

Dreidimensionale Charakterisierung der Mikrostruktur des Dentins

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Anke Märten
aus Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Helmut Schubert

Gutachterin: Prof. Dr. Claudia Fleck

Gutachter: Prof. Dr. Peter Fratzl

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 08. Februar 2010

Berlin 2010

D83

Meiner lieben Familie gewidmet

Zusammenfassung

Dentin, der Hauptbestandteil des Zahnes der Säugetiere, ist ein hierarchisch aufgebauter Komposit. Wie andere knochenähnlichen Materialien besteht es aus einer organischen Kollagenfasermatrix, anorganischem Kalziumphosphat, welches als Hydroxylapatit vorliegt, und Wasser. Dentin ist – unterscheidend vom Knochen – nicht zum Umbau des Gewebes fähig. Außerdem sind Mineral-Grenzschichten sowie die Tubuli, kleine Kanäle, die das Dentin durchziehen, ausschließlich im Dentin zu finden. Obwohl Dentin seit mehr als 100 Jahren untersucht wird, werden die Veränderungen der submikroskopischen Struktur und Unterschiede in der Anordnung des mineralisierten Kollagennetzwerkes nicht gut verstanden. Dabei sind diese Kenntnisse für die Bewertung der Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften entscheidend, um sowohl die Langlebigkeit des Zahnes zu verstehen als auch neue Materialien biomimetisch zu entwickeln.

In der vorliegenden Arbeit wurden polarisationslichtmikroskopische, rasterelektronenmikroskopische und Raman-spektroskopische Analysen mit Röntgenstreumethoden und Mikro-Tomografie verknüpft, um die dreidimensionale Anordnung und Verteilung des mineralisierten Kollagen-Netzwerkes zu charakterisieren. Es wurden besonders umfangreiche zweidimensionale Abrasterungen des Dentins mittels Kleinwinkelröntgenstreumethode durchgeführt, die die Bestimmung der Größe und Ausrichtung Mineralteilchen sowie die Bestimmung deren Mineralvolumenanteil ermöglichten. Demzufolge zeigen spezifische Regionen Material- und Strukturgradienten im sub- und mikroskopischen Bereich. Insbesondere die Mineralteilchen, nur wenige Nanometer dick, sind unterschiedlich im Zahn angeordnet. Diese Regionen befinden sich im Dentin nahe den zervikalen Seiten des Zahnes, sowie unterhalb der Dentinhöcker diagonal in Längsrichtung des Zahnes. Es wird gezeigt, dass die Anordnung der mineralisierten Kollagenfasern von der Architektur des Zahnes, nicht aber von den anisotropen Strukturmerkmalen, den Tubuli, bedingt wird.

Diese lokalen Charakteristika und strukturellen Gradierungen der Mikrostruktur sind für die Anpassung an die dauerhafte mechanische Belastung und damit für die Langlebigkeit des Zahnes maßgeblich.

Schlagwörter:

Dentin, Biomineralisierung, Kalziumhydroxylapatit, Kleinwinkelröntgenstreuung

Abstract

Dentin, the main tissue of all mammalian teeth, is a hierarchically structured composite. As with other bone-like materials, it is composed of an organic collagen fiber matrix, an inorganic calcium-phosphate salt – hydroxyapatite – and water. Unlike bone however, dentin does not remodel and contains some distinct mineral interfaces as well as tubules that make it porous. Although dentin has been investigated for more than 100 years, small but important variations of the structure at the sub-micron length scale and specifically differing arrangement of the mineralized fiber networks are not well understood. Such information is critical to interpret the relation between structure and properties, which is needed to understand the long-lasting endurance of these organs, as well as for biomimetic development of new materials.

In the present work polarized light microscopy, scanning electron microscopy and Raman-spectroscopy were used in conjunction with X-ray scattering, diffraction and micro-tomography to better understand the three-dimensional arrangement and distribution of the mineral in and near the collagen-fiber mesh. Specifically, extensive mapping by scanning small-angle X-ray scattering (SAXS) allowed to determine the sizes and alignments of the mineral particles and corresponding mineral volume fractions. Thus, specific regions exhibit gradients of material and structure at the nanometer as well as the micrometer length scales. In particular, the nanometer sized particles are arranged differently in dentin on the sides of teeth – near the cervical regions where the crowns meet the roots, and also diagonally beneath the cusps. It is shown that the arrangement of the mineralized collagen mesh is related to the overall architecture of the tooth and not to the anisotropic tubular structural features.

The local characteristics and structural gradations of the microstructure are believed to be important for the adaptation of teeth to their long-lasting mechanical function.

Keywords:

dentin, biomineralization, calciumhydroxyapatite, small-angle X-ray scattering

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner dreijährigen Tätigkeit am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in der Abteilung Biomaterialien unter der Leitung von Herrn Prof. Peter Fratzl entstanden. Auf dem Weg zur Entstehung dieser Arbeit haben mich viele Menschen begleitet, denen ich hier danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Fratzl für die Bereitstellung des Themas und die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit. Außerdem möchte ich ihm für den Mut danken, mir eine Promotion trotz meines nicht geradlinigen Lebenslaufes zu ermöglichen.

Herrn Dr. Paul Zaslansky danke ich herzlich für die außerordentliche Zusammenarbeit und für seine unermüdliche Unterstützung und Geduld während dieser drei Jahre. Neben einer engen wissenschaftlichen Zusammenarbeit bedanke ich mich bei ihm für das sehr angenehme und vertraute Arbeitsklima, seine selbstlose Hilfe während der Messzeiten am Strahlrohr μ Spot und seine Unterstützung zur Überwindung der sprachlichen Barrieren.

Frau Prof. Claudia Fleck danke ich sehr, dass sie den Anstoß für meine Bewerbung an das MPIKG gab und mich in den vergangenen Jahren moralisch unterstützt hat. Ich danke ihr weiterhin für die wissenschaftliche Anleitung sowie für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Prof. Oskar Paris danke ich für die geduldige Einführung in die Kleinwinkelstreuung und für seine Zusammenarbeit zur Diskussion der Ergebnisse.

Ich danke Frau Dr. Barbara Aichmayer sowie besonders Herrn Dr. Chenghao Li und Herrn Dr. Stefan Siegel für die umfangreiche Betreuung während der Messzeiten am Strahlrohr μ Spot und die Unterstützung darüber hinaus.

Ich danke allen Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Biomaterialien, für ihre fachlichen Anregungen, Hinweise und Unterstützung. Vor allem danke ich Frau Anemarie Martins und Frau Ingrid Zenke für die freundliche Unterstützung im Präparationslabor und am SAXS-Laborgerät. Herrn Dr. Markus Rüggeberg danke ich für die Einführung in der Erstellung der Excel-Makros. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Admir Mašić für die Hilfe bei der Auswertung der Raman-Spektren sowie Herrn Christof Gilow für die freundliche Erläuterung und Bereitstellung seines Programms zur Konstruktion des reziproken Körpers.

Danksagung

Herrn Prof. Helmut Schubert danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein großer Dank gilt meiner Familie. Insbesondere mein Mann Ralph hat durch sein Verständnis und seine großartige Unterstützung meine Rückkehr aus der Selbständigkeit in meinen Wunschberuf und damit die Promotion möglich gemacht. Meinen Töchtern Mariana und Octavia danke ich für ihr unerschütterliches Vertrauen.

Abschließend danke ich allen, die mich in den letzten Jahren motiviert und unterstützt haben, auch wenn sie hier nicht namentlich genannt werden.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Abstract	ii
Danksagung	iii
Abkürzungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Stand des Wissens	3
2.1 Materialsystem Zahn	3
2.1.1 Morphologie des Zahns	3
2.1.2 Dentinogenese	6
2.1.3 Dentin: Aufbau und mechanische Eigenschaften	7
2.1.4 Karies	13
2.2 Messmethoden und deren Anwendungen im Studium des Dentins	14
2.2.1 Röntgenstreuung	14
2.2.1.1 Prinzipien der Klein- und Weitwinkelstreuung	15
2.2.1.2 Datenreduktion von 2D zu 1D	18
2.2.1.3 Anwendung von SAXS und WAXS an Dentin und den Materialien der Knochenfamilie	24
2.2.2 Mikro-Computertomografie	28
2.2.3 Polarisationslichtmikroskopie (PLM)	29
2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie	30
2.2.5 Raman-Spektroskopie	31
3 Experimentelles	32
3.1 Probenpräparation	32
3.1.1 Allgemeines	32
3.1.2 Schneiden, Schleifen, Polieren	33
3.2 Messtechnische Verfahren	36
3.2.1 Röntgenstreuverfahren	36
3.2.1.1 Messverfahren mit Synchrotronstrahlung	37
3.2.1.2 Messverfahren mit dem SAXS-Laborgerät	40
3.2.1.3 Numerische Auswertungsverfahren	42
3.2.2 Andere Messverfahren	50
3.2.2.1 Mikro-Computertomografie	50
3.2.2.2 Polarisationsmikroskopie (PLM)	51
3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie	52
3.2.2.4 Raman-Spektroskopie	52
3.3 Synthetische grafische Darstellung und Bildbearbeitung	55

3.3.1	Grafische Darstellung der Ergebnisse der Röntgenstreu- und Transmissionsdaten	55
3.3.2	Normierung von Polarisationsmikroskopie- und Vermessung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen	55
4	Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Die Verteilung des Mineralgehaltes Φ im Dentin	56
4.1.1	Linearer Absorptionskoeffizient μ des Dentins	57
4.1.2	Linearer Absorptionskoeffizient μ des Zahnschmelzes als Näherung für die mineralische Phase	61
4.1.3	Vergleich der ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten	62
4.1.4	Mineralvolumenanteil Φ	62
4.1.5	Verteilung der Tubuli und des Peritubulärdentins im zirkumpulpären Dentin	66
4.1.6	Bewertende Diskussion	69
4.2	Die Größenverteilung der Mineralpartikel im Dentin	71
4.2.1	T-Parameter	71
4.2.2	W-Parameter (Dicke der Mineralplättchen)	77
4.2.3	Bewertende Diskussion	79
4.3	Die Ausrichtungsverteilungen und Orientierungen des mineralisierten Kollagens im Dentin	83
4.3.1	Die zweidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralplättchen	83
4.3.2	Die zweidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralien entlang der kristallografischen c-Achse	91
4.3.3	Die dreidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralplättchen	96
4.3.4	Die submikroskopische Orientierungsverteilung des Kollagens	102
4.3.5	Die mikroskopische Orientierungsverteilung des mineralisierten Kollagens	107
4.3.6	Bewertende Diskussion	114
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	118
	Abbildungsverzeichnis	120
	Tabellenverzeichnis	126
	Anhang A – Excel-Makros	127
	Anhang B – Schulungen und Veröffentlichungen	138
	Eidesstattliche Erklärung	139
	Literaturverzeichnis	140

Abkürzungsverzeichnis

DEJ	Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht, engl.: <u>D</u> entino- <u>e</u> namel- <u>j</u> unction
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure, engl.: <u>e</u> thylene <u>d</u> iamine <u>t</u> etra <u>a</u> cetic <u>a</u> cid
Gl.	Gleichung
HAp	Hydroxylapatit
HVSEM	Hochvakuum-REM (engl.: <u>H</u> igh <u>v</u> acuum <u>S</u> EM)
ITD	<u>I</u> nter <u>t</u> ubulär <u>d</u> entin
LVSEM	Niedervakuum REM (engl.: <u>L</u> ow <u>v</u> acuum <u>S</u> EM)
Ma.-%	Massenprozent
MMA	<u>M</u> ethyl <u>m</u> eth <u>a</u> crylat
PLM	<u>P</u> olarisations <u>l</u> icht <u>m</u> ikroskopie
PTD	<u>P</u> eritubulär <u>d</u> entin
REM	<u>R</u> astere <u>l</u> ektronen <u>m</u> ikroskopie
ROI	Untersuchungsregion, engl.: <u>R</u> egion(s) <u>o</u> f <u>i</u> nterest
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung, engl.: <u>S</u> mall <u>a</u> nge <u>X</u> -ray <u>s</u> cattering
SEM	<u>S</u> canning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscopy
Vol.-%	Volumenprozent
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung, engl. <u>W</u> ide <u>a</u> nge <u>X</u> -ray <u>s</u> cattering

1 Einleitung

Dentin (Zahnbein) ist der formgebende, unter dem Zahnschmelz befindliche, Hauptbestandteil des menschlichen Zahnes. Obgleich es einer dauerhaften und zyklischen mechanischen Belastung unter zum Teil aggressiven Medien, wie Säuren und Bakterien, ausgesetzt ist, umfasst die Lebensdauer mehrere Jahrzehnte.

Dentin ist ein natürlicher Komposit, bestehend aus organischer Kollagenfasermatrix und eingebetteten anorganischen Hydroxylapatitpartikeln, die ein komplexes Netzwerk aus mineralisierten Faserbündeln bilden. Dies ist ein Merkmal aller Materialien der Knochenfamilie [1, 2]. Dennoch gibt es Besonderheiten wie die Mineral-Grenzschicht zum Zahnschmelz sowie die Tubuli – kleine, von Hydroxylapatit (HAp) umgebene Kanälchen – die ausschließlich im Dentin zu finden sind. Dentin erscheint als Material in verschiedenen Formen mit verschiedenen lokalen Zusammensetzungen. Es enthält strukturelle Gradierungen, die die Zähne vermutlich befähigen, den Bedingungen unter dauerhafter und zyklischer mechanischer Beanspruchung zu widerstehen. Insbesondere vom Knochen unterscheidet sich das Dentin dadurch, dass es, obwohl lebendig, nicht zum Umbau des Gewebes (Remodeling) und zur Selbstheilung fähig ist.

Untersuchungen an anderen Materialien der Knochenfamilie wie mineralisierten Sehnen, Knorpel und Knochen haben gezeigt, dass Variationen auf den hierarchischen Ebenen des Kompositmaterials wie des Verhältnisses der Bestandteile, der Anordnung der mineralisierten Kollagenfasern und der Größe der Mineralpartikel Eigenschaften verändern, die das Material für die verschiedenen Anforderungen anpassen. Obwohl Dentin seit mehr als einem Jahrhundert wissenschaftlich untersucht wird, sind Details über diese Mikrostruktur wenig bekannt, so dass die Beziehung zwischen Eigenschaften und Struktur und somit das Material Dentin nur wenig verstanden wird. Darüber hinaus kann uns die Kenntnis von der Beziehung zwischen Eigenschaften und der Mikrostruktur helfen, wie z. B. künstliche Kompositmaterialien zu optimieren sind. Weiterhin führt die Kenntnis der Mikrostruktur zu einem besseren Verständnis der biologischen Vorgänge, die zu ihr führen.

Die vorliegende Arbeit soll das Verständnis für Dentin erweitern, indem die Ordnung und Verteilung des mineralisierten Kollagen-Netzwerkes hinsichtlich der Struktur und des Strukturgradienten in Abhängigkeit von der Lage im Zahn untersucht wurden.

Mit der Einrichtung der Strahlrohreinheit μ Spot (ID 02) am Elektronenspeicherring der Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (BESSY II) [3] wurden die technischen Voraussetzungen zur hochauflösenden Untersuchung der Mikrostruktur des Dentins geschaffen.

Die Charakterisierung erfolgte hauptsächlich unter Verwendung von Röntgenbeugung. Es wurden Kleinwinkelstreuuntersuchungen an Dentinschnitten durchgeführt. Kleinwinkelstreuung ist eine Untersuchungsmethode, die es erlaubt, Strukturen in der Größe von Nanometern in Bezug zu mikro- und makroskopischen Probenabmessungen zu untersuchen. Sie gibt Aufschluss sowohl über die Form und Größe als auch über die Orientierung und den Ausrichtungsgrad des streuenden Objektes – im vorliegenden Dentin über die mineralischen Partikel. Ergänzt wurden diese Untersuchungen mit Analysen der Kollagenorientierung, die mittels Polarisationslichtmikroskopie und Raman-Spektroskopie durchgeführt wurden. Weiterhin wurde eine Bewertung des Peritubulärdentins anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen vorgenommen.

Die Arbeit konzentrierte sich auf die Untersuchung menschlichen Kronendentins.

Einen Überblick über das Material Dentin und dessen Belege in der Literatur werden im Kapitel 2 gegeben. Aufgrund des experimentellen Charakters dieser Arbeit werden dort auch umfangreich die Untersuchungsmethode der Kleinwinkelstreuung einschließlich der Methodik der Datenanalyse sowie deren Anwendung für die Biomaterialien und Dentin erläutert.

Die Ergebnisse, insbesondere seien hier die Verteilungen des Mineralgehalts sowie die Größen- und Orientierungsverteilungen der Mineralpartikel im Dentin genannt, werden im Kapitel 4 dokumentiert und diskutiert. Abschließend werden diese Ergebnisse für die Erweiterung des Wissens über Dentin in Kapitel 5 zusammengefasst.

2 Stand des Wissens

2.1 Materialsystem Zahn

2.1.1 Morphologie des Zahns

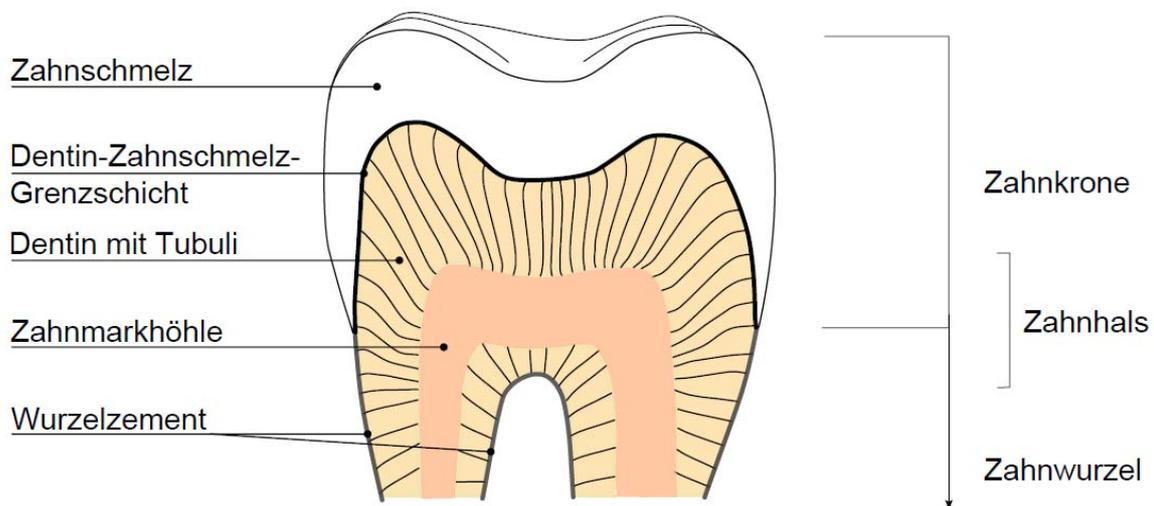
Zähne besitzen eine vielfältige Morphologie. Es werden im menschlichen Gebiss entsprechend ihrer Funktion im Ober- oder Unterkiefer (maxillär bzw. mandibulär) jeweils Schneidezähne (Incisivi), Eckzähne (Canini), Vormahlzähne (Prämolare) sowie die Mahlzähne (Molare) unterschieden. Die Zahnart kann aufgrund spezifischer Merkmale der einzelnen Zähne beschrieben werden. Allerdings kann ihr Erscheinungsbild individuell stark variieren.

