. 279.
- [288] I. E. Bolotov, V. Yu. Kolosov, A. V. Kozhyn, *Phys. Status Solidi A* **1982**, 72, 645–654.
- [289] V. I. Vladimirov, A. E. Romanov, *Disclinations in Crystals*, Nauka, Leningrad, **1986** (in Russisch).

- [290] A. E. Romanov, V. I. Vladimirov, *Dislocations in Crystals*, Bd. 9, Elsevier, Amsterdam, **1992**, S. 191–402.
- [291] C. A. Pampillo, L. A. Davis, *J. Appl. Phys.* **1972**, *43*, 4277–4285.
- [292] *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, XVII* (Hrsg.: W. Martienssen, H. Warlimont), Springer, **2005**, S. 477–522.
- [293] Z. Wang, Y. Li, J. Yang, Q. Gou, Y. Wu, X. Wu, P. Liu, Q. Gu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4441–4444.
- [294] C. Kübel, L. González-Ronda, L. F. Drummy, D. C. Martin, *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 816–829.
- [295] L. González-Ronda, D. C. Martin, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1524–1526.
- [296] S. S. Sheiko, M. Gerle, K. Fischer, M. Schmidt, M. Möller, *Langmuir* **1997**, *13*, 5368–5372.
- [297] L. Ziserman, A. Mor, D. Harries, D. Danino, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106*, 238105.
- [298] J. Comer, P. Ortoleva, *Am. Mineral.* **2007**, *92*, 1952–1957.
- [299] M. P. Shaskol'skaya, P. P. Pashkov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1961**, *6*, 381–383.
- [300] N. M. Beljaev, *Strength of Materials*, Nauka, Moskau, **1965** (in Russisch).
- [301] J. M. Schultz, D. R. Kinloch, *Polymer* **1969**, *10*, 271–278.
- [302] H. D. Keith, W. Y. Chen, *Polymer* **2002**, *43*, 6263–6272.
- [303] D. C. Bassett, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1994**, *348*, 29–43.
- [304] J. D. Eshelby, *J. Appl. Phys.* **1953**, *24*, 176–179.
- [305] J. D. Eshelby, *Philos. Mag.* **1958**, *3*, 440–447.
- [306] D. R. Veblen, J. E. Post, *Am. Mineral.* **1983**, *68*, 790–803.
- [307] R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 457–464.
- [308] Y. Oaki, H. Imai, *Langmuir* **2005**, *21*, 863–869.
- [309] S. Ibe, R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 7444–7449.
- [310] R. Ise, Y. Oaki, H. Imai, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4397–4402.
- [311] O. G. Kozlova, N. V. Belov, *Sov. Phys. Dokl.* **1981**, *26*, 805.
- [312] X. Hu, P. R. Buseck, G. Luo, *Am. Mineral.* **1998**, *83*, 542–545.
- [313] J. M. Schultz, *Polymer* **2003**, *44*, 433–441.
- [314] M. Raimo, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 998–1003.
- [315] V. S. Yoffe, *Usp. Khim.* **1944**, *13*, 144–161.
- [316] J.-S. Wang, X.-Q. Feng, G.-F. Wang, S.-W. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92*, 191901.
- [317] M. Hüttner, P. J. in't Veld, G. C. Rutledge, *Polymer* **2006**, *47*, 5494–5504.
- [318] H. D. Keith, F. J. Padden, Jr., B. Lotz, J. C. Wittmann, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2230–2238.
- [319] T. Iwata, Y. Doi, *Macromolecules* **2000**, *33*, 5559–5565.
- [320] Y. Kikkawa, H. Abe, T. Iwata, Y. Inoue, Y. Doi, *Biomacromolecules* **2002**, *3*, 350–356.
- [321] Yu. O. Punin in *Growth of Crystals*, Bd. 14, Consultants Bureau, New York, **1983**, S. 121–131.
- [322] Yu. O. Punin, *J. Struct. Chem.* **1994**, *35*, 616–624.
- [323] P. Ball, *The Self-Made Tapestry, Patterns Formation in Nature*, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, **2001**.