Die Beschreibungen der Zahnseiten und -richtungen erfolgen in Abhängigkeit der Lage im Mund in Bezug auf Richtungen zu äußeren Körpermerkmalen (s. Tabelle 2.1)

Krone:	Der Teil des Zahnes, der außerhalb des Zahnfleisches im Mund sichtbar ist.
Wurzel:	Der Teil des Zahnes, der unterhalb der Krone liegt. Dieser Teil ist gewöhnlich nicht im Mund sichtbar. Über die Wurzel wird der Zahn im Knochen verankert.
Zahnhal:	Nicht scharf durch Materialgrenzen definierter Bereich, der im Übergang zwischen der Krone und der Wurzel liegt.
apikal:	im Wurzelbereich, zur Wurzel hin
bukkal:	der Wange zugewandt
distal:	von der Kiefermitte abgewandt
koronal:	im Kronenbereich, zur Krone hin
lingual:	gegenteilige Fläche von bukkal im Unterkiefer, der Zunge zugewandt, gleichbedeutend mit oral
mesial:	zur Kiefermitte hin
okklusal:	zur Kaufläche hin gewandt
oral	zur Mundhöhle hin
palatinal:	ebenfalls gegenteilige Fläche von bukkal im Oberkiefer, dem Gaumen zugewandt, gleichbedeutend mit oral
zervikal:	zum Zahnhal gewandt

Tabelle 2.1: Lage- und Richtungsbezeichnungen an Zähnen

Der Zahn ist ein komplexes Materialsystem aus Hart- und Weichgewebe und besteht aus dem Zahnschmelz, dem Dentin (auch Zahnbein genannt), dem Wurzelzement sowie der Zahnmarkhöhle (Pulpa) (Abb. 2-1). Der Zahn ist über den Zahnhalteapparat, das sogenannte Periodontium, im Kieferknochen verankert. Dentin ist das formgebende Hauptmaterial, welches koronal vom Zahnschmelz und apikal vom Wurzelzement äußerlich eingeschlossen wird. Der Zahnschmelz besteht zu 95 Massenprozent (Ma.-%) (86 Volumenprozent (Vol.-%)) aus Mineralphase, einem Kalziumhydroxylapatit, 1 Ma.-% (2 Vol.-%) organischer Phase und 4 Ma.-% (12 Vol.-%) Wasser. Wurzelzement gehört aufgrund der Zusammensetzung aus ca. 61 Ma.-% (33 Vol.-%) mineralischem Anteil und 27 Ma.-% (31 Vol.-%) organischem Material, wovon ca. 90 % Kollagene sind, und 12 Ma.-% (36 Vol.-%) Wasser zu den knochenartigen Materialien [1, 4]. Die mineralische Phase ist ebenfalls Hydroxylapatit.



**Abb. 2-1: Schematische Darstellung eines Längsschnitts eines Zahnes, nicht maßstabsge-
recht; Im oberen Bereich (Zahnkrone) wird das Dentin vom Zahnschmelz überdeckt. Beide
Materialien bilden eine gemeinsame Grenzschicht. Im Bereich der Zahnwurzel (hier nicht voll-
ständig dargestellt) wird das Dentin äußerlich vom Wurzelzement überzogen. Die
Zahnmarkhöhle befindet sich innerhalb des Zahnes und wird vom Dentin eingeschlossen.
Der jeweilige s-förmige bzw. geradlinige Verlauf der Dentinkanälchen (Tubuli) im Kronen-
bzw. im Wurzelzement ist hier durch feine Linien schematisch dargestellt.**

Das von Zahnschmelz und Wurzelzement eingeschlossene Dentin besteht meist aus 65 Ma.-% (45 Vol.-%) anorganischer Phase, 22 Ma.-% (33 Vol.-%) organischer Phase sowie 13 Ma.-% Wasser (22 Vol.-%) [5] und gehört ebenfalls zu den Biomaterialien der Knochenfamilie [1]. Ein wichtiger Unterschied jedoch zum Knochen besteht darin, dass Dentin selbst keine Dentin bildenden Zellen enthält (s. 2.1.2). Deshalb ist eine Neubildung oder Regeneration von abgebautem Gewebe nicht möglich.

Das Dentin bildet mit dem Zahnschmelz und dem Wurzelzement Grenzschichten, an denen sich Eigenschaften ändern. Diese Grenzschichten werden Dentin-

Zahnschmelz-Grenzschicht (englisch: dentino-enamel-junction: DEJ) und Dentin-Zement-Grenzschicht genannt. Dentin selbst schließt die Zahnmarkhöhle mit den Nerven, Blut- und Lymphgefäßen und den verbliebenen Dentin bildenden Zellen (Odontoblasten) im Inneren des Zahnes ein.

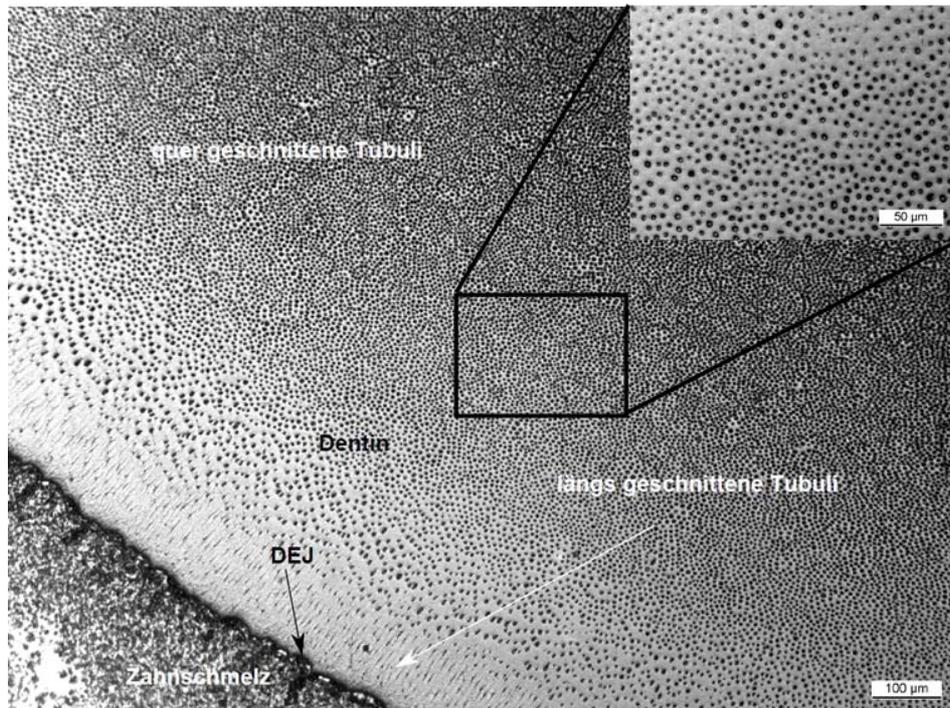


Abb. 2-2: Lichtmikroskopische Aufnahme (Reflexionsmodus) eines Querschliffs, okklusal; Am linken unteren Bildrand ist Zahnschmelz sichtbar. Einen Großteil des Bildes nimmt das Dentin ein. Der schwarze Pfeil markiert den bogenförmigen (girlandenförmigen) Verlauf der Grenze zwischen Zahnschmelz und Dentin. Im Dentinquerschnitt werden die Tubuli nahe der DEJ längs geschnitten (weißer Pfeil). Bei weiterer Entfernung von der DEJ werden die Tubuli quer in diesem Schnitt getroffen. Skaleneinheit: 100 µm; Das eingefügte Bild oben rechts zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der quer geschnittenen Tubuli im Dentinquerschnitt. Skaleneinheit 50 µm

Ein spezifischer struktureller Bestandteil des Dentins sind die Tubuli, kleine Kanälchen (ca. 1 bis 1,5 µm im Durchmesser) (s. Abb. 2-1, Abb. 2-2 und Abb. 2-3), die das Dentin von der äußeren Grenzschicht bis zur Zahnmarkhöhle durchziehen. Sie verlaufen in der Krone s-förmig sowie im Wurzelbereich recht geradlinig. Unterhalb der Zahnschmelz-Grenzschicht weisen sie feine Verästelungen auf, die sich nach wenigen Mikrometern in Richtung Pulpa zu stärkeren Tubuli vereinigen [4, 6] (s. Abb. 2-3).

In ihrem Verlauf in Richtung Pulpa erhöht sich die Anzahl der Kanälchen pro Rauminhalt sowie deren Durchmesser [7, 8]. Nach Abschluss der Zahnbildung enthalten die Tubuli zum Teil noch die Zellfortsätze sowie Wasser. Die Tubuli sind auch Drucksensoren des gesamten Zahnsystems, indem bei mechanischem Druck die Flüssigkeit in den Tubuli bewegt wird und Reize auf die in der Pulpa liegenden Nerven ausgelöst werden [5, 9]. Die Tubuli als Dentin durchziehende Kanälchen sind

außerdem für die Permeabilität des Dentins verantwortlich. Mineralienaustauschvorgänge können sowohl zum Zahnschmelz als auch vom Zahnschmelz weg durchgeführt werden [9]. Kritisch wird diese Eigenschaft bei Befall des Dentinegewebes durch Kariesbakterien. Stoffwechselprodukte der Bakterien, aber auch Bakterien selbst gelangen über die Tubuli in immer tiefere Zonen des Dentins [10] (s. 2.1.4).

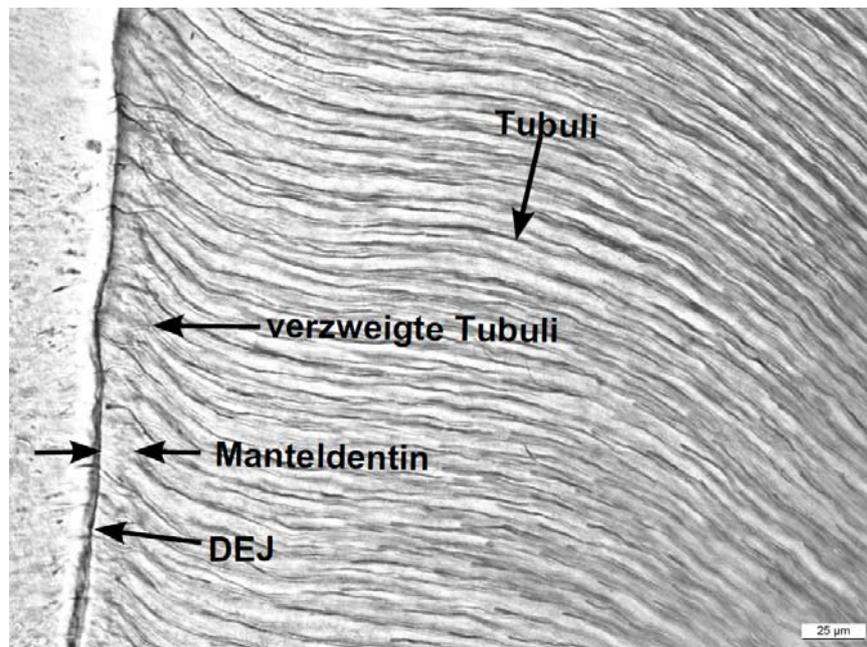


Abb. 2-3: Lichtmikroskopische Aufnahme (Transmissionsmodus) eines Kronendentinlängsschliffs, zervikal; Skalenbalken: 25 µm; Im linken Bildrand befindet sich der Zahnschmelz. Die DEJ ist als schwarze Linie links im Bild, von oben nach unten verlaufend zu sehen. Die Tubuli sind als geschwungene Linien im gesamten restlichen Bild sichtbar. Rechts von der DEJ schließt sich das Manteldentin (s. 2.1.3) an, in dessen Bereich die Tubuli verzweigt sind.

2.1.2 Dentinogenese

In diesem Kapitel werden einige Fakten der Dentinbildung, die zum Verständnis der vorliegenden Arbeit bedeutsam sind, kurz zusammengefasst, ohne im Detail auf die biologischen Vorgänge einzugehen.

Dentin bildende Zellen sind die Odontoblasten. Zahnschmelz wird von den Ameloblasten gebildet. Die Differenzierung beider Zelltypen erfolgt durch gegenseitige Beeinflussung an der zukünftigen DEJ. Die frühen Prä-Odontoblasten synthetisieren Kollagenfasern, welche dicker und auch senkrecht zur DEJ angeordnet sind (Manteldentin). Diese Zellen entwickeln sich weiter zu Odontoblasten, welche Kollagen ausscheiden, das aus schmalen Faserbündeln besteht [4]. Dieses Dentin wird Prädentin genannt und ist zunächst noch unmineralisiert. In der weiteren Dentinbildung laufen nun verschiedene Vorgänge parallel ab: Während der Zellkörper

der Odontoblasten weiter die organische Matrix des Dentins segregiert, bildet sich ein zytoplasmatischer Zellfortsatz aus, der schwanzartig in der Region des gebildeten Dentins verbleibt. Dabei werden die Zellkörper der Odontoblasten von der DEJ fortgeschoben. Der Raum, den die Odontoblasten bei diesem Prozess benötigen, sind die zukünftigen Tubuli. Die sich bis zum Erreichen der vollständigen Dentindicke verlängernden Odontoblastenfortsätze scheiden nun weitere nicht-kollagene Proteine sowie Kalzium- und Phosphat-Ionen ab, die das Prädentin mineralisieren [6]. Dabei befindet sich die Mineralisierungsfront zeitlich und örtlich hinter der Kollagenbildung, so dass an der Pulpa nach Abschluss der Dentinbildung ein innerer Rand an unmineralisiertem Dentin verbleibt. Das mineralisierte Dentin wird nun zirkumpulpäres oder intertubuläres Dentin genannt, welches in der Literatur noch histologisch in primäres (bis zur Wurzelbildung gebildetes Dentin) und sekundäres (nach dem Zahndurchbruch gebildetes) Dentin unterschieden wird. Nach dem Zahndurchbruch befinden sich die Odontoblasten in der Pulpa und bilden in einer geringen Rate sekundäres Dentin weiter. Bei Karies, überhöhtem Druck oder anderen physiologischen Reizen bilden odontoblastenähnliche Zellen (aus Odontoblasten entstanden) in der Pulpa sogenanntes Reiz- oder tertiäres Dentin. Sie können aber nicht am Ort des Reizes Dentin neu bilden. Dieses Dentinwachstum führt allmählich zum Verschluss der Pulpa im hohen Alter.

2.1.3 Dentin: Aufbau und mechanische Eigenschaften

Dentin ist kein homogenes Hartgewebe, sondern weist lokal unterschiedliche Phasenzusammensetzungen sowie strukturelle Besonderheiten auf. Die zahlreichen in der Literatur angegebenen spezifischen Bezeichnungen für Dentin, die histologisch und strukturell begründet sind, spiegeln die Vielfältigkeit des Materials Dentin wider. In Tabelle 2.2 werden die für diese Arbeit wichtigsten Dentinbezeichnungen zusammengefasst und kurz erläutert.

Dentinname	Kurzbeschreibung
Manteldentin	<ul style="list-style-type: none"> • unterhalb der DEJ wenige Mikrometer dick • in der Entwicklung des Zahnes das zuerst gebildete Dentin
Prädentin	<ul style="list-style-type: none"> • zeitlich nach dem Manteldentin gebildetes Dentin, welches noch unmineralisiert ist • nach abgeschlossener Zahnbildung ist es das zuletzt gebildete Dentin und an der Pulpa vorhanden
Intertubulärdentin (intertubuläres Dentin), ITD	<ul style="list-style-type: none"> • Dentin, welches von den Odontoblasten gebildet wird • liegt zwischen den Tubuli • mineralisiertes Prädentin
Peritubulärdentin (peritubuläres Dentin), PTD	<ul style="list-style-type: none"> • kollagenfreies, hoch mineralisiertes Material • umhüllt die Tubuli • wird nicht von den Odontoblasten-Zellkörpern, sondern von deren Fortsätzen durch Ausscheidung von Ionen und Proteinen nach der Mineralisierung des intertubulären Dentins gebildet
zirkumpulpäres Dentin	<ul style="list-style-type: none"> • allgemeine Bezeichnung für das kollagenhaltige Dentin, das die Pulpa umgibt • mineralisiertes Prädentin
Kronendentin	<ul style="list-style-type: none"> • Dentin, das sich in der Krone des Zahnes befindet (im Gegensatz zum Wurzeldentin) • gehört mit zum zirkumpulpären Dentin
Primärdentin	<ul style="list-style-type: none"> • allgemeiner Begriff für das kollagenhaltige Dentin, das <u>bis zum</u> Durchbruch des Zahnes in die Mundhöhle gebildet wird • gehört mit zum zirkumpulpären Dentin • umfasst Kronen- und Wurzeldentin
Sekundärdentin	<ul style="list-style-type: none"> • allgemeiner Begriff für das kollagenhaltige Dentin, das <u>nach</u> Durchbruch des Zahnes lebenslang gebildet wird • gehört mit zum zirkumpulpären Dentin • Bildungsrate ist wesentlich langsamer als des Primärdentins • bewirkt die allmähliche Verkleinerung der Pulpa

Tabelle 2.2: Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigsten Dentinnamen und deren Bedeutung

Auf molekularer Ebene besteht Dentin in der chemischen Zusammensetzung aus anorganischen und organischen Bestandteilen sowie Wasser.

Die organische Phase setzt sich aus ca. 90 Ma.-% Kollagen des Typs I sowie weiteren geringen Mengen anderer Kollagene und nicht-kollagener Proteine

zusammen [4, 5]. Kollagen Typ I ist der Hauptbestandteil der extrazellulären Matrix und durch seinen hierarchischen faserartigen Aufbau charakterisiert. Aus dreifach-helikalen Molekülen, bestehend aus Polypeptidketten mit einem Durchmesser von ungefähr 1,5 nm und einer Länge von ca. 300 nm, werden Mikrofibrillen gebildet, die sich in der Länge parallel, charakteristisch zweidimensional versetzt anordnen. Dabei entstehen Zwischenraum- und Überlappungszonen. Durch Anlagerung der Mikrofibrillen zueinander im dreidimensionalen Raum werden Fibrillen von ca. 80 bis 100 nm Durchmesser gebildet [1]. Die Zwischenräume erweitern sich zu Kanälen quer zur Längsrichtung der Kollagenfibrillen. Das Kollagen ist über den Querschnitt der Fibrille radial gepackt [11, 12] und bildet eine quasi-hexagonale Struktur. Die axiale Periodizität der Zwischenraum- und Überlappungszone (D-spacing) beträgt ca. 67 nm. Diese Wiederholungen sind nicht konstant, sondern unterliegen verschiedenen dynamischen Veränderungen [13].

Die mineralische Phase besteht aus Kalziumphosphat, welches nicht-stöchiometrisch als karbonisiertes Kalziumhydroxylapatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$) vorliegt [14], in dem das Phosphat teilweise durch Karbonat substituiert wurde. Es sind aber noch vielfältige andere Substitutionen möglich, häufig Mg^{2+} , HPO_4^{2-} sowie F^- und Na^+ [15, 16]. Das Mineral ist kristallografisch hexagonal geordnet. Die Mineralkristalle weisen Plättchenform auf, deren Länge sich in Richtung der kristallografischen c-Achse erstreckt [1, 17, 18].

Alle drei Phasen (organisch, anorganisch und Wasser) sind im Dentin – wie in den anderen knochenähnlichen Materialien – als Verbundmaterial vereinigt. Die Kollagenfasern bilden im intertubulären Dentin, welches sich zwischen den Tubuli befindet, ein komplexes Netzwerk. Die Anordnung der Kollagenfasern im Dentin ist allerdings nicht vollständig geklärt. Es wurde beobachtet, dass die Kollagenfasern radial um die Tubuli und senkrecht zu deren Längsachse [1, 19-21] in Ebenen liegen, die ungefähr parallel zu der Pulpa-Dentin-Grenze verlaufen. Innerhalb dieser Ebenen sind die Kollagenfasern mit zufälliger Ausrichtung angeordnet [22, 23]. Einige wenige Autoren [24-26] aber beschreiben auch die Kollagenfasern geneigt oder parallel zur Längsachse der Tubuli liegend.

Die plättchenförmigen Mineralkristalle in der Größenordnung von 100 x 30 x 4 nm [17] befinden sich entweder innerhalb der Fibrillen (intrafibrillär) oder zwischen den Fibrillen (interfibrillär) [27]. Intrafibrilläre Mineralplättchen sind mit ihrer kristallografischen c-Achse in Richtung der Längsachse der Kollagenfasern ausgerichtet [17, 18, 28, 29]. Die Anordnung der interfibrillären Mineralplättchen ist weniger bekannt. Möglicherweise ist deren Anordnung zufällig in teilweisen dichten Cluster [30, 31]. Die Dicke der Mineralplättchen nimmt von der äußeren Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht (engl.: Dentino-Enamel-Junction: DEJ) in Richtung zur Pulpa ab und ist ein äquivalentes Maß für den Härtegrad und des Elastizitätsmoduls des Materi-

als [32]. Außerdem sind die Mineralplättchen im Kronendentin eher zufällig orientiert, wobei allerdings auch Bereiche mit höherem Grad der Orientierung gefunden wurden [32].

Das Dentin ist von außen an der DEJ bis nach innen zur Zahnmarkhöhle hinsichtlich der mechanischen und strukturellen Eigenschaften ein gradiertes Material [32, 33].

An der Grenze von Zahnschmelz und Dentin treffen zwei sehr unterschiedliche Materialien [19, 34] aufeinander. Insbesondere unterscheiden sich Zahnschmelz und Dentin in der Härte (Zahnschmelz: 3-5 GPa, Dentin: <1 GPa) und im Betrag der kritischen Energiefreisetzung („Zähigkeit“) (25 bzw. 700 J/m²) aufgrund der unterschiedlichen Mineralgehalte und des Kollagens im Dentin [34-37].

Die Grenze zwischen Zahnschmelz und Dentin erscheint als optisch schmale (im Querschnitt girlandenförmige) Grenzschicht (s. Abb. 2-2), mit ihren konvexen Bögen zum Dentin gerichtet. Obwohl die DEJ als scharfe Grenzschicht im Lichtmikroskop zu sehen ist, gibt es unterhalb der DEJ einen breiten Eigenschaftsübergang. Verschiedene Autoren geben deshalb die Dicke der Grenzschicht zwischen Zahnschmelz und Dentin in verschiedenen Größenordnungen von wenigen Mikrometern [38], einigen 10 µm [34, 37, 39] oder sogar bis zu 200-300 µm unterhalb der DEJ [35] an.

Unterhalb der optischen DEJ, nur wenige Mikrometer mächtig, befindet sich das Manteldentin (s. auch Abb. 2-3), welches weniger mineralisiert ist als das tiefe Dentin [4]. Einige Kollagenfasern im Manteldentin sind bis zu 200 nm dick und bilden Faserbündel von 1 bis 5 µm Stärke (von Korff'sche Fasern) [4, 40, 41]. Zum Teil liegen diese Fasern senkrecht zur DEJ und sind bis in den Zahnschmelz verankert [40, 42]. Es wird angenommen, dass diese Fasern die DEJ senkrecht zu deren Verlauf verstärken (Querverstrebung) und so die Aufspaltung (Delaminierung) der DEJ bei Rissausbreitung vom Zahnschmelz in Richtung Dentin verhindern [36, 40, 42].

Bis 200-300 µm unterhalb der DEJ setzt sich der geringere Mineralisierungsgrad wie im Manteldentin fort [35]. Allerdings sind die Faserbündel wie im weiteren Dentin schmaler als im Manteldentin, ca. 50 bis 100 nm dick [4, 5]. Hier, in der sogenannten „Softzone“, wird nicht nur die Rissausbreitung entlang der DEJ und die Rissausbreitung durch das Dentin mittels Verzweigung und Bildung von Rissbrücken (uncracked ligament bridging) verhindert [34, 36, 40], sondern auch durch höhere Elastizität der Übergang der Dehnungsenergie vom Zahnschmelz in das Dentin begünstigt [35, 43].

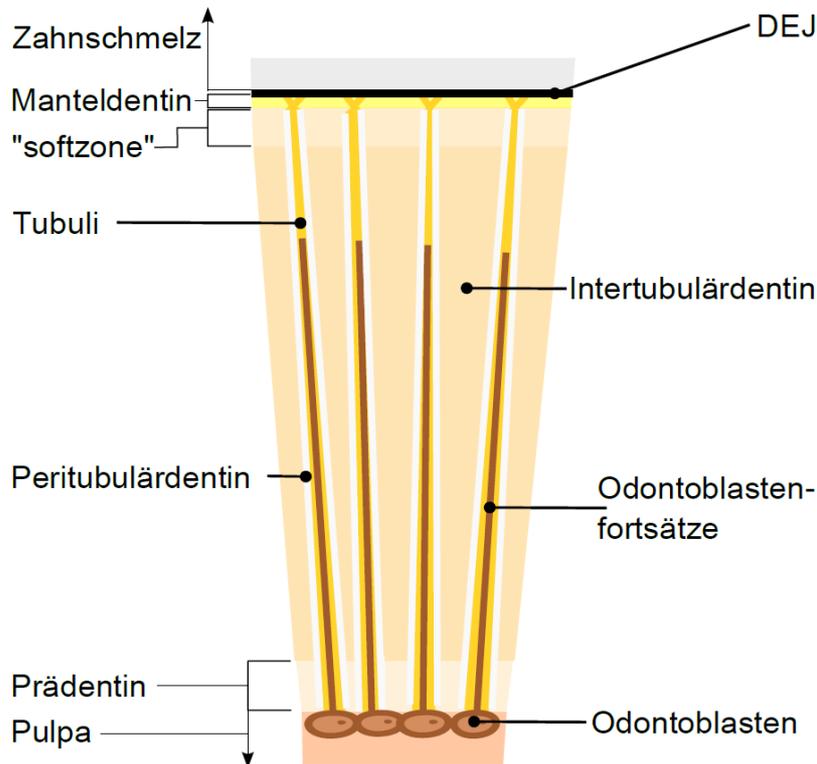


Abb. 2-4: Schematische Darstellung eines Dentinausschnitts (längs) eines reifen Zahnes mit Zahnschmelz (oben), der Pulpa (unten) und unterschiedlichen Dentinstrukturen; In dieser Darstellung wurde der s-förmige Verlauf der Tubuli im Kronendentin vernachlässigt. Unterhalb der DEJ (schwarz) befindet sich der schmale Bereich des Manteldentins (hellgelb) mit den verästelten Tubuli (gelb). Dem schließt sich die sogenannte „Softzone“ an, die strukturell dem Intertubulärdentin zuzuordnen, aber weniger mineralisiert ist. Das intertubuläre Dentin nimmt die Hauptmasse des Dentins zwischen Zahnschmelz und Pulpa ein. Es wird von den Tubuli (gelb) durchzogen, in denen sich noch die Odontoblastenfortsätze (braun) – vollständig oder mit zunehmendem Alter nur noch zu einem Teil – befinden. Um die Tubuli befindet sich das Peritubulärdentin (weiß). Vor der Pulpa (unten) befindet sich das unmineralisierte Prädentin. Unten im Bild ist die Pulpa mit den Odontoblasten-Zellkörpern (braun) dargestellt.

Im fortschreitenden Verlauf in Richtung Zahnmarkhöhle muss ein weiterer struktureller Bestandteil, das peritubuläre Dentin, in die Betrachtung einbezogen werden. Peritubuläres Dentin bildet sich im Laufe der Lebensdauer eines Zahnes besonders im Kronendentin [4] und umschließt dort die Tubuli. Dabei nimmt der Anteil des Peritubulärdentins von der DEJ zur Pulpa zu [7, 44, 45]. Es ist kollagenfrei [6, 23, 25, 46] und besteht aus ca. 13 Vol.-% nicht-kollagenen Proteinen und ca. 87 Vol.-% Hydroxylapatit [46, 47]. Die Mineralkristalle im peritubulären Dentin sind ebenfalls von plättchenförmiger Gestalt, aber dicker als im intertubulären Dentin, in der Größenordnung von 36 x 25 x 10 nm und ohne bevorzugte Orientierung [48]. Die Nachbarschaft von Intertubulär- und Peritubulärdentin ist ebenfalls durch Eigenschaftsgradienten gekennzeichnet. So nehmen neben dem Mineralgehalt auch die Härte und der E-Modul vom Peritubulärdentin (PTD) zum Intertubulärdentin (ITD) ab [49-51].

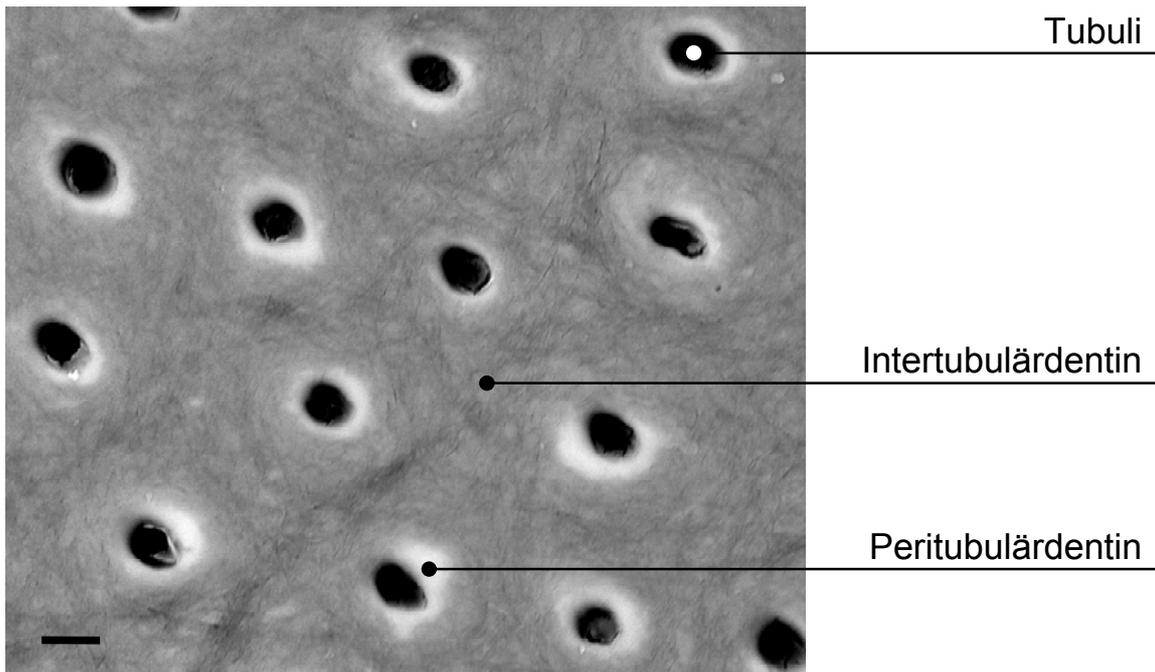


Abb. 2-5: Rückstreuungsmikroskopische Aufnahme eines koronalen Dentin-Querschnitts; Der Rückstreumodus zeigt deutlich den höheren Mineralgehalt im Peritubulärdentin durch Aufhellung dieser Bereiche. Skalenbalken: 2 µm

Nahe der Pulpa befindet sich das Prädentin, welches zuletzt gebildet wurde. Es ist unmineralisiert und bildet den Eigenschaftsübergang zur Zahnmarkhöhle, einem Weichgewebe, das die Dentin bildenden Zellen enthält.

Zähne müssen über eine sehr lange Dauer hohen Anforderungen in Form von zyklischen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen genügen. Hohe zyklische mechanische Belastungen treten bei der wiederholten Kraftübertragung zwischen Kiefer und Nahrung auf. Beim Kauen unterschiedlichster Nahrung wird eine mechanische Belastung von bis zu 20 MPa [19] mit einer Frequenz von 1Hz [51] in mehr als 2500 Zyklen pro Tag (entspricht etwa 10^6 Zyklen pro Jahr) auf einen Zahn ausgeübt (zusammengefasst in [5]).

Äußerlich vom harten, steifen und spröden Zahnschmelz als Schutz gegen Abrasion umgeben, muss das Dentin als Kompositmaterial, bestehend aus zähen und elastischen Kollagenfasern [2, 52, 53] sowie steifem und festem Mineral, die Ermüdungsbeanspruchung ertragen und zugleich den starken Eigenschaftsgradienten sowohl zum Zahnschmelz als auch zur Zahnmarkhöhle ausgleichen. Obwohl die mechanischen Eigenschaften des Dentins seit mehr als 50 Jahren untersucht werden, herrscht – neben den Unsicherheiten über den strukturellen Aufbau – wenig Klarheit darüber, inwieweit die Tubuli, das Peritubulärdentin oder die Ausrichtung des mineralisierten Kollagens entscheidend für das mechanische Verhalten des Dentins sind [20, 32, 51, 54-56].

Neben den Anforderungen an das Material zur Vermeidung des Totalversagens muss aber aufgrund der dauerhaften Beanspruchung davon ausgegangen werden, dass Rissbildung nicht völlig vermieden werden kann. Untersuchungen haben gezeigt, dass z. B. bei physiologischen Spannungen von 5 bis 20 MPa die kritische Rissgröße 120 bis 250 µm beträgt [57, 58]. Entsprechend des Aufbaus wird die Belastung auf die hierarchischen Ebenen verteilt [59, 60]. Deshalb ist auch anzunehmen, dass auf allen diesen Niveaus Defekte entstehen. Wie schon oben erwähnt, verfügt Dentin nicht über die Möglichkeit, „vor Ort“ Materialfehler durch Neubildung zu beheben. Es muss also eine Defekttoleranz auf den hierarchischen Niveaus besitzen, die Risswachstum verhindert und eine langlebige Funktion erlaubt. Die strukturelle Basis, die zu dieser Defekttoleranz führt, ist bislang ungeklärt. Um zu verstehen, wie die Kompositbestandteile in das hierarchische System eingehen, müssen die Strukturmerkmale der Bestandteile selbst geklärt werden. Während für das Kollagen diese Klärung vorangetrieben wurde [2], ist nur wenig über den Kalziumhydroxylapatit im Dentin bekannt. Die vorliegende Arbeit soll einige Wissenslücken bezüglich der Dicke der Mineralplättchen und der Ausrichtung im Dentin schließen.

2.1.4 Karies

Karies ist die häufigste Erkrankung der Zahnhartgewebe. Die kariöse Läsion breitet sich unterhalb der DEJ entlang der Tubuli in Richtung Pulpa aus. Die wichtigsten Struktur beeinflussenden Effekte sind die Demineralisierung des Gewebes sowie die Zersetzung der kollagenen Matrix durch die Zerstörung der Quervernetzung der Kollagenmakromoleküle [4, 10, 33, 61].

Die Struktur des kariösen Dentins wird in verschiedene Schichten und Zonen unterteilt. Die Literatur ist hier zwar nicht eindeutig [10, 33, 61, 62], jedoch werden Zonen mit unterschiedlichen Demineralisierungsgraden beschrieben: Das äußerste und mit Bakterien infizierte Gewebe ist hochgradig zerstört, jegliche Strukturmerkmale sind vernichtet worden. Die Tubuli sind als solche nicht mehr vorhanden. Das Gewebe ist vollständig demineralisiert. Weiter tiefer im Dentin sind die Bakterien selbst noch nicht fortgeschritten. Allerdings wirken deren Stoffwechselprodukte – organische Säuren – auf das Dentin. Hier ist das Dentin nur noch hypomineralisiert, Peritubulärdentin besteht nicht mehr. In der mittleren Zone des kariösen Dentins, dem transparenten Dentin, besteht das Peritubulärdentin noch. Allerdings hat in dieser Zone die Demineralisierung ebenfalls begonnen. Außerdem werden in diesem Bereich mit Mineral gefüllte Tubulilumen beobachtet [4, 10, 33]. Die subtransparente Zone grenzt innen an das Normaldentin an. Hier sind die Lumen

der Tubuli nicht mit Mineralien gefüllt, wobei der Mineralgehalt des intertubulären Dentins schon verändert sein kann.

In vergleichenden Untersuchungen am kariösen und normalen Dentin mittels Transmissionselektronenmikroskop wurde beobachtet, dass die Mineralplättchen im kariösen Dentin etwas dicker (2 bis 4 nm) als im Normaldentin (2 bis 3,5 nm) und etwa 70 nm lang sein können [17].

2.2 Messmethoden und deren Anwendungen im Studium des Dentins

2.2.1 Röntgenstreuung

Die Untersuchungen des Dentins durch Röntgenstreuung sind Hauptbestandteil dieser Arbeit. Deshalb ist es notwendig, diese Methoden ausführlicher zu beschreiben.

Röntgenstrahlen werden an periodischen Strukturen mit unterschiedlicher Elektronendichte entsprechend des Bragg'schen Gesetzes (2-1) elastisch gebeugt.

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2-1)$$

n ganze Zahl (die Ordnung des Reflexes)

λ Wellenlänge

d Objektgröße

θ halber Streuwinkel

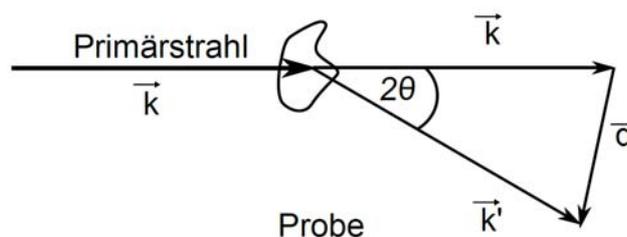


Abb. 2-6: Schematische Darstellung der Röntgenstreuung an einer Probe

\vec{k} : Wellenvektor mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$

\vec{q} : Streuvektor aus $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}'$

Die Differenz zwischen dem einfallenden Strahl \vec{k} und dem ausfallenden Strahl \vec{k}' ist der Streuvektor \vec{q} .

$$q = \frac{4\pi \sin \Theta}{\lambda} \quad (2-2)$$

2.2.1.1 Prinzipien der Klein- und Weitwinkelstreuung

Die Beugung an periodischen Strukturen kann als Beugung am Spaltgitter aufgefasst werden. Das Huygens'sche Prinzip besagt, dass jede elektromagnetische Welle durch die Summe von sphärischen Wellen ersetzt werden kann, deren Ausgangspunkte gleichmäßig auf der Wellenfront (d. h. Fläche gleicher Phase) verteilt sind. Hindert man einige dieser sphärischen Wellen an der Ausbreitung (z. B. durch Partikel oder andere Hindernisse) so führt die Summe zu Interferenzerscheinungen wie die Beugung am Gitter oder Spalt.

Trifft Röntgenstrahlung auf ein Kristallgitter, dann wird die Strahlung wie an einem Mehrfachspalt gebeugt. Die Folge davon ist Interferenz. Konstruktive Interferenz tritt auf, wenn das Bragg'sche Gesetz (2-1) erfüllt ist und der Gangunterschied der überlagerten Wellen ein Vielfaches von λ beträgt. Dabei ist die Lage des Maximums von der Spaltweite d – im Falle eines Kristallgitters: vom Netzebenenabstand d_{hkl} – abhängig. Die Breite des Maximums ist hingegen von der Anzahl der Spalte bzw. Netzebenen n abhängig (s. auch Abb. 2-7)

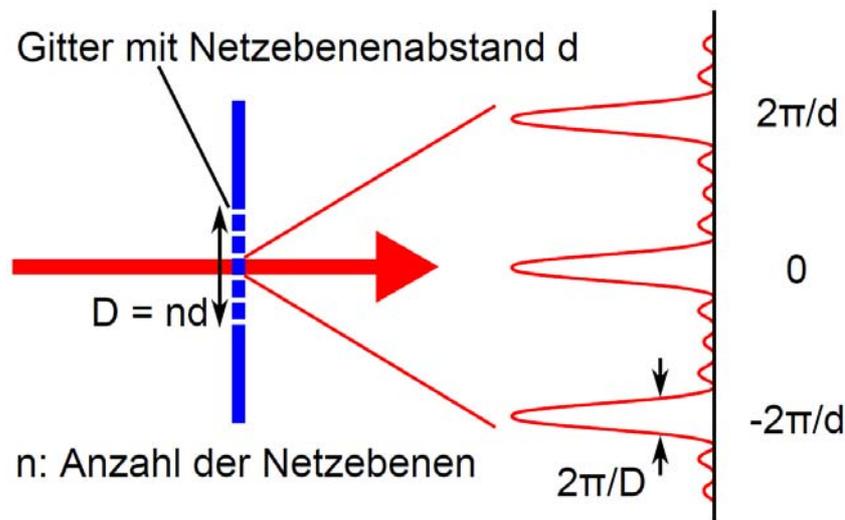


Abb. 2-7: Schematische Darstellung der Beugung am Kristallgitter (blau) mit dem Netzebenenabstand d (Spaltbreite). Der rote Pfeil zeigt die Wellennormale des Primärstrahls, die geneigten roten Linien zeigen schematisch die Wellennormalen der vom Spalt ausgehenden Kugelwellen. Rechts im Bild ist das Intensitätsprofil des Interferenzmusters zu sehen. Die Positionen der Maxima sind jeweils bei dem Vielfachen von $2\pi/d$. Die Peakbreite beträgt $2\pi/D$. Mit zunehmender Kristallinität wird der Peak schärfer.

Die Bragg'sche Gleichung (2-1) besagt, dass die Größe eines streuenden Objektes umgekehrt proportional zum Streuwinkel ist. Am Kristallgitter gestreute Photonen ergeben entsprechend der vorhandenen Netzebenen in großen Winkeln zum Primärstrahl typische Debye-Scherrer-Ringe oder Ringbögen bei Anisotropie der kristallografischen Orientierung. So können mittels Weitwinkelstreuung (WAXS)

Eigenschaften des atomaren und molekularen Kristallgitters unterhalb der Nanometer-Dimension (z.B. Gitterkonstanten, Textur) sowie Phasen analysiert werden. Im Dentin können sowohl das Kollagen als auch der Kalziumhydroxylapatit mit Weitwinkelstreuung untersucht werden (s. 2.2.1.3).

Kleine Streuwinkel ($\Theta \leq 5^\circ$) entstehen durch diffus-elastische Streuung an mesoskopischen Partikeln. Dies kann als Beugung am Einzelspalt beschrieben werden (Abb. 2-8).

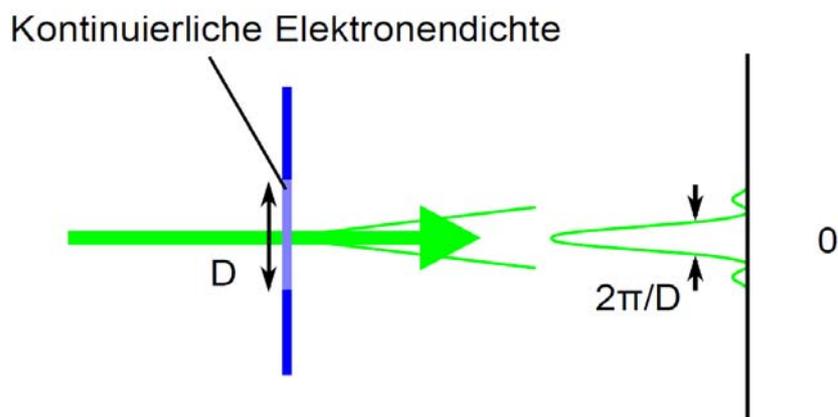


Abb. 2-8: Schematische Darstellung der Beugung am Partikel (oder Hohlraum) der Größe D mit kontinuierlicher Elektronendichte. Der grüne Pfeil zeigt die Wellennormale des Primärstrahls, die geneigten grünen Linien zeigen schematisch die Wellennormale der vom Spalt ausgehenden Kugelwellen, die den Primärstrahl aufweiten. Das Streumuster weist ein Intensitätsprofil mit einem Maximum hinter dem Spalt auf (rechts).

Das Streumuster wird von den Lage- und Formeigenschaften der Partikel verursacht. Diese Informationen sind durch Integration des zweidimensionalen Streumusters jeweils nach q und χ ermittelbar (s. Abb. 2-9).

Mittels Kleinwinkelstreuung (SAXS) sind Systeme detektierbar, in denen

- Partikel in der Größenordnung zwischen 1 und 100 nm vorliegen,
- Partikel in einem Zwei-Phasensystem statistisch verteilt sind,
- Phasen sich durch unterschiedliche Elektronendichte unterscheiden,
- der Phasenübergang sprunghaft ist (scharfe Grenzschicht) sowie
- innerhalb einer Phase eine gleichmäßige Elektronenverteilung vorliegt [63-65].

Grundlegende Informationen über das zu untersuchende System müssen allerdings bekannt sein, denn durch Kleinwinkelstreuung kann nicht unterschieden werden, ob Poren oder Partikel in einer Matrix vorliegen, da lediglich die Differenz der Elektronendichte zweier Phasen das Kleinwinkelsignal verursacht (Babinet-Prinzip).

Bisher wurde hier die Beugung nur ein- oder zweidimensional beschrieben. Nicht unerwähnt sollte aber sein, dass die Beugung der Strahlung immer an dreidimensionalen periodischen Strukturen stattfindet.

Die Streumuster der Weit- als auch der Kleinwinkelstreuung auf einem Detektor, welche proportional zu der Anzahl der jeweiligen gebeugten Röntgenphotonen sind, sind ebene Schnitte des reziproken Raumes. Die Information über die dritte Dimension im Raum erhält man jeweils durch Rotation der Probe [66], denn nur die Streubilder der jeweils in der Ebene senkrecht zum Einfallsstrahl liegenden Objekte (Gitterebenen bei WAXS und Partikel bei SAXS) können mittels eines zweidimensionalen Detektors aufgezeichnet werden.

Die Streuintensität I ist von dem Streuvektor \vec{q} abhängig und kann deshalb entsprechend Abb. 2-9 als Funktion des Betrages von q , der Polarkoordinate χ und eines möglichen Rotationswinkels Ψ der Probe beschrieben werden.

$$I = f(\vec{q}) = f(q, \chi, \Psi) \quad (2-3)$$

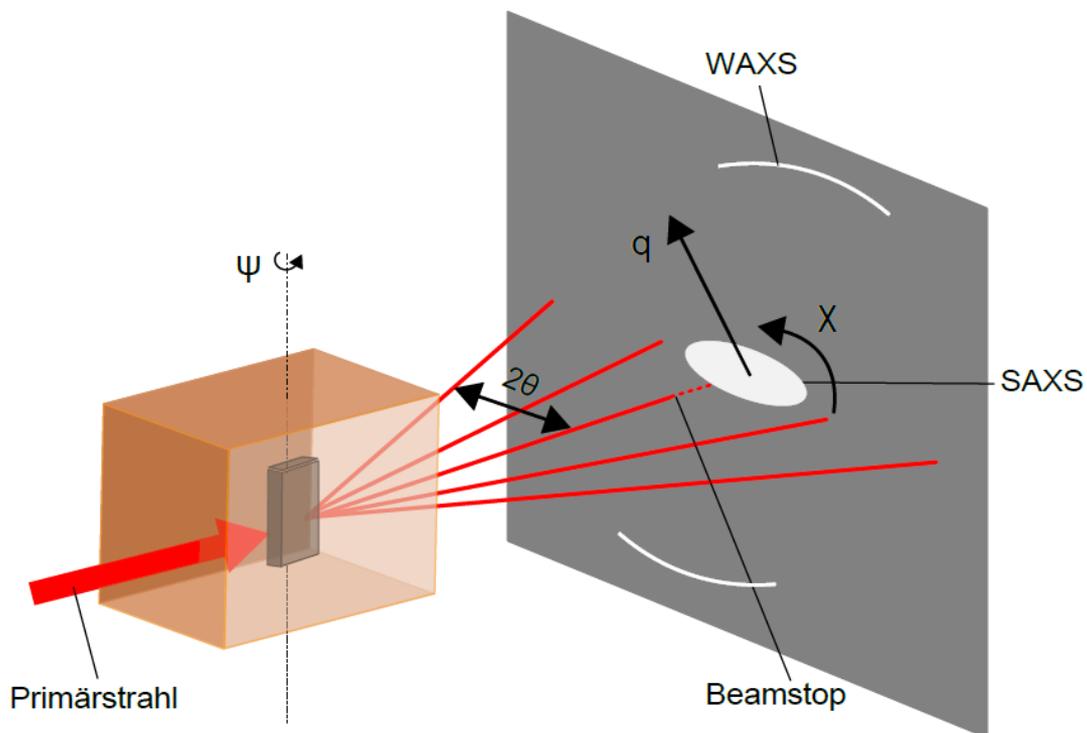


Abb. 2-9: Schematische Darstellung der Röntgenstreuung in einem Zweiphasensystem von einem Partikel (grau) in einer Matrix (brauner Quader) und der Koordinaten des Streumusters auf einem ortsauflösenden, zweidimensionalen Detektor. Das zweidimensionale Streumuster ist ein Schnitt des tatsächlich dreidimensionalen. Das schematisch dargestellte Teilchen in der Matrix ist kristallin und verursacht deshalb auch Streuung im Weitwinkelbereich (WAXS).

Ergänzend zeigt Abb. 2-10 den reziproken Körper eines länglichen realen Streuobjektes. Bei Rotation des Streuobjektes um den Winkel Ψ können jeweilige Streuvektoren \vec{q} bzw. der Streuwinkel 2θ sowie der Azimutalwinkel χ vom zweidimensionalen Detektor aufgezeichnet werden, die es erlauben, den reziproken Körper zu konstruieren [66, 67].

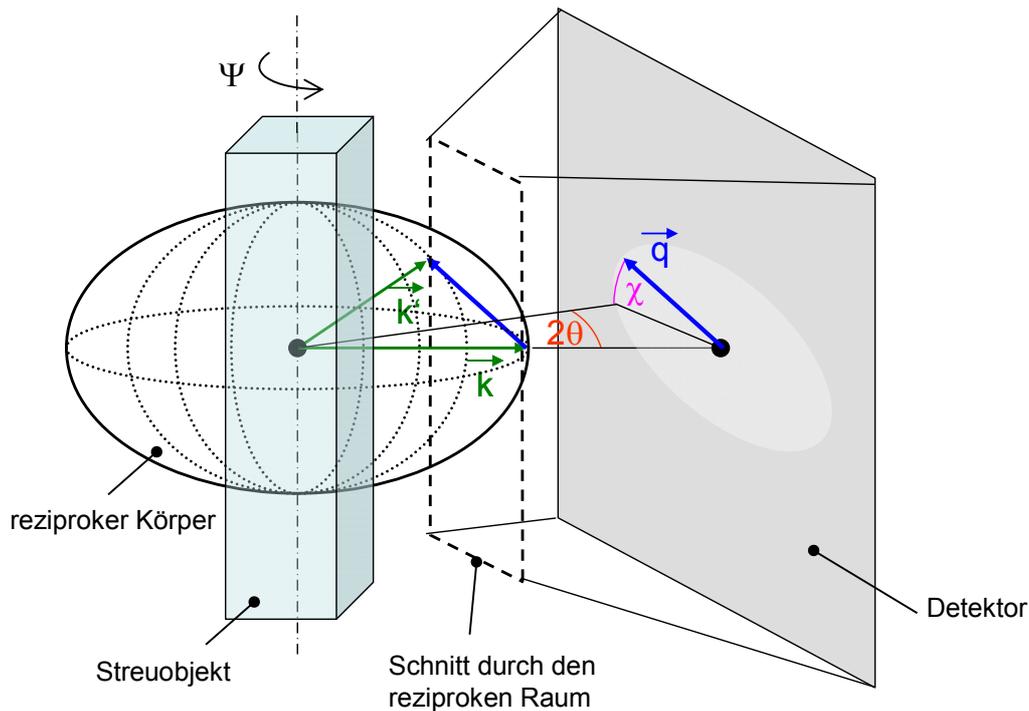


Abb. 2-10: Schematische Darstellung des reziproken Körpers eines realen Streuobjektes mit den Wellenvektoren \vec{k} und \vec{k}' sowie dem Streuvektor \vec{q} ; Das Streumuster des Detektors ist der Schnitt des reziproken Körpers.

2.2.1.2 Datenreduktion von 2D zu 1D

Zur Ermittlung der Koordinaten q und χ ist es notwendig, das Messsystem zu kalibrieren. Die Kalibrierung wird üblicherweise mit einem Standard mit bekannten kristallografischen Daten, wie z.B. Silberbehenat- oder Kalziumhydroxylapatit-Pulver vorgenommen. Durch die hier erzeugten Diffraktionsringe werden der Mittelpunkt des Direktstrahls (Beamcenter), der Abstand zwischen Detektor und Probe sowie ggf. die Neigung des Detektors ermittelt. Weiterhin muss das sogenannte Unwarping durchgeführt werden, wenn Verzerrungen des Streumusters, die durch den ebenen Detektor verursacht werden, auftreten. Dies gilt besonders für kleinere Laborgeräte. Die Intensität des Streumusters wird außerdem um den Betrag der Hintergrundintensität („background“) sowie der Intensität der elektronischen Umgebung („dark current“) korrigiert [65]. Die Hintergrundintensität erhält man durch Messung der Transmission (z.B. durch Nutzung einer Diode). Das „dark current“-Streumuster erhält man durch Messung des Detektors ohne einfallenden Strahl.

2.2.1.2.1 Intensitätsintegral des Kleinwinkelstreusignals

Wie oben erwähnt, ist das eigentliche Streumuster dreidimensional. Dessen Integralintensität kann wie in (2-4) beschrieben werden [68, 69]:

$$\begin{aligned} \tilde{I} &= \iiint I(\vec{q}) d^3 q = \int_0^{\infty} q^2 dq \int_0^{\pi} \sin \psi d\psi \int_0^{2\pi} I(q, \chi, \psi) d\chi \\ &= 2\pi^2 \Phi (1 - \Phi) (\Delta\rho)^2 \end{aligned} \quad (2-4)$$

\vec{q} Streuvektor

q Betrag des Streuvektors

χ Azimuthalwinkel der Ewald-Kugel und des Detektors

ψ Polarkoordinate der Ewald-Kugel

Φ Volumenanteil der streuenden Partikel (Mineralvolumenanteil)

$1-\Phi$ Volumenanteil der Matrix (Volumenanteil der organischen Matrix)

$\Delta\rho$ Elektronendichtedifferenz der zwei Phasen; dabei wird angenommen, dass die Elektronendichte jeweils einheitlich ist

Das auf dem Detektor wiedergegebene Streumuster stellt dessen Schnitt in der Ebene senkrecht zum Strahl dar. Die Intensität kann mit (2-5) beschrieben werden.

$$I = \int_{q^{\min}}^{q^{\max}} \int_{\chi_1}^{\chi_2} I(q, \chi) q^2 dq d\chi \quad (2-5)$$

q^{\max} und q^{\min} maximaler und minimaler Betrag des Streuvektors (durch den Detektor und die Messtechnik definiert)

χ_1 und χ_2 azimuthaler Winkelbereich, möglich von 0-360°

Sofern sphärische Isotropie herrscht, stimmen beide Intensitäten (2-4) und (2-5) überein. Allerdings trifft dies bei Anisotropie nicht zu. In solch einem Fall repräsentiert das Detektor-Streumuster lediglich den Schnitt des dreidimensionalen Streumusters mit der Ewald-Kugel.

Die Intensität des Streusignals spiegelt inhaltlich die Form- und die Orientungsverteilung der streuenden Partikel (Mineralpartikel) wider [70]. Durch Integration der Streuintensität und bildgebende Darstellung können Variationen der Form oder der

Orientierung des streuenden Partikels im Material ohne komplizierte Datenbearbeitung gezeigt werden [69, 70].

2.2.1.2.2 Radiale Intensitätsverteilung des Kleinwinkelstreusignals

Bei azimuthaler Mittelung der Streuintensität (Abb. 2-11 links) erhält man die Streukurve $I = f(q)$, die in vier typische Bereiche unterteilt werden kann (Abb. 2-11 rechts).

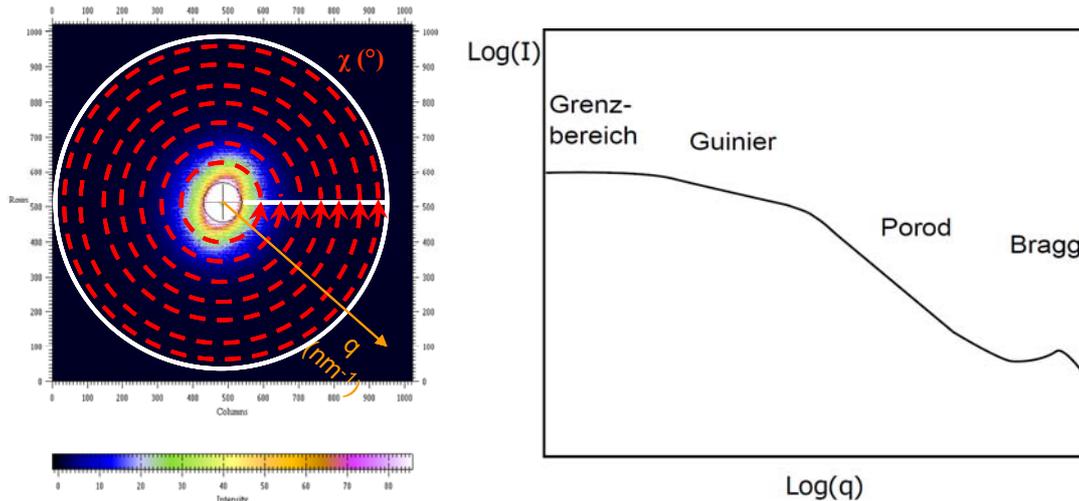


Abb. 2-11: Links: Kleinwinkelstreubild mit Darstellung der Mittelung des Kleinwinkelstreumusters nach q (orange) innerhalb eines inneren und äußeren Radius (weiß) über den Azimuthwinkel χ (rot) (von 0 bis 360°); Rechts: Schematische Darstellung der eindimensionalen SAXS-Kurve $I = f(q)$, doppelt logarithmisch aufgetragen, die aus der Integration (links) erhalten wird. Grenz-bereich: Streuung größerer Partikel nahe des Primärstrahl, oftmals in gewöhnlicher Kleinwinkelstreuung von der Streuung des Beamstops überlagert. Guinierbereich: Aus diesem Bereich kann der Gyrationradius abgeleitet werden. Porodbereich: Bereich der Streukurve, in dem das Porod-Gesetz (2-6) gilt. Die Intensität fällt mit einer Steigung von -4 in doppelt logarithmischer Skala ab. Braggbereich: Streuung wird von den kristallinen Merkmalen verursacht (Diffraction) und wird auch als Weitwinkelstreuung bezeichnet.

Der Verlauf der Streukurve im Guinierbereich (Abb. 2-11) gibt im allgemeinen Aufschluss über die Korrelationen der Teilchen und deren Form. Es gehen auch die Lagebeziehungen (und deren Interferenz) der streuenden Objekte untereinander ein. In der vorliegenden Arbeit bleibt dieser Bereich unbewertet, wie im Kapitel 2.2.1.3 erläutert wird.

Das hingegen formunabhängige Verhältnis der Teilchenoberfläche zum Teilchenvolumen kann im Porodbereich (Abb. 2-11) bestimmt werden, sofern eine scharfe Grenzfläche zwischen Teilchen und der Matrix besteht. Grundlage hierfür liefert das Porod-Gesetz [71] (2-6).

$$I(q) = \frac{P}{q^4} + B \quad (2-6)$$

- P Porodkonstante
 B linearer Untergrund

Bei Darstellung der Intensität im sogenannten Porod-Plot als Produkt $I * q^4 = f(q^4)$ kann für große q der Untergrund B linear gefittet sowie die Porodkonstante als Achsenabschnitt dieser linearen Funktion ermittelt werden [65, 72].

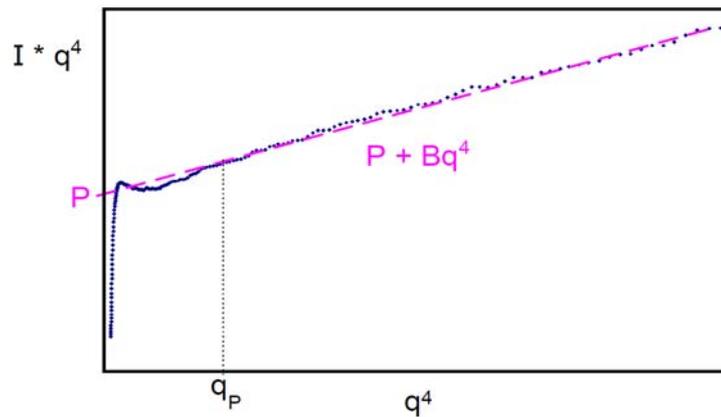


Abb. 2-12: Schematische Darstellung des Porod-Plots der Streuintensität (blau) mit der linearen Funktion $f(q) = P + Bq^4$ (pink) für große q innerhalb des Porodbereiches q_P : ausreichend großes q , ab dem $I * q^4$ linear extrapoliert wird

Zusammen mit dem Intensitätsintegral kann der T-Parameter (2-7) ermittelt werden.

$$T = \frac{4}{\pi P} \tilde{I} \quad (2-7)$$

$$\tilde{I} = \int q^2 I(q) dq \quad (2-8)$$

Rechnerisch ist das Intensitätsintegral \tilde{I} (2-8) der Flächeninhalt unter der Intensitätskurve $(I - B) * q^2 = f(q)$ im sogenannten Kratky-Plot (Abb. 2-13) und wird in der Praxis [72, 73] aus den gezeigten Teilflächen (2-9) errechnet.

$$\tilde{I} = \int q^2 I(q) dq = \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2 + \tilde{I}_3 \quad (2-9)$$

$$\tilde{I}_1 = \int_0^{q_1} (I_i - B) * q^2 dq = I_{q_1} * \frac{q_1}{2} \quad (2-10)$$

$$\tilde{I}_2 = \int_{q_1}^{q_p} (I_i - B) * q^2 dq = \sum_i^{q_1 \leq q_i \leq q_p} \left((I_i * q_i^2) + \frac{(I_i * q_i^2) - (I_{i+1} * q_{i+1}^2)}{2} \right) * \Delta q \quad (2-11)$$

$$\tilde{I}_3 = \int_{q_p}^{\infty} (I_i - B) * q^2 dq = \int_{q_p}^{\infty} \frac{P}{q^4} * q^2 dq = -\frac{P}{q} \Big|_{q_p}^{\infty} = \frac{P}{q_p} \quad (2-12)$$

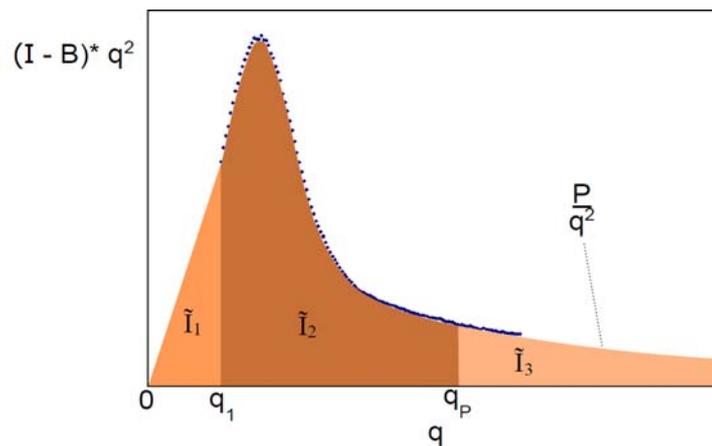


Abb. 2-13: Schematische Darstellung des Kratky-Plots der Streuintensität (blau) mit den drei in der Praxis genutzten Berechnungsintervallen für die Integralintensität \tilde{I} (2-9). In der ersten Teilberechnung \tilde{I}_1 wird ein vereinfachter Kurvenverlauf bis q_1 (erster q -Wert aus der realen Messung) angenommen (2-10). Die zweite Teilberechnung \tilde{I}_2 (2-11) ist das Integral des Streuverlaufes bis zu q_p (s. Abb. 2-12). Vereinfacht wird der Flächeninhalt als Summe kleiner Intervalltrapezoide berechnet. Für ausreichend große $q > q_p$ in der dritten Teilrechnung \tilde{I}_3 wird die analytische Extrapolation gegen unendlich aus dem Porod-Plot genutzt (2-12).

Aus obiger Gleichung (2-7) kann auch folgender Ausdruck für T abgeleitet werden [71-73]

$$T = 4\Phi(1 - \Phi)/\sigma \quad (2-13)$$

- Φ Mineralvolumenanteil
- σ spezifische Oberfläche des Mineralvolumenanteils

Diese Gleichung stellt die inhaltliche Definition des T -Parameters als gemittelte kleinste Dimension des streuenden Objektes dar.

2.2.1.2.3 Die azimuthale Intensitätsverteilung des Kleinwinkelstreusignals

Bei sphärisch-radialer Integration des zweidimensionalen Streumusters nach q erhält man die Funktion $I = f(\chi)$, welche die Information über die räumliche Anordnung der Streuobjekte und den Grad der Orientierung enthält. Eine typische Kurve von streuenden Partikeln mit einer bevorzugten Orientierung [72, 74] ist in Abb. 2-14 (rechts) dargestellt.

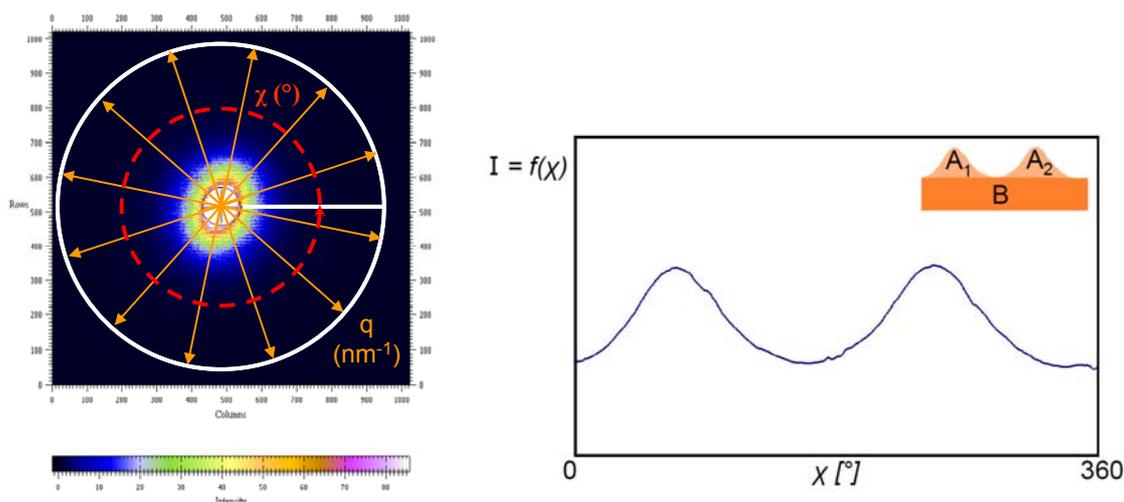


Abb. 2-14: Links: Darstellung der Mittelung des Kleinwinkelstreumusters nach Azimuthwinkel χ (rot) (von 0 bis 360°) innerhalb eines inneren und äußeren Radius (weiß) über q (orange); Rechts: Schematische Darstellung der eindimensionalen SAXS-Kurve $I = f(\chi)$, die aus der Integration (links) erhalten wird. Sie stellt die inverse Orientierungsverteilung aller streuenden Teilchen dar. Oben rechts werden die für die Berechnung des Grades der Orientierung benötigten Flächen schematisch dargestellt. Die Teilflächen A_1 und A_2 unter der Kurve entsprechen dem Anteil der ausgerichteten Teilchen. Die zufällig angeordneten Teilchen werden durch die Fläche B repräsentiert. Sofern Ausrichtung vorliegt (wie hier im Beispiel) ist der Orientierungswinkel = der Winkel des Minimums (Winkel des Maximums - 90°).

Der Grad der Orientierung ρ ist das Verhältnis der Menge der ausgerichteten Teilchen zu der Gesamtmenge der Teilchen und lässt sich aus den in Abb. 2-14 (rechts) gezeigten Teilflächen errechnen (2-14).

$$\rho = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + B} \quad (2-14)$$

Der Orientierungswinkel der bevorzugten Ausrichtung der Teilchen ist um 90° [70, 72] zu den Maxima versetzt. Dies entspricht den Winkeln der Minima der Streukurve $I = f(\chi)$, weil das Streumuster ein Schnitt des reziproken Raumes ist, in dem sich die Orientierung und die Größenverhältnisse reziprok zum realen Raum verhalten.

2.2.1.2.4 Die azimuthale Intensitätsverteilung des Weitwinkelstreusignals

Während in der Kleinwinkelstreuung der Streuvektor der Normalen der Mineralplättchenoberflächen entspricht und somit bei Anisotropie das Maximum der Streuintensität in Richtung der kleinsten Dimension der Mineralplättchen liegt, ist der Streuvektor in der Weitwinkelstreuung die Normale der Gitterebene. Somit zeigt das Maximum der azimuthalen Verteilung der Weitwinkelstreuintensität für einen beliebigen Bragg-Reflex direkt die Orientierung der entsprechenden Gitterebene [75, 76].

2.2.1.3 Anwendung von SAXS und WAXS an Dentin und den Materialien der Knochenfamilie

Der Kalziumhydroxylapatit hat ein hexagonales Gitter, so dass durch Weitwinkelstreuung Debye-Scherrer-Ringe (oder Kreisbögen) auf dem Detektor erzeugt werden. Im Dentin liegt der Apatit in unreiner Form vor, so dass Abweichungen der Peaklage von standardisiertem und synthetischem Kalziumhydroxylapatit durch Veränderung der Gitterkonstante zu berücksichtigen sind. Das höchste Maximum wird von der Gitterebene (002) erzeugt, welche senkrecht zur kristallografischen c-Achse des hexagonalen Gitters liegt. Bei Textur der mineralischen Bestandteile in Knochen zeigen die Streumuster der Klein- und Weitwinkelstreuung ein Intensitätsmaximum um 90° zu einander versetzt, und die azimuthalen Verteilungskurven verlaufen gegenläufig [76].

Abb. 2-15 zeigt die drei möglichen Fälle der Röntgenstreuung an der Kalziumhydroxylplättchen bezüglich der Kombination der Kleinwinkelstreuung und Weitwinkelstreuung der Gitterebene (002).

In Abb. 2-15a, b und c ist jeweils ein Hydroxylapatitplättchen schematisch dargestellt. Die Längsachse des Plättchens ist entlang der kristallografischen c-Achse. Anschaulich ist das hexagonale Gitter in dem Plättchen skizziert. Abb. 2-15a zeigt das Plättchen in der Lage zum einfallenden Strahl, in der die formbedingte Klein- und die kristallografisch bedingte Weitwinkelstreuung an der Gitterebene (002) zur Analyse der Orientierung des Plättchen herangezogen werden kann. Dies ist weiterhin erfüllt, wenn das Plättchen um die Achse r_1 (oder einer dazu parallelen Achse) rotieren. Dann ändert sich der Orientierungswinkel, aber der Streuvektor q liegt weiterhin in der Detektorebene. Rotiert allerdings das Plättchen um die Achse r_2 und die Normale der Plättchenoberfläche bewegt sich aus der Detektorebene heraus, können nur noch die Bragg-Reflexe der Gitterebene (002) detektiert werden. Der Streuvektor der Plättchendicke – also der Normalen der Plättchenoberfläche – hingegen liegt nicht mehr in der Detektorebene und kann keine Information über die Orientierung der Plättchen liefern. In Abb. 2-15b wird ein Fall des letztgenannten Sachverhaltes gezeigt. Abb. 2-15c zeigt die dritte Möglichkeit der Streuung, wenn das Plättchen entlang der c-Achse geneigt ist, so dass der Streuvektor der Gitterebene (002) außerhalb des reziproken Raums liegt. Die Orientierung der Plättchen kann also durch die Analyse der Weitwinkelreflexe der Gitterebene (002) und der Analyse der Kleinwinkelstreuung der Mineralplättchen exakt ermittelt werden. Im Dentin ist außerdem zu beachten, dass neben den im Kollagen eingebetteten Mineralplättchen noch weitere Kalziumphosphatminerale im Peritubulärdentin vorhanden sind. Das Streumuster der Weitwinkelstreuung wird von beiden Anteilen erzeugt.

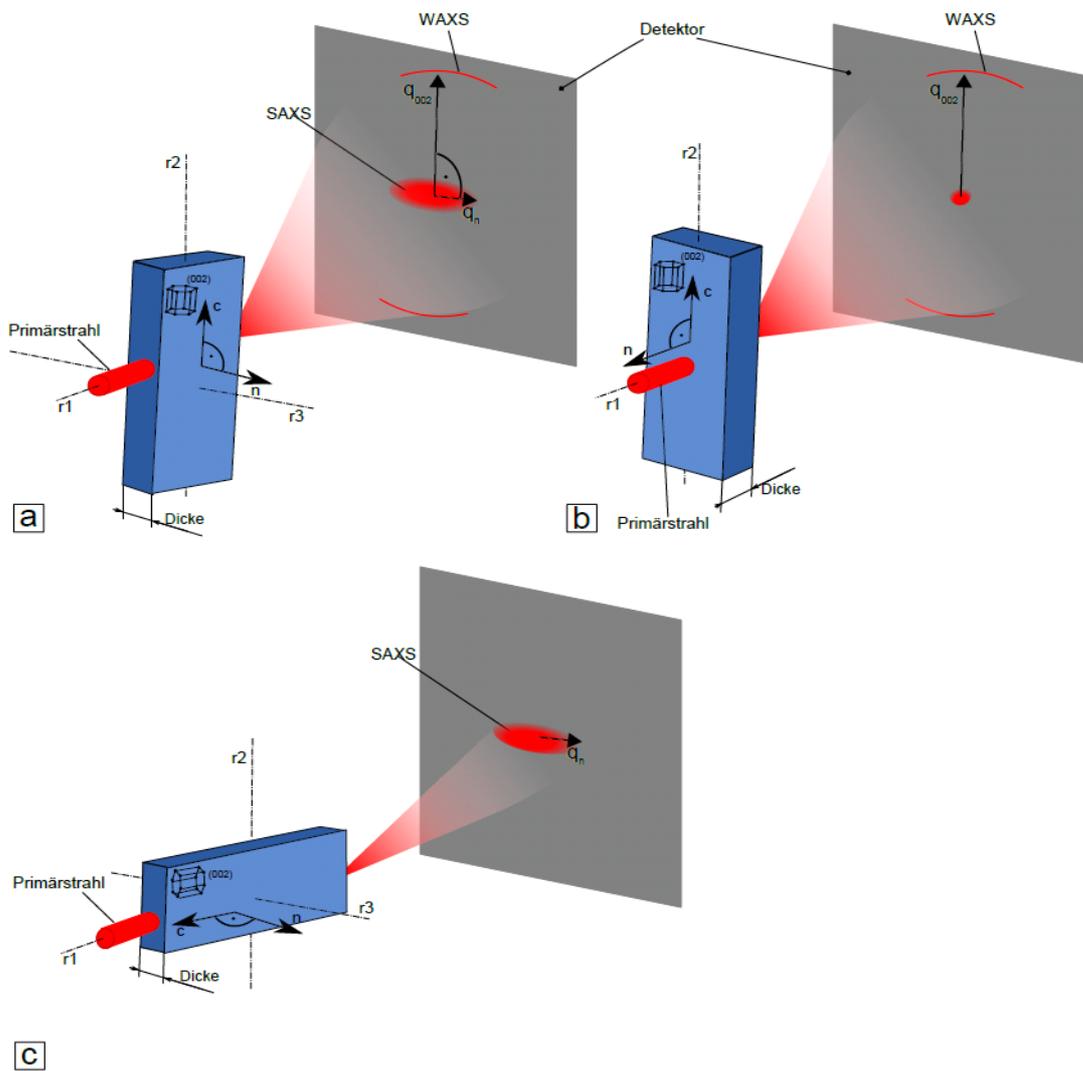


Abb. 2-15: Schematische Darstellung der Klein- und Weitwinkelstreuung am Hydroxylapatitplättchen; Die Mineralplättchen (blau) werden aufrecht (a und b) sowie geneigt (c) entlang der kristallografischen c-Achse gezeigt. Senkrecht zur c-Achse liegt die Gitterebene (002) des hexagonalen Gitters, wie anschaulich auf den Plättchen skizziert wurde (nicht maßstabsgerecht). Der Streuvektor der Gitterebene (002) liegt senkrecht zur Gitterebene, entlang der c-Richtung. Der Streuvektor des Mineralplättchen liegt dagegen senkrecht zur Plättchenoberfläche entlang der Flächennormale n. Die beiden Streuvektoren q liegen senkrecht zueinander. a: Bei Rotation um die Achse r1 werden sowohl Weitwinkel- als auch Kleinwinkelstreumuster auf dem Detektor erfasst, da beide Streuvektoren in der Detektorebene liegen. Die Bestimmung der Orientierung der Mineralplättchen ist uneindeutig. Bei Rotation um die Achse r2 ist nur noch der (002)-Reflex auf dem Detektor sichtbar. Der Streuvektor der Mineraldicke schneidet die Detektorebene. c: Bei Rotation um die Achse r3 – wie hier gezeigt – liegt der Streuvektor der Gitterebene außerhalb der Detektorebene. Der Streuvektor der Plättchendicke liegt hingegen innerhalb der Ebene. So werden keine WAXS-Signale der (002)-Gitterebene aber SAXS-Signale der Mineralplättchen detektiert.

Das Kollagen weist axiale und laterale Periodizitäten auf, an denen Röntgenstrahlen gebeugt werden können. Aufgrund der versetzten Anordnung der Kollagenfibrillen entsteht die Zwischenraum- und Überlappungszone von ca. 67 nm, die sich axial wiederholt. Wegen der Größe dieser Periodizität liegen die Intensi-

tätsmaxima nahe des Primärstrahls in der Größenordnung von $q = 0$ bis 1 nm^{-1} [77]. Die Intensität dieser Peaks hängt von dem Mineralisierungsgrad des Kollagens sowie von der Ausrichtung des Kollagens ab [77]. Bei zufälliger Verteilung sinkt die Intensität und ein Maximum ist nicht mehr feststellbar. Des Weiteren besteht eine Periodizität über den Querschnitt der Kollagenfibrille [11, 77]. Der Peak in der radialen Intensitätsverteilungskurve liegt um $q \approx 5 \text{ nm}^{-1}$. Dessen Lage ist aber stark vom Wassergehalt und vom Mineralisierungsgrad abhängig, die die laterale Anordnung der Kollagenmoleküle aufweiten oder verdichten [77, 78].

Kleinwinkelstreuung eignet sich als Untersuchungsmethode knochenähnlicher Materialien, wenn diese als Zweiphasensystem aus Kollagen und Kalziumhydroxylapatit betrachtet werden [32, 72, 74, 79, 80]. Dabei werden der Wasseranteil sowie der weitere Anteil der nicht-kollagenen Proteine an der organischen Phase vernachlässigt. Prinzipiell sind in der Kleinwinkelstreuung beide Hauptbestandteile des Dentins (Kollagen und anorganische Phase) zu berücksichtigen. Allerdings wird das schmale (Abmessungen relativ groß) und schwache Kollagen-SAXS-Muster vom breiten und starken Mineralstreuungsmuster überlagert.

Kinney und andere [21] führten Kleinwinkelmessungen an Dentinquerschnitten durch. Die Linienscans wurden in Abhängigkeit vom Abstand zur Zahnmarkhöhle durchgeführt. Die Autoren beschreiben eine Orientierung des Kollagens parallel zur Ebene der Mineralisationsfront und senkrecht zur Tubuliachse im wurzelnahen Dentin anhand der Vorkommen der von der axialen Periodizität verursachten Intensitätsmaxima.

Wie oben (s. Kap. 2.2.1.1) erläutert, müssen für eine erfolgreiche Analyse des Kleinwinkelsignals grundlegende Informationen über das zu untersuchende System bekannt sein. Für das System des mineralisierten Kollagens wurden schon vielfältige Untersuchungen zur Form der Hydroxylapatitpartikel durchgeführt. Es wurde mehrfach nachgewiesen, dass sowohl im Knochen und mineralisierten Sehnen [18, 29] als auch speziell im Dentin das Mineral eine plättchenförmige Gestalt aufweist [17]. Eine Plättchenform des streuenden Objektes ergibt in der Kleinwinkelstreuung bei doppeltlogarithmischer Auftragung einen Steigung der Streukurve (Abb. 2-11, rechts) im Guinierbereich von -2 [65, 74, 79, 81]. Kinney ermittelte aus seinen Ergebnissen einen Anstieg im Guinierbereich von ca. -1 [21, 82] bzw. von -1 bis -2 im Verlauf von der Pulpa nach außen in Richtung DEJ [21]. Er schloss daraus auf eine nadelähnliche Gestalt der Mineralpartikel bzw. auf einen Übergang von nadel- zu plättchenförmiger Gestalt der Mineralpartikel von innen nach außen im Dentin. Eine Abweichung des für Plättchen typischen Anstiegs von -2 ist allerdings möglich, wenn die räumliche Anordnung der Mineralplättchen zueinander variiert und eine Interferenz wegen dieser Lagebeziehung verursacht wird, da in den Verlauf des Guinierbereiches neben der Form der streuenden Partikel auch die Korrelation der

streuenden Objekte untereinander eingeht [83]. Zusammen mit den Ergebnissen aus transmissionselektronischen Untersuchungen gilt heute eine plättchenförmige Gestalt der HAp-Partikel als gesichert [2]. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit auf die Analyse des Guinierbereiches verzichtet.

In den Arbeiten von Kinney [21, 82] wurde außerdem die Dicke der Hydroxylapatit-Partikel (nadelförmige Gestalt) von ca. 5 nm bestimmt. Über die Orientierung der Mineralpartikel wurde keine Aussage gemacht. Tesch und andere [32] hingegen analysierten ausschließlich das Kleinwinkelsignal der mineralischen Komponente an einem Dentinlängsschnitt. In dieser Arbeit wurden Veränderungen der Mineraleigenschaften unterhalb der DEJ bis zu einer Tiefe von 1,5 mm untersucht. Es wurden Bereiche mit einem höheren Orientierungsgrad gefunden. Außerdem wurde ein Abfall der Plättchendicke von ca. 3,6 nm an der DEJ auf ca. 2,3 nm in Richtung Pulpa festgestellt. Zusammen mit weiteren Messmethoden wurde ermittelt, dass die Veränderung des T-Parameters der Mineralplättchen mit der Zunahme der Härte des Dentins korreliert.

Die Verwendung des T-Parameters muss an dieser Stelle noch einmal genauer erläutert werden: Laut Definition des T-Parameters (2-13) ($T = 4\Phi(1 - \Phi)/\sigma$) ist er Ausdruck der kleinsten Dimension des streuenden Partikels. Für plättchenförmige Mineralpartikel mit den stereologischen Dimensionen a, b, c und den Gleichungen (2-15) und (2-16) kann Gl. (2-13) teilersetzt werden, so dass Gl. (2-17) als mathematische Berechnungsgrundlage entsteht.

$$\Phi = V_{\text{Einheit}} * N / V_{\text{gesamt}} \quad (2-15)$$

Φ	Mineralvolumenanteil
V_{Einheit}	Plättcheneinheitenvolumen = a*b*c
N	Gesamtanzahl der Mineralplättchen
V_{gesamt}	Gesamtvolumen

$$\sigma = A_{\text{Einheit}} * N / V_{\text{gesamt}} \quad (2-16)$$

σ	spezifische Oberfläche des Mineralvolumenanteils
A_{Einheit}	Plättcheneinheitsoberfläche = 2(a*b+a*c+b*c)
N	Gesamtanzahl der Mineralplättchen
V_{gesamt}	Gesamtvolumen

$$T = 2(1 - \Phi)/(1/a + 1/b + 1/c) \quad (2-17)$$

Für ein Plättchen mit der Dicke $a \ll b, c$ [72, 81, 84] werden $1/b$ sowie $1/c$ vernachlässigbar klein, so dass in der daraus entstandenen Gl. (2-18) für mineralisiertes Kollagen die Abhängigkeit des T-Parameters der Mineralplättchen von der Dicke der Mineralplättchen und auch vom Mineralvolumenanteil deutlich wird.

$$T = 2(1 - \Phi) * a \quad (2-18)$$

Bei Annahme eines Mineralvolumenanteils von 0,5 entspricht T der Dicke der Mineralplättchen. Allerdings ist es fraglich, ob dies für Dentin so angenommen werden kann. Wie in 2.1.2 beschrieben, weist Dentin unterschiedliche Mineralisierungszonen auf. Insbesondere unterhalb der DEJ ist das Dentin weniger mineralisiert [35]. Um eine gesicherte Aussage über die Dicke der Mineralplättchen machen zu können, ist also die Kenntnis des Mineralvolumenanteils notwendig.

Die Bestimmung des Mineralvolumenanteils wurde in der Vergangenheit von Žižak und andere [84] für Knochen und Knorpel durchgeführt. Er verknüpfte die Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung (T-Parameter) mit dem Mineralvolumenanteil, den er aus dem quantitativen Elektronenrückstreu-Bildgebungsverfahren (qBEI: quantitative backscattered electron imaging) ermittelte. Durch den konkret bestimmten Mineralvolumenanteil pro Untersuchungsregion konnte die gemittelte Dicke der Mineralplättchen für jede untersuchte Position berechnet werden. Žižak definierte zur besseren Unterscheidung einen W-Parameter als gemittelte Dicke der Mineralplättchen

$$W = \frac{T}{2(1 - \Phi)} \quad (= a) \quad (2-19)$$

Eine weitere Erwähnung muss hier bezüglich des Peritubulärdentins vorgenommen werden: Wie oben erwähnt, gehen diese Mineralanteile in das Streumuster im Bragg-Bereich mit ein. Eine Unterscheidung vom Mineralanteil im intertubulären Dentin scheint vorerst nicht klar möglich zu sein. Allerdings sind die Mineralpartikel im Peritubulärdentin größer als die des Intertubulärdentins. Das bedeutet, dass deren Streumuster näher am Primärstrahl liegen und deren Streuvektor \vec{q} kleiner ist.

2.2.2 Mikro-Computertomografie

Tomografie ist ein Schnittbildverfahren, bei dem die Probe von Röntgenstrahlung durchstrahlt wird und in diskreten Schritten um die Achse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Strahls rotiert. Für jede Winkelposition bis zu einem Winkelbereich von mindestens 180° und bis zu 360° wird dabei jeweils ein Radiogramm der Probe mittels eines Flächendetektors aufgenommen. Die Auflösung ist von der Wellenlänge der verwendeten Strahlung abhängig. Durch computergestützte Rekonstruktion der umfangreichen Datenmenge werden diese

zweidimensionalen Bilder in 3D umgewandelt. Damit sind beliebige virtuelle Schnitte durch das Material und eine Einsicht in die innere Struktur möglich.

2.2.3 Polarisationslichtmikroskopie (PLM)

In der Polarisationsmikroskopie wird polarisiertes Licht zur Abbildung anisotroper Objekte genutzt. Dabei kann der doppelbrechende Charakter des Objektes aufgrund des Kristallgitters als Eigendoppelbrechung, aufgrund der Gestalt des Objektes als Formdoppelbrechung oder aufgrund von Spannungen als Spannungsdoppelbrechung vorliegen. Das doppelbrechende Material weist in unterschiedlichen Richtungen unterschiedliche Brechzahlen auf. Dadurch wird einfallendes Licht in zwei senkrecht zueinander stehende polarisierte Lichtbündel aufgespaltet.

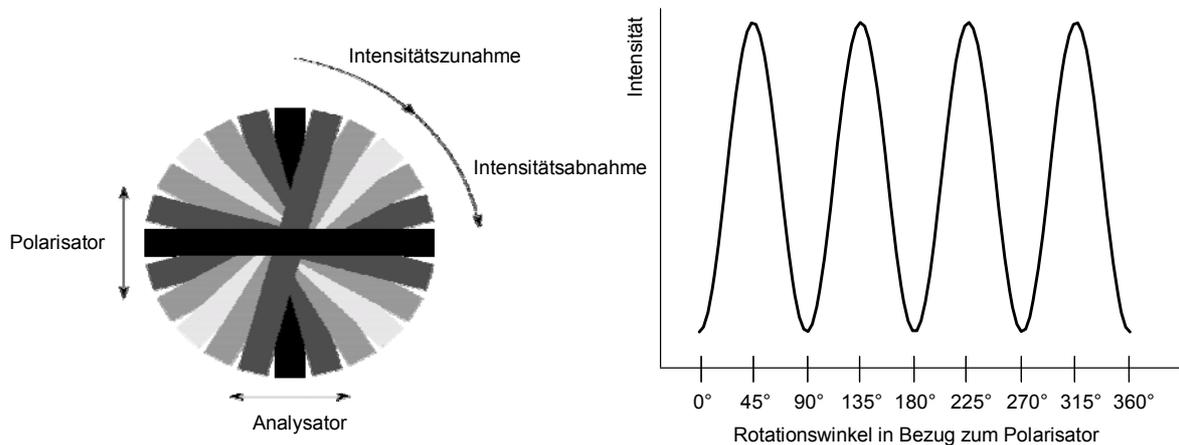


Abb. 2-16: Schematische Darstellung der Lichtintensität in einem Polarisationsmikroskop mit einer polarisierenden Probe im Strahlengang (links) und dem zugehörigen Intensitätsdiagramm (rechts); Die Balken stellen die Polarisationsrichtung des von der Probe erzeugten polarisierten Lichtes dar. Sofern es in der gleichen Richtung wie Polarisator oder Analysator liegt, erfolgt Auslöschung. Die Helligkeit der Balken veranschaulicht die Intensität. Der Intensitätsunterschied ist kontinuierlich, hier sind Rotationschritte von 15° dargestellt. Bei bevorzugter Orientierung des doppelbrechenden Objektes entspricht die Intensitätsänderung in Abhängigkeit vom Rotationswinkel einer Sinusfunktion (rechte Abb.).

Im Polarisationsmikroskop werden Analysator und Polarisator gekreuzt. Befindet sich keine Probe im Strahlengang entsteht ein Dunkelbild, weil der Lichtdurchgang verhindert wird. Wenn sich eine Probe im Strahlengang befindet, ist die Intensität des Polarisationsbildes von der Polarisationsrichtung der Probe abhängig. Sofern die Probe eine Polarisation des Lichtes in genau die Polarisationsrichtungen des Polarisator oder Analysators verursacht, entsteht durch Auslöschung ebenfalls ein Bild mit geringster Lichtintensität. Die größte Intensität des PLM-Bildes wird erzeugt, wenn die Polarisationsrichtung um 45° zum Analysator und Polarisator

versetzt ist. Des Weiteren wird die Intensität ebenfalls vermindert, wenn die doppelbrechende Probe nicht parallel sondern geneigt zur Betrachtungsebene liegt. Wenn die doppelbrechende Probe senkrecht zur Betrachtsebene liegt, variiert die Intensität bei Drehung der Probe nicht. Optisch kann also zwischen zufälliger Orientierung (keine bevorzugte Ausrichtung) und Orientierung senkrecht zur Betrachtungsebene nicht unterschieden werden.

Das im Dentin vorliegende faserbildende Kollagen vom Typ I verfügt wegen seiner kristallähnlichen Struktur über eine positive Eigendoppelbrechung mit der optischen Achse parallel zur Fibrillenachse sowie wegen der parallelen Anordnung der Kollagenfibrillen zu Fasern über eine positive Formdoppelbrechung mit der optischen Achse ebenfalls in Richtung parallel zur Fibrillenachse [85, 86]. Abb. 2-16 kann ebenfalls als schematische Darstellung der PLM-Bilder von ausgerichteten Kollagenfasern (z.B. Rattenschwanzsehne) in Richtung der im Bild dargestellten Balken interpretiert werden.

Der Kalziumhydroxylapatit hingegen verfügt über eine schwache negative Doppelbrechung in Richtung seiner c-Achse. Deshalb dominiert in einem unbehandelten Schliff die Doppelbrechung des Kollagens [85, 86].

2.2.4 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe zeilenweise mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Je nach Art des gewählten Detektors und des Modus kann zwischen Hochvakuum-REM (HVSEM), Niedervakuum-REM (LVSEM) und dem Umwelt-REM (ESEM) unterschieden werden. Im Hochvakuummodus treffen die Primärelektronen auf die Probe, die Sekundärelektronen aus oberflächennahen Schichten der leitfähig bedampften Probe herauslösen.

Im Niedervakuum- und Umweltmodus herrscht ein gesteuerter Wasserdampf-Partialdruck. Der Primärstrahl wird dadurch aufgespreizt (skirt-Effekt). Beim Zusammenstoß der Sekundärelektronen mit den Gasmolekülen werden diese ionisiert und weitere Elektronen werden frei. Es kommt zur signalverstärkenden Elektronenkaskade. Gleichzeitig strömt das ionisierte Gas zur Probe und sorgt für einen Ladungsausgleich. Das ermöglicht die direkte Untersuchung von nichtleitenden Proben.

Die niederenergetischen Sekundärelektronen werden von einem seitlich angebrachten Elektronendetektor mittels eines positiv geladenen Käfigs aufgefangen. Aufgrund der Lage der Oberflächentopografie zum Detektor entstehen helle Bereiche sowie Schatteneffekte. Da die Sekundärelektronen aus oberflächennahen Schichten austreten sowie außerdem mehr Elektronen aus Kanten als aus der

ebenen Oberfläche austreten können, sind mit diesem Modus besonders topografische Bilder möglich.

Bei Wahl eines (ringförmigen) Rückstreuelektronendetektors („Backscattering“) werden die hochenergetischen rückgestrahlten Primärelektronen nahe des Primärstrahls über der Probe erfasst. Sofern die Topografie der Proben vernachlässigbar ist, ist dieses Signal vor allem von der Ordnungszahl abhängig, so dass das erhaltene Bild Informationen über qualitative Materialunterschiede liefert.

2.2.5 Raman-Spektroskopie

Werden Moleküle mit monochromatischem Licht (z. B. einem Laser) bestrahlt, wird das Licht gestreut. Neben den Spektrallinien der Lichtquelle treten Spektrallinien auf, die gegenüber der Frequenz der Lichtquelle verschoben sind. Diese Linien sind nach dem indischen Physiker Raman benannt. Ursache für die Verschiebung der Frequenz ist der so genannte Raman-Effekt, der als unelastischer Stoß zwischen einem Photon und den Molekülen angesehen werden kann. Die Energie, die dabei abgegeben oder aufgenommen wird, entspricht der Differenz zwischen zwei Energieniveaus einer Molekülschwingung.

Das Spektrum mit den Informationen über die Verschiebungsfrequenz und Intensität des Signals sowie über die Polarisation des gestreuten Lichtes erlaubt Rückschlüsse auf Materialeigenschaften wie Zusammensetzung, Verspannung oder Entspannung und Orientierung.

Mit der Raman-Spektroskopie lassen sich biologische Materialien wie die zur Knochenfamilie gehörenden Materialien untersuchen. Insbesondere können gleichzeitig Informationen über den mineralischen Anteil (Phosphatverbindung) als auch über den Kollagenanteil (Amid I) erhalten werden [87-92].

Durch Intensitätsmessung und Mittelung der Amid I-Intensitäten [93] bei Veränderung der Polarisationsrichtung des verwendeten Lasers kann der Raman-Tensor berechnet werden, welcher entlang der Kollagenfaserachse orientiert ist, da die Bindung des Amid I parallel der Längsachse schwingt. Die größte Intensität wird gemessen, wenn die Kollagenfasern parallel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Lasers liegen.

Für Knochen wurde gezeigt, dass Raman-Spektroskopie ein geeignetes Werkzeug zur Bestimmung der Zusammensetzung als auch zur Bestimmung der Orientierung der organischen und anorganischen Bestandteile ist [94].

3 Experimentelles

3.1 Probenpräparation

Schwerpunkt dieser Arbeit waren Untersuchungen der Dentinstruktur mittels Röntgenstreuung. Für diese Methode waren dünne Dentinschnitte notwendig, die eine ausreichende Transmission der Röntgenstrahlung zur Erzeugung analysierbarer Streumuster gewährleisten. Die maximale Transmission und die dazugehörige Dicke ist mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz (3-1) kalkulierbar. Allerdings muss ein Kompromiss zwischen der idealen Dicke mit geringer Absorption und einer praktikablen Dicke der Probe in der Probenpräparation gefunden werden.

$$t = e^{-\mu*d} \quad (3-1)$$

t Transmission

μ linearer Absorptionskoeffizient der Probe, energieabhängig

d Dicke der Probe (Strahlweg)

3.1.1 Allgemeines

Für die vorliegende Arbeit wurden anonym und extern gesammelte, humane Mahlzähne (Molare) verwendet, die aus kieferorthopädischen Gründen entfernt wurden. Die Zähne waren augenscheinlich und klinisch gesund und wiesen keine sichtbare oder klinische Karies auf. Sie wurden in mit 0,1 % Thymol versetztem Leitungswasser bei 4°C gelagert. Mit dieser Desinfizierung sollte der Befall der Zähne mit Bakterien und Pilzen vermieden werden.

Die Molare wurden mit einer Digitalkamera (Nikon Coolpix 4500, Nikon Corporation, Tokio, Japan) fotografiert, um die Zuordnung der Dentinschnitte zur Lage und Richtung im Mund nach dem Trennen zu gewährleisten.

Um Kronendentin eindeutig charakterisieren zu können, ist es notwendig die DEJ zu erhalten. Dies stellt aber gleichzeitig eine zusätzliche Erschwernis für die Präparation dar, da der Zahnschmelz erheblich spröder als das Dentin ist. Beim Bruch des Zahnschmelzes können folgende Effekte auftreten: zum einen können durch die erhebliche Belastung durch die Präparation auch Teile der DEJ abbrechen, zum anderen ist es möglich, dass harte Zahnschmelzbruchstücke die weichere Dentinoberfläche beschädigen.

Auf Lösungsmittel während der Präparation wurde weitgehend verzichtet. Lediglich für die Entwässerung sowie für die Einbettung wurden Lösungsmittel genutzt.

Ein Vorteil der Röntgenstreuung ist, dass es für diese Methode nicht erforderlich ist, die Proben aufwändig zu präparieren. Probenschnitte können weitestgehend in ihrer natürlichen Form beibehalten werden.

3.1.2 Schneiden, Schleifen, Polieren

Die Zähne wurden mit einer wassergekühlten Niedriggeschwindigkeitsdiamantsäge (Isomet Buehler Ltd., Lake Bluff, Illinois, USA) getrennt. Die Schnitte wurden anschließend maschinell (Logitech PM5, Logitech Ltd., Glasgow, UK) geschliffen und poliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei grundlegende Präparationsvarianten entsprechend Abb. 3-1 durchgeführt.

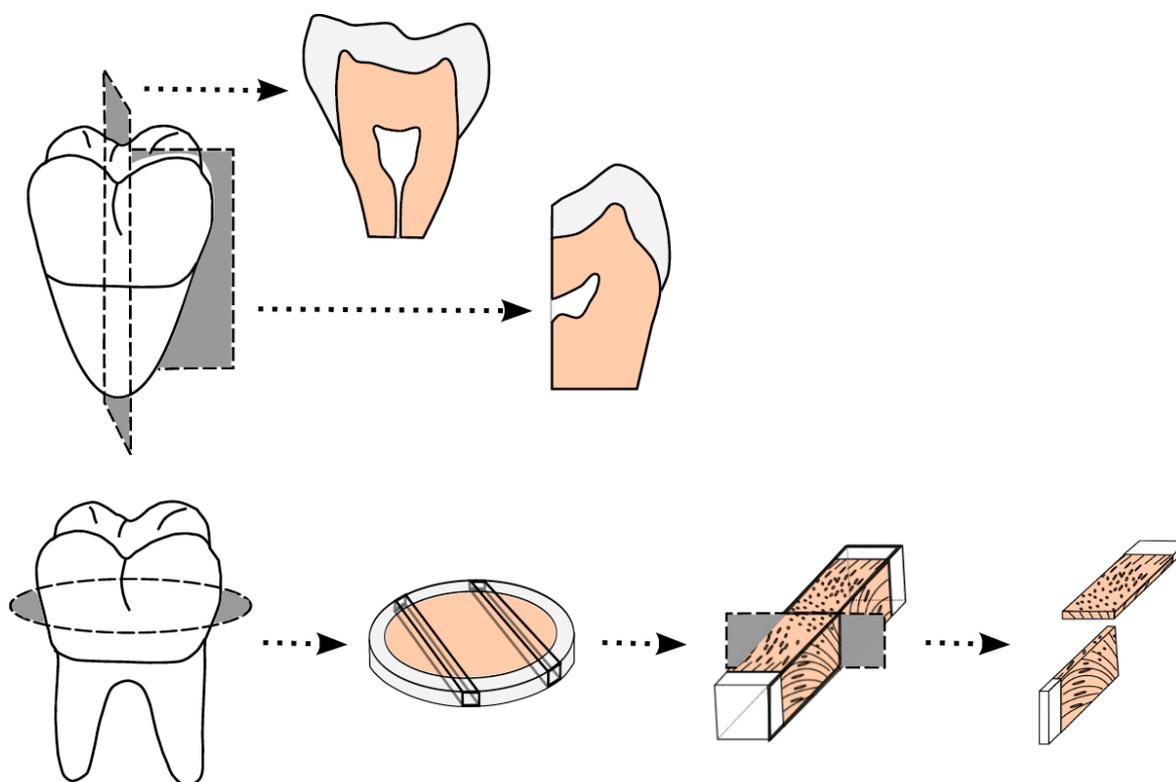


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der Probenpräparation, nicht maßstabsgetreu oben: Längsschnitte in mesio-distal und bukkal-lingual Richtung, unten: Querschnitt, aus dem kleine Dentinbalken in mesio-distaler Richtung gesägt wurden. Diese Balken wurden weiter zerteilt und jeweils in vertikaler und horizontaler Richtung in Dentinstreifen geschliffen und poliert.

Klinisch gesunde Molare wurden entlang der bukkal-lingualen (palatinal) oder mesio-distalen Richtung der Zähne längs geschnitten (Abb. 3-1, oben). Um Brüche während des Schleifens zu vermeiden, wurden die Dentinlängsschnitte an den Rändern mit einem nicht infiltrierend wirkenden Zweikomponenten-Acrylat auf Basis von kalt aushärtendem Polymerisat (Bosworth Trim, Bosworth Company Skokie, Illinois, USA) und MMA (Bosworth Company Skokie, Illinois, USA) übergossen. An-

schließendes Schleifen entfernte diese Schicht nicht vollständig, so dass die Ränder der Proben verstärkt wurden. Das zeigt schematisch Abb. 3-2.

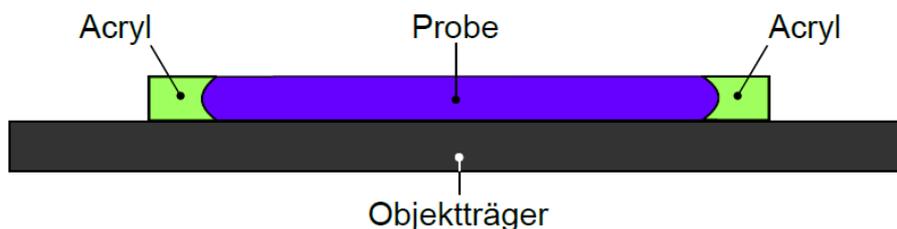


Abb. 3-2: Schematischer Längsschnitt durch Probe und Objektträger während der Präparation; Beim Polieren umfasst das Acrylat die Ränder der Probe, die davon verstärkt werden, so dass das Ausbrechen der Ränder verringert wurde.

Nach der Bearbeitung ließ sich das verbliebene Acrylat manuell leicht entfernen. Die damit erhaltenen Längsschnitte wurden auf eine durchschnittliche Dicke von 130 bis 180 μm und eine Endrauigkeit von 1 μm geschliffen und poliert. Abb. 3-3 bis Abb. 3-6 zeigen die so hergestellten Dentinschnitte und die Sicht der jeweiligen Zahnkrone von oben (Okklusalsicht) mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten. Die aus dem jeweiligen Zahn für nachfolgend beschriebene Untersuchungen verwendeten Zahnschnitte wurden hier zum Teil in ihrer vollen Länge abgebildet.

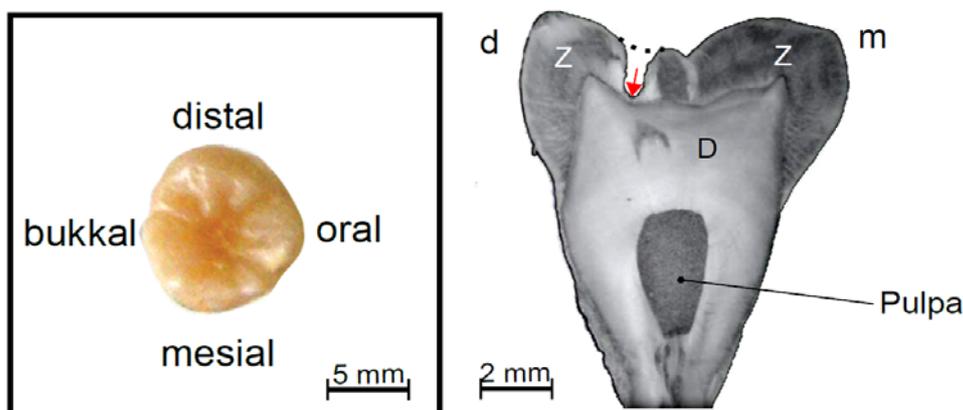


Abb. 3-3: Okklusalsicht auf den Molaren m1 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf den daraus entstandenen Schnitt, Reflexionsmodus. Der rote Pfeil markiert einen Einschnitt in den Zahnschmelz, der aber nicht bis an die DEJ reicht. d: distal, m: mesial, Z: Zahnschmelz, D: Dentin

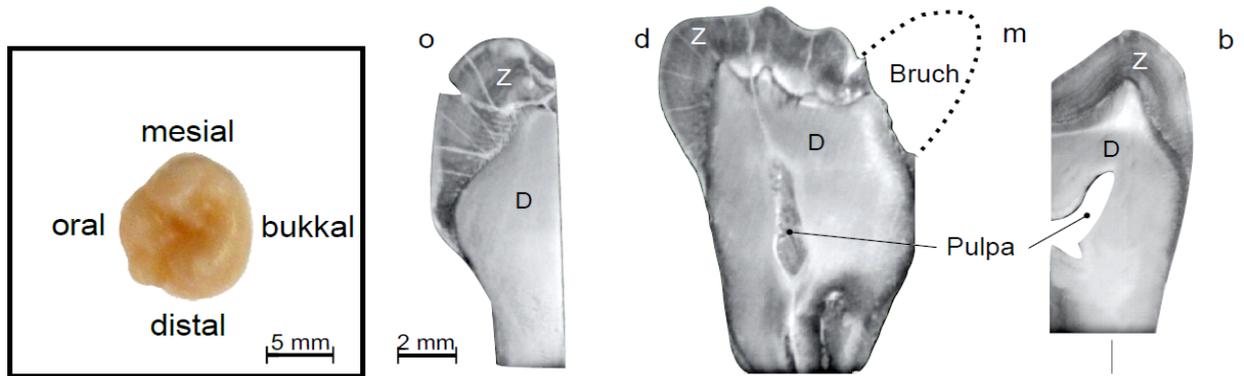


Abb. 3-4: Okklusalsicht auf den Molaren m2 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf die daraus entstandenen Schnitte, Reflexionsmodus; Im Zahnschmelz sind teilweise durchgehende Risse zu sehen, dies ist ein Zeichen für die enorme mechanische Belastung während der Präparation. Teilweise konnte Abbruch des Zahnschmelz nicht verhindert werden (s. mesiale Seite). Der Bruch verläuft an der DEJ, aber auf der Seite des Zahnschmelzes; o: oral, d: distal, m: mesial, b: bukkal

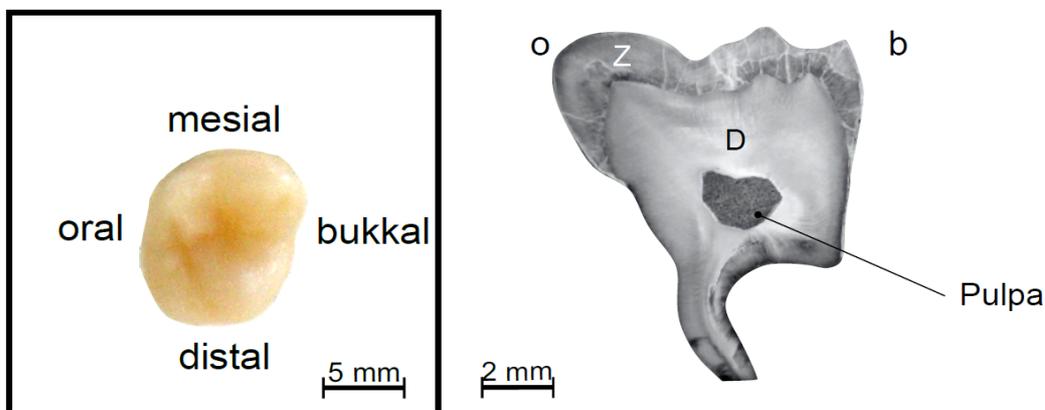


Abb. 3-5: Okklusalsicht auf den Molaren m3 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf den daraus entstandenen bukkal-lingualen Schnitt, Reflexionsmodus; o: oral, b: bukkal

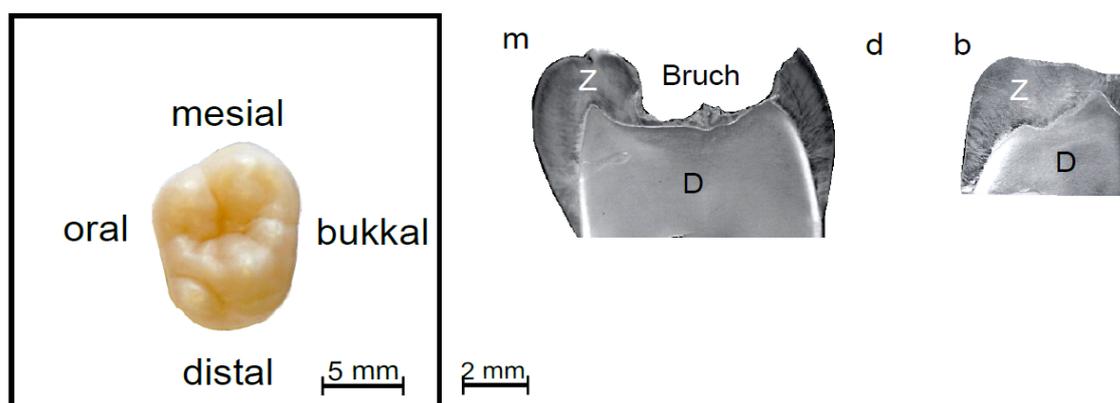


Abb. 3-6: Okklusalsicht auf den Molaren m4 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf die daraus entstandenen Schnitte, Reflexionsmodus

Außerdem wurde ein Zahn auf mittlerer Kronenhöhe quer geschnitten. Aus diesem Querschnitt wurden kleine Balken in mesio-distaler Richtung geschnitten. Diese Balken wurden mittig getrennt. Anschließend wurden diese Proben mittels aufstei-

Die Messverfahren wurden an zwei verschiedenen Instrumenten durchgeführt. Dabei war ein Messaufbau an der Strahlrohreinheit μ Spot (ID 02) integriert (s. 3.2.1.1) und der andere hingegen ein kompaktes Laborgerät (s. 3.2.1.2). Sie unterschieden sich insbesondere im Auflösungsvermögen.

3.2.1.1 Messverfahren mit Synchrotronstrahlung

Die vollständigen Dentin-Längsschnitte (im Gegensatz zu den Dentin-Streifen in Abb. 3-1, unten) wurden am μ Spot Strahlrohr der Berliner Elektronen-Speicherring Gesellschaft für Synchrotronstrahlung des Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (BESSY II) [3] untersucht. Die Proben waren aufrecht in Luft montiert. Sie wurden im Transmissionsmodus und durch reproduzierbare laterale Motorbewegungen in x-y-Richtung in der Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl in diskreten Schritten analysiert. Dabei wurden hunderte Streubilder pro Dentinschnitt mittels eines zweidimensionalen ortsauflösenden MCCD-Detektors (MarMosaic 225, Mar USA, Evanston, USA) aufgenommen (Abb. 3-8).

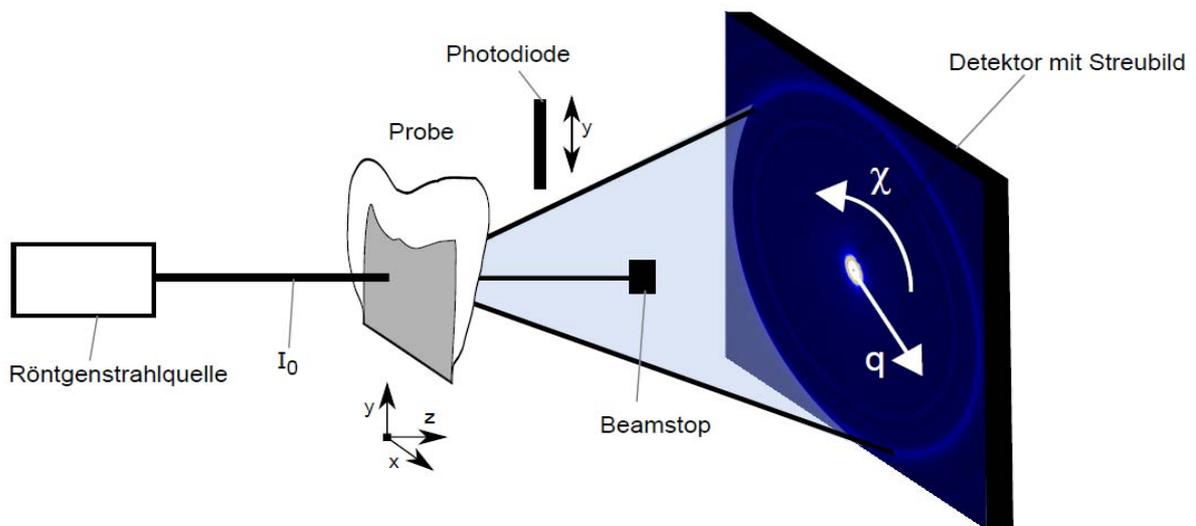


Abb. 3-8: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus an der Strahlrohreinheit μ Spot; Die Röntgenstrahlquelle mit Monochromator und Pinholes ist hier nur als Block (links) dargestellt. Sie trifft auf die in Luft stehend montierte Probe. Örtlich hinter der Probe kann wahlweise eine Photodiode in den Strahl eingeführt werden. So wird die eindimensionale Intensitätsmessung gewährleistet, die für die Transmissionsberechnung und die Kalibrierung des System benötigt wird (s. 3.2.1.3.1). Außerdem ist hinter der Probe der Beamstop montiert, der die Beschädigung des Detektors durch den hochintensiven Primärstrahl verhindert.

Es wurden zwei verschiedene Messungen durchgeführt:

- Zweidimensionale Flächenscans wurden durchgeführt, um Informationen über die Größe und Ausrichtung, einschließlich der Orientierung der Mineralpartikel in Bezug zur Lage im Zahn zu erhalten. Dabei wurden die Proben zeilenweise mit einem Strahl von 50 μ m Durchmesser in Abständen von 100 μ m x 100 μ m abge-

rastert: Die Wellenlänge betrug $0,827 \text{ \AA}$ ($E = 15 \text{ keV}$), die Integrationszeit war pro Bild 3 s, der Abstand zwischen Proben und Detektor betrug 352,5 mm.

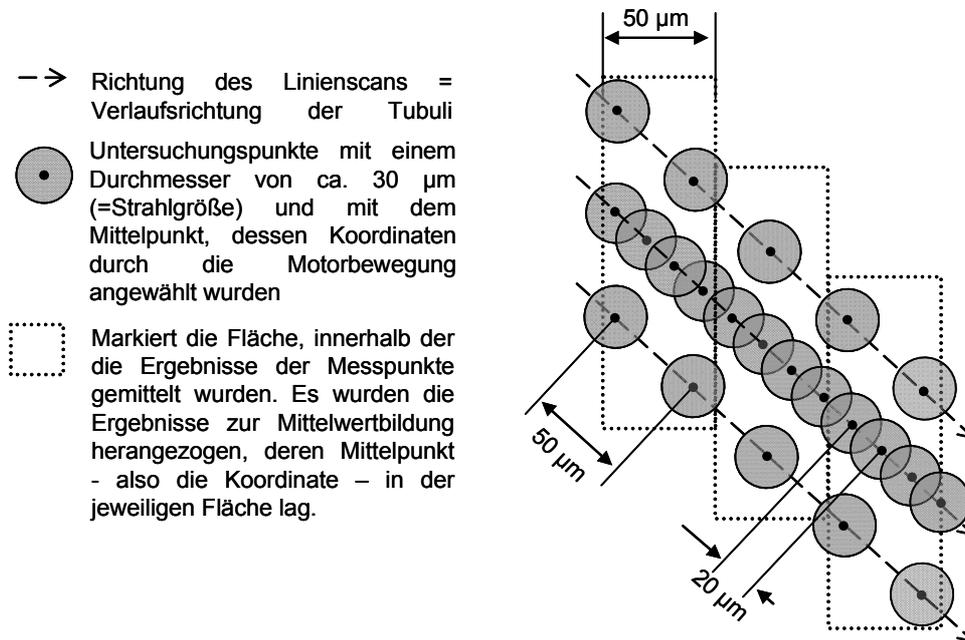


Abb. 3-9: Schematische Darstellung, wie entlang der Verlaufsrichtung der Tubuli (gebrochene Pfeile) untersucht wurde; Entlang dreier paralleler Geraden, die der jeweiligen örtlichen Verlaufsrichtung der Tubuli entsprechen, wurde das Dentin untersucht. Dabei zeichnen sich zwei dieser Analysen durch größere Schrittweite aus. Bei kleiner Schrittweite von ca. $20 \mu\text{m}$ (mittlere Linie) kam es aufgrund der Strahlgröße von $30 \mu\text{m}$ zu Überlappungen. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden gemittelt. Dazu wurden jeweils die Ergebnisse von mindestens sechs Messpunkten innerhalb einer Fläche von ca. $200 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (gestrichelt) zur Mittelwertbildung herangezogen.

b) Einzelne hochauflösende Linienscans in unterschiedlichen Regionen der Dentinschnitte, bei denen die Proben entlang der jeweiligen Tubulirichtung untersucht wurden, wurden durchgeführt, um sowohl eine detaillierte Einsicht in das Material bekommen zu können als auch die erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf die Verlaufsrichtung der Tubuli einordnen zu können. Insbesondere letzteres ist interessant, da diese in der Literatur oft als Bezugsrichtung für die Orientierung der mineralisierten Kollagenfasern beschrieben wird. Die Proben wurden gerade, entlang dieser Verlaufsrichtung mit einem Strahl von $30 \mu\text{m}$ Durchmesser in Abständen von $20 \mu\text{m}$ sowie jeweils örtlich ober- und unterhalb und parallel davon mit einer Schrittweite von $50 \mu\text{m}$ analysiert (s. Abb. 3-9). Zur späteren Auswertung wurden jeweils die Ergebnisse von mindestens sechs Messpunkten innerhalb einer Fläche von ca. $200 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ (wie in Abb. 3-9 schematisch gezeigt) gemittelt, um Informationen über die Mineralstruktureigenschaften im Dentin in dieser Auflösung zu erhalten. Die Wellenlänge betrug $0,688 \text{ \AA}$ ($E = 18 \text{ keV}$), die Integrationszeit war pro Bild 30 s, der Abstand zwi-

schen Proben und Detektor betrug 288,5 mm. Dabei wurden die Messungen unmittelbar unterhalb der Dentinhöcker (okklusal) sowie im seitlichen zervikalen Bereich des Dentins, ca. 1 mm oberhalb der Zahnschmelzkrante durchgeführt. Die Lage und Richtung der Messung wurde anhand eines optischen Weit-Abstands-Lichtmikroskops (Infinity Optical, Boulder, USA) bestimmt. Aus dem Verlauf des Linienscans konnte so dessen Winkel zur DEJ und der Abstand des jeweiligen Messpunktes zur DEJ ermittelt werden.

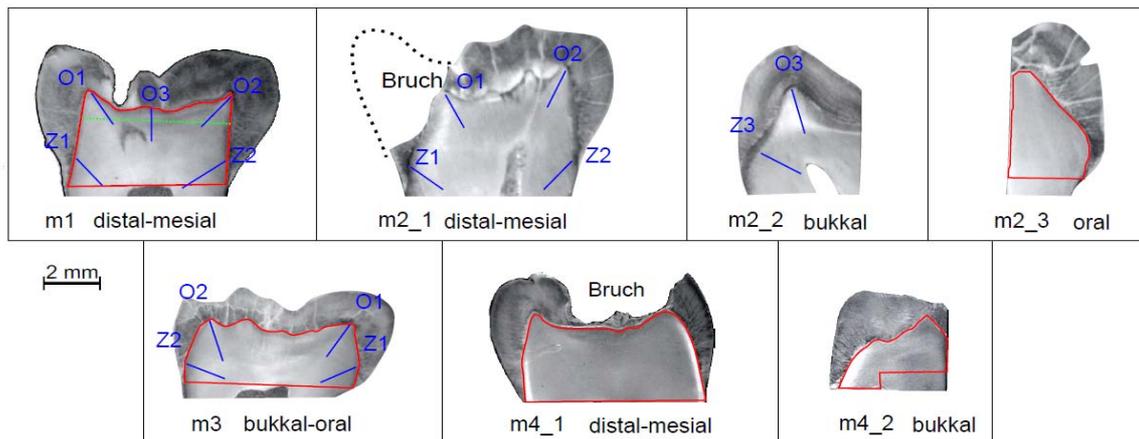


Abb. 3-10: Schematische Darstellung der Untersuchungspositionen in den jeweiligen Zähnen, die mit Synchrotron-Röntgenstrahlung untersucht wurden; Rote Umrandungen zeigen die Lage der Flächenabstrasterungen, blaue Linien zeigen die hochauflösenden Linienscans, wobei eine Linie drei parallele Linienscans repräsentiert. Die Positionen im okklusalen (O) und zervikalen (Z) Dentin werden mit Ziffern benannt, um sie im weiteren Verlauf dieser Arbeit unterscheiden zu können. Die grüne gestrichelte Linie am Molar m1 (links oben) zeigt die zusätzliche Messung, die mit verändertem Strahleinfallswinkel am Laborgerät (s. 3.2.1.2) durchgeführt wurde. Die Bezeichnungen der Zähne bedeutet: m = Molar, Ziffer = laufende Nummer der verwendeten Zähne (nicht zu verwechseln mit der medizinischen Bezeichnung, z. B. M1 = erster Molar), _Ziffer = laufende Nummer des Schnittes aus demselben Zahn.

Die Lage der Flächen- und Linienuntersuchungen im jeweiligen Dentinlängsschnitt zeigt Abb. 3-10. Es ist zu sehen, dass einige Dentinschnitte sowohl flächenmäßig als auch hochauflösend entlang der Tubuli untersucht wurden.

Aufgrund des speziellen Aufbaus dieser Strahlrohreinheit [3] ist es möglich, simultan die Klein- und Weitwinkelstreuung an der Position x, y der Probe durchzuführen. Ein typisches Streumuster zeigt Abb. 3-11.

Das System wurde für jede Messung mit Hilfe der Röntgenstreuung eines Kalziumhydroxylapatit-Standards hinsichtlich der Lage des Strahlzentrums und des Proben-Detektor-Abstandes kalibriert. Zur Ermittlung der Transmission wurden die Intensitäten des einfallenden (I_0) und ausfallenden Strahls (I) ins Verhältnis gesetzt. Diese Intensitäten wurden eindimensional mittels einer Photodiode (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, Ohio, U.S.A.) gemessen. Dabei wurde lediglich die Diode hinter der Probe direkt in den Strahl gefahren, ohne dass die Probe in ihrer Montage verän-

dert werden musste. Die Intensität des einfallenden Strahls I_0 entspricht der Intensität des Strahls ohne Probe I_{EB} („empty beam“).

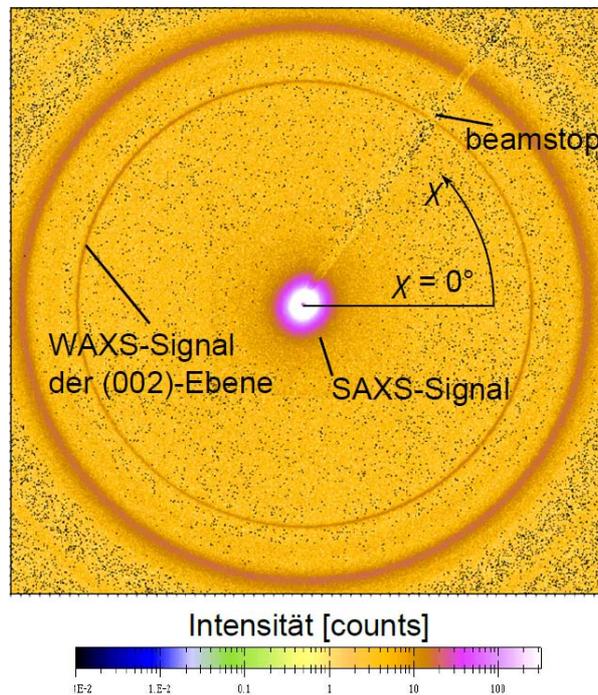


Abb. 3-11: Typisches Streubild von Dentin aus einer Messung an der μ Spot-Strahlrohreinheit (BESSY II) mit den simultanen Klein- und Weitwinkelreflexen; Außerdem wird die Integrationsrichtung von χ und die Lage von $\chi = 0$ gezeigt.

3.2.1.2 Messverfahren mit dem SAXS-Laborgerät

Es wurden auch Untersuchungen mit dem Kleinwinkelstreugerät NANOSTAR (Bruker AXS Ltd., Karlsruhe, Germany) durchgeführt. Dieses Laborgerät verfügt über eine $\text{CuK}\alpha$ -Quelle ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) als rotierenden Anodengenerator (M18XHF-SRA) und HiStar Vieldrahtproportionalzähler-Detektor (Bruker AXS, Karlsruhe, Deutschland, Madison (Wisconsin), USA).

Die Proben wurden stehend auf einen drehbaren Probenhalter montiert und von einem Röntgenstrahl mit einem Durchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$ durchstrahlt. Durch Rotation der Proben in diskreten Schritten wurden an gleichen Positionen Streubilder bei verschiedenen Strahleinfallswinkeln aufgenommen, um durch Analyse der gesamten Streumuster Einblick in die dritte Dimension der Eigenschaftsverteilungen zu erlangen, da jeweils immer nur die Mineralpartikel, die in der Ebene senkrecht zum einfallenden Strahl liegen, ein analysierbares Streumuster auf dem Detektor bilden.

Eine radiografische Transmissionsmessung war auch hier ohne Probendemontage über die Einfuhr einer Photodiode in den Strahl möglich. Die Kalibrierung (s. 2.2.1.2) wurde mittels Röntgendiffraktion an Silberbehenat durchgeführt.

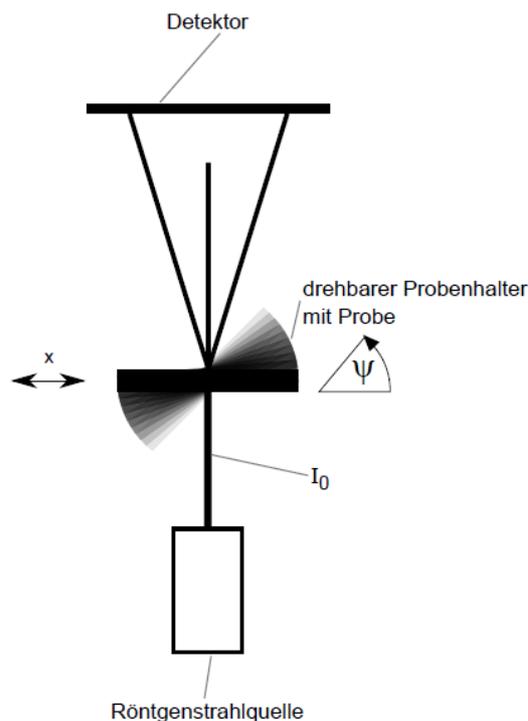


Abb. 3-12: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus am SAXS-Laborgerät, Ansicht von oben; Der Probenhalter ist in der Ebene senkrecht zum Strahl in den Richtungen x und y sowie rotierend in Richtung Ψ beweglich angeordnet. Die y-Richtung ist hier senkrecht zur Zeichnungsebene.

Mittels des hier beschriebenen Versuchsaufbaus wurden die längs und quer geschliffenen Dentinstreifen (s. Abb. 3-1, unten) sowie der Längsschnitt des Molaren m1 (s. Abb. 3-3) horizontal untersucht.

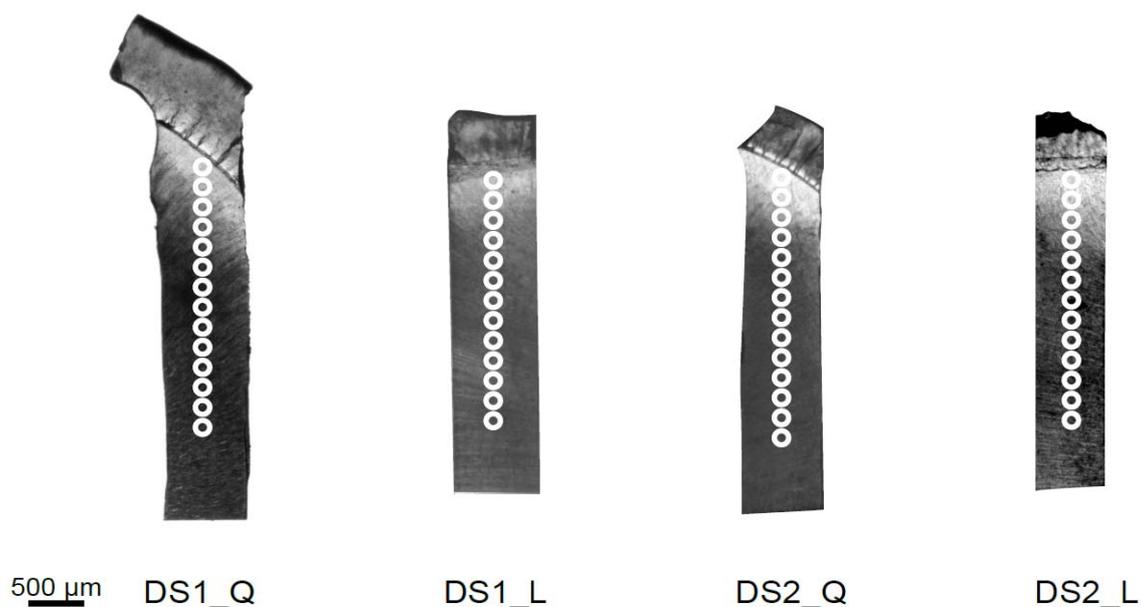


Abb. 3-13: Lichtmikroskopische Aufnahmen der vier streifenförmigen Proben für die Messungen am Laborgerät. Die weißen Kreise markieren die Messpunkte von einem Durchmesser von ca. 200 μm längs der Probe mit zunehmendem Abstand zur DEJ.

Da hier keine zylindrischen Proben rotierend untersucht wurden, erhöht sich der Weg des Strahls durch die Probe mit steigendem Winkel. Dies wird anschaulich in Abb. 3-14 dargestellt. Die schematische Darstellung zeigt, dass bei Drehung der Proben die Untersuchungsvolumina verändert werden.

Die Veränderungen der Dicke sowie äquivalent dazu auch die Breite können mit Gl. (3-2) berechnet werden.

$$d' = \frac{d}{\cos \Psi} \quad (3-2)$$

d Dicke der Probe = Strahlweg bei $\Psi = 0^\circ$

d' Strahlweg bei einem beliebigen Rotationswinkel Ψ (Abb. 3-12)

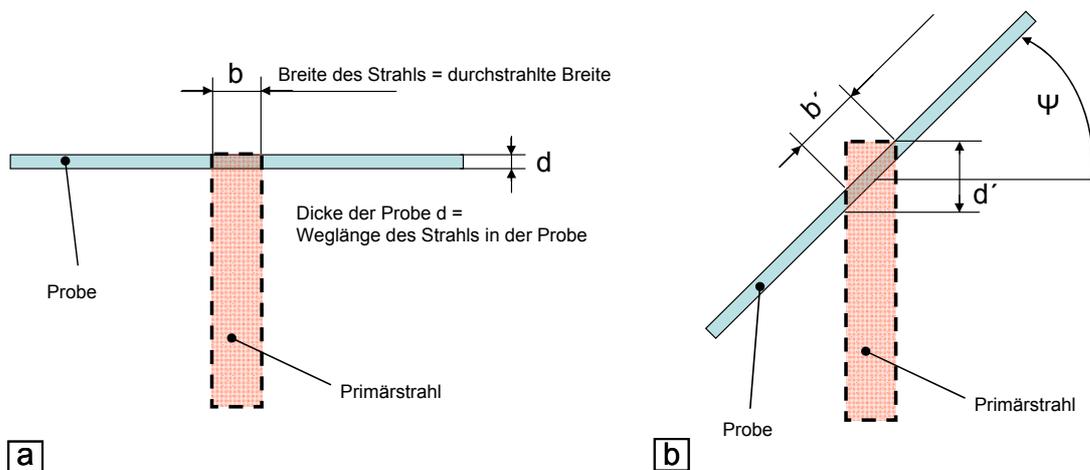


Abb. 3-14: Schematische Darstellung der Veränderung der Strahlweges in der Probe bei Rotation einer nicht-zylindrischen Probe; a) Wenn die Probe senkrecht zum Strahl liegt. In diesem Fall entspricht die Probendicke d auch dem Strahlweg und die Breite des Strahls entspricht der Breite der Probe b , die durchstrahlt wird. b) Wird aber die Probe aus der senkrechten Ebene zum Strahl herausgedreht, vergrößert sich die Weglänge des Strahls in der Probe in Abhängigkeit vom Drehwinkel Ψ zu d' . Ebenso verbreitert sich die Region, die vom Strahl durchstrahlt wird. Bei Rotation einer nicht-zylindrischen Probe sind also die verschiedenen Untersuchungsvolumina zu beachten.

3.2.1.3 Numerische Auswertungsverfahren

Die nachfolgend beschriebenen numerischen Auswertungsverfahren wurden sowohl für die Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung als auch für die Untersuchungen mit dem Laborgerät angewendet. Sofern einige Details instrumentenbedingt verschieden waren, wird darauf hingewiesen.

3.2.1.3.1 Kalibrierung und Hintergrundkorrektur

Die Überführung der Streuintensität aus den zweidimensionalen Streumustern in die eindimensionale Mittelung erfolgte mit dem Programm „Fit2D2 [95]. Zuvor wurde – wie in 2.2.1.2 beschrieben – der korrekte Proben-Detektor-Abstand unter

Verwendung des bekannten (002)-Kalziumhydroxylapatit-Reflexes ermittelt. Dafür wurde das Kalkulationsprogramm Origin (Origin 8G SR4, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) verwendet (s. Abb. 3-15).

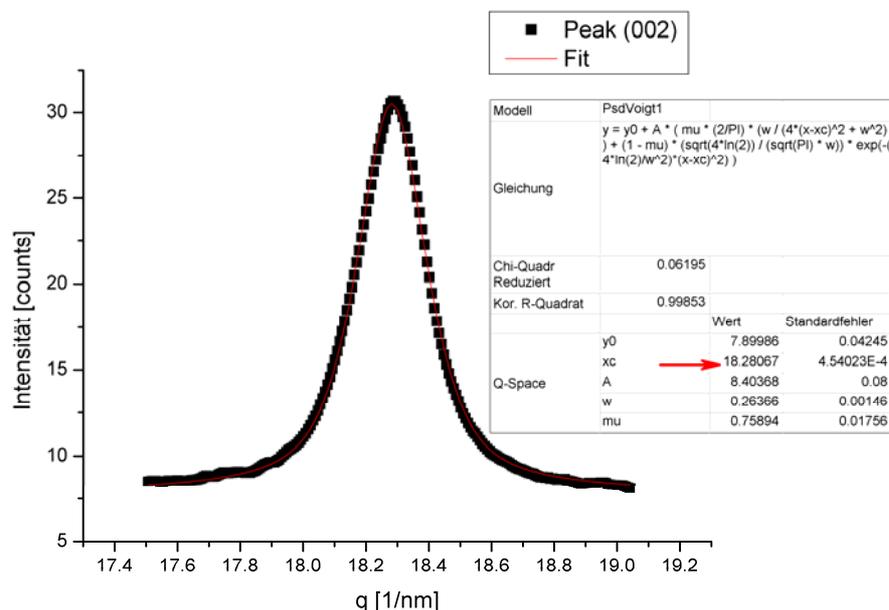


Abb. 3-15: Beispiel einer radialen Verteilungskurve des (002)-Peaks zur Kalibrierung Die schwarzen Quadrate zeigen die Messwerte. Der automatische Fit wird durch die rote Linie repräsentiert. Das Maximum der Verteilungslinie entspricht $18,281 \text{ nm}^{-1}$ (roter Pfeil), welcher mit der Peakposition der (002)-Ebene übereinstimmt.

Bei azimuthaler Mittelung wurde der Beamstop im Streubild maskiert, um fehlerhafte Intensitäten zu vermeiden. Allerdings wurde darauf bei der radialen Mittelung verzichtet, da in der weiteren Analyse die entsprechenden Winkelbereiche von der Auswertung ausgeschlossen wurden.

Bei der weiteren Analyse wurden die Kalkulations- und Analyseprogramme Sigmaplot (v11.0.0.75, Systat Software Inc., San Jose, California, USA), Origin (Origin 8G SR4, OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA) und Excel (Microsoft Corporation, USA) verwendet.

Die Korrektur der eindimensionalen Intensitäten $I(q)$ und $I(\lambda)$ wurde wie in Kap. 2.2.1.2 beschrieben vorgenommen. Die Synchrotronstrahlung hat zwar den Vorteil, dass die Wellenlänge variiert und damit die Messauflösung und die Messgeschwindigkeit den Untersuchungsobjekten angepasst werden können, die es ermöglichen, millimetergroße Bereiche innerhalb von 1-2 Tagen zu analysieren. Nachteilig ist jedoch, dass die Energie des einfallenden Strahls nicht konstant ist, sondern im Laufe einer Elektronenspeicherschicht exponentiell abnimmt.

Um dennoch zu gewährleisten, dass während der langwierigen Messungen für jeden Messpunkt x, y eine Transmission unabhängig von der verbliebenen Energie der Speicherringelektronen berücksichtigt wird, wurde angenommen, dass die In-

intensität des einfallenden Strahls $I_{EB} = f(\text{Energie der Speicherringelektronen})$. So konnte anhand des Verlaufs der Elektronenenergie im Speicherring und mit einzelnen gemessenen I_{EB} (außerhalb der Probe) für jeden Messpunkt die theoretische Intensität $I_{EB(\text{fit})}$ extrapoliert werden (Abb. 3-16) und eine vom Zeitverlauf der Elektronenspeicherringlaufdauer unabhängige Transmission für jeden Punkt der Probe errechnet werden (3-3).

$$t = \frac{I}{I_0} = \frac{I_{x,y}}{I_{EB(\text{fit})}} \quad (3-3)$$

t Transmission

$I_{x,y}$ Intensität des ausfallenden Strahls, konkret an der Position x, y mittels Photodiode gemessen

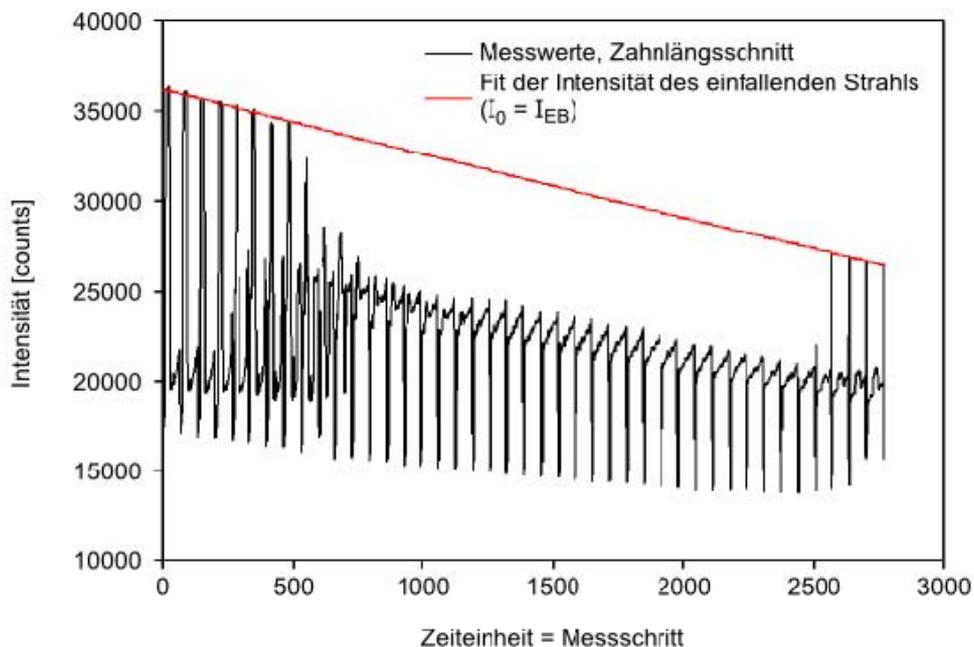


Abb. 3-16: Typischer Verlauf einer Intensitätsmesskurve mittels Photodiode an der μ Spot-Strahleinheit (BESSY II); Die höchsten Intensitäten werden gemessen, wenn die Probe außerhalb des Stahls ist. Diese Intensität entspricht I_{EB} , die nicht konstant während einer lang andauernden Messung ist. Die mittleren und niedrigen Intensitäten entsprechen der Durchstrahlung des Dentins bzw. Zahnschmelzes. Der Fit I_{EB} (rot) entspricht der Intensität, welche zur jeweiligen Zeiteinheit außerhalb der Probe gemessen worden wäre. Dabei wurde die Motorrücklaufzeit zum Anfangspunkt der jeweiligen Messreihe vernachlässigt.

Um die umfangreichen Datenmengen von mehr als 2000 Streubildern pro Zahn-schnitt auswerten zu können, wurden automatisierte Analyseverfahren mittels Makros im Kalkulationsprogramm „Excel“ entwickelt. Diese sind für die T- und Rho-Parameterberechnung im Anhang beigelegt.

3.2.1.3.2 Berechnung des Mineralvolumenanteils

Aufgrund des veränderlichen Mineralgehaltes, wie er im Dentin vorzufinden ist (s. 2.1.3) kann dieser zur Berechnung der Mineralplättchendicke Gl.(2-18) nicht vernachlässigt werden. Um eine fundierte Aussage über die Dicke der Hydroxylapatit-Plättchen machen zu können, wurde der örtliche Mineralvolumenanteil über die Absorption während der Untersuchung bestimmt.

Wie oben beschrieben, wurde für jede Messposition die Transmission ermittelt. So konnte für jede gemessene Intensität $I_{x,y}$ an der Position x, y nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (3-4) und mit Kenntnis der örtlichen Dicke der Probe (s. 3.2.2.1) der örtliche mittlere lineare Absorptionskoeffizient ermittelt werden(3-5).

$$t = \frac{I_{x,y}}{I_0} = e^{-\mu(x,y) \cdot d(x,y)} \quad (3-4)$$

$\mu(x,y)$ örtlicher mittlerer linearer Absorptionskoeffizient der Probe an der Position x, y

$d(x,y)$ örtliche Dicke der Probe an der Position x, y (Strahlweg an Position x, y)

$$\mu(x,y) = \frac{I}{d(x,y)} * -\ln\left(\frac{I_{x,y}}{I_0}\right) \quad (3-5)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient ist energieabhängig und fällt mit steigender Energie der Strahlung exponentiell ab [96]. Es wurden für die zwei verschiedenen Messungen mit Synchrotronstrahlung