- [324] C. J. Lee, T. J. Lee, J. Park, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *340*, 413–418.
- [325] S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori, K. Goto, *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *54*, 1001–1003.
- [326] H.-F. Zhang, C.-M. Wang, E. C. Buck, L.-S. Wang, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 577–580.
- [327] D. N. McIlroy, D. Zhang, Y. Kranov, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1540–1542.
- [328] S.-H. Yu, H. Cölfen, K. Tauer, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 51–55.
- [329] S.-H. Yu, M. Antonietti, H. Cölfen, J. Hartmann, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 379–382.
- [330] H. Cölfen, L. Qi, Y. Mastal, L. Börger, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 191–196.
- [331] H. Cölfen, S. Mann, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2452–2468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2350–2365.
- [332] J. D. Hopwood, S. Mann, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1819–1828.
- [333] M. Li, S. Mann, *Langmuir* **2000**, *16*, 7088–7094.
- [334] O. Giraldo, S. L. Brock, M. Marquez, S. L. Suib, H. Hillhouse, M. Tsapatsis, *Nature* **2000**, *405*, 38.
- [335] O. Giraldo, M. Marquez, S. L. Brock, S. L. Suib, H. Hillhouse, M. Tsapatsis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12158–12163.
- [336] L. A. Gower, D. A. Tirrell, *J. Cryst. Growth* **1998**, *191*, 153–160.
- [337] J. M. García-Ruiz, *J. Cryst. Growth* **1985**, *73*, 251–262.
- [338] T. Terada, S. Yamabi, H. Imai, *J. Cryst. Growth* **2003**, *253*, 435–444.
- [339] J. M. García-Ruiz, J. L. Amorós, *J. Cryst. Growth* **1981**, *55*, 379–383.
- [340] E. Bittarello, D. Aquilano, *Eur. J. Mineral.* **2007**, *19*, 345–351.
- [341] J.-H. Zhu, S.-H. Yu, A.-W. Xu, H. Cölfen, *Chem. Commun.* **2009**, *1106*–1108.
- [342] E. Bittarello, F. R. Massaro, D. Aquilano, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 402–412.
- [343] J. M. García-Ruiz, E. Melero-García, S. T. Hyde, *Science* **2009**, *323*, 362–365.
- [344] J. M. García-Ruiz, *Origins Life Evol. Biospheres* **1994**, *24*, 451–467.
- [345] M. Kellermeier, E. Melero-García, F. Glaab, J. Eiblmeier, L. Kienle, R. Rachel, W. Kunz, J. M. Garcia-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2272–2282.
- [346] N. Sánchez-Puig, E. Guerra-Flores, F. López-Sánchez, P. A. Juarez-Espinoza, R. Ruiz-Arellano, R. González-Muñoz, R. Arreguín-Espinosa, A. Moreno, *J. Mater. Sci.* **2012**, *47*, 2943–2950.
- [347] J. M. García-Ruiz, S. T. Hyde, A. M. Carnerup, A. G. Christy, M. J. Van Kranendonk, N. J. Welham, *Science* **2003**, *302*, 1194–1197.
- [348] L. Addadi, S. Raz, S. Weiner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 959–970.
- [349] Q. S. Huo, D. Y. Zhao, J. L. Feng, K. Weston, S. K. Buratto, G. D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 974–978.
- [350] H. Yang, G. A. Ozin, C. T. Kresge, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 883–887.
- [351] S. M. Yang, I. Sokolov, N. Coombs, C. T. Kresge, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1427–1431.
- [352] W.-J. Kim, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1191–1195.
- [353] J. H. Jung, H. Kobayashi, M. Masuda, T. Shimizu, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8785–8789.
- [354] S. Yang, X. Chen, S. Motojima, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3567–3569.
- [355] A. M. Seddon, H. M. Patel, S. L. Burkett, S. Mann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3114–3117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2988–2991.
- [356] Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, *Chem. Commun.* **2005**, 4462–4464.
- [357] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [358] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature* **1992**, *358*, 220–222.
- [359] S. Amelineckx, D. Bernaerts, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, *Science* **1995**, *267*, 1334–1338.
- [360] L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner, *Science* **2003**, *299*, 1361.
- [361] O. Zhou, R. M. Fleming, D. W. Murphy, C. H. Chen, R. C. Haddon, A. P. Ramirez, S. H. Glarum, *Science* **1994**, *263*, 1744–1747.
- [362] N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Nature* **1995**, *377*, 135–138.
- [363] C.-H. Kiang, W. A. Goddard III, R. Beyers, S. D. Bethune, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 3749–3752.
- [364] M.-F. Yu, T. Kowalewski, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 87–90.
- [365] M.-F. Yu, M. J. Dyer, J. Chen, D. Qian, W. K. Liu, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 241403.

- [366] S. Amelinckx, X. B. Zhang, D. Bernaerts, X. F. Zhang, V. Ivanov, J. B. Nagy, *Science* **1994**, *265*, 635–639.
- [367] R. Tenne, C. N. R. Rao, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2004**, *362*, 2099–2125.
- [368] A. L. Ivanovskii, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 175–194.
- [369] C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton Trans.* **2003**, 1–24.
- [370] M. Remškar, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1497–1504.
- [371] M. Remškar, *Molecular- and Nano-Tubes* (Hrsg.: O. Hayden, K. Nielsch), Springer, New York, **2011**, S. 391–412.
- [372] K. Yada, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1971**, *27*, 659–664.
- [373] S. V. Krivovichev, *Minerals as Advanced Materials I* (Hrsg.: S. V. Krivovichev), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 179–191.
- [374] V. Yu. Kolosov, C. L. Schwamm, R. V. Gainutdinov, A. L. Tolstikhina, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *100*, 082037.
- [375] V. Yu. Kolosov, K. L. Shvamm, R. V. Gainutdinov, A. L. Tolstikhina, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **2007**, *71*, 1442–1446.
- [376] V. Yu. Kolosov, A. R. Thölén, *Acta Mater.* **2000**, *48*, 1829–1840.
- [377] A. G. Bagmut, V. A. Zhuchkov, V. Yu. Kolosov, V. M. Kosevich, D. V. Melnichenko, *Crystallogr. Rep.* **2006**, *51*, S150–S157.
- [378] A. G. Bagmut, S. N. Grigorov, V. A. Zhuchkov, V. Yu. Kolosov, V. M. Kosevich, D. V. Mel'nicenko, *Russ. Phys. J.* **2007**, *50*, 1071–1078.
- [379] V. Yu. Kolosov, C. L. Schwamm, J. W. Steeds, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *100*, 082038.
- [380] V. Yu. Kolosov, L. M. Veretennikov, Yu. B. Starseva, C. L. Schwamm, *Semiconductors* **2005**, *39*, 955–959.
- [381] V. Yu. Kolosov, A. V. Kozhin, L. M. Veretennikov, C. L. Schwamm, *EMC 2008*, Bd. 2 (Hrsg.: S. Richter, A. Schwedt), Springer, Berlin, **2008**, S. 343–344.
- [382] V. Yu. Kolosov, *EMC 2008*, Bd. 2 (Hrsg.: S. Richter, A. Schwedt), Springer, Berlin, **2008**, S. 657–658.
- [383] M. Kléman, *Adv. Phys.* **1989**, *38*, 605–667.
- [384] M. J. Bowick, L. Giomi, *Adv. Phys.* **2009**, *58*, 449–563.
- [385] B. Kahr, J. M. McBride, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1–28; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1–26.
- [386] B. Kahr, R. W. Gurney, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 893–951.
- [387] W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London* **1913**, *89*, 248–277.
- [388] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London* **1913**, *89*, 277–291.
- [389] a) M. Kuhnert-Brandstätter, E. Junger, A. Kopfler, *Microchem. J.* **1965**, *9*, 105–133; b) M. Kuhnert-Brandstätter, P. Gasser, P. D. Lark, R. Linder, G. Kramer, *Microchem. J.* **1972**, *17*, 791–738.
- [390] W. L. Noorduin, A. Grinthal, L. Mahadevan, J. A. Aizenberg, *Science* **2013**, *340*, 832–837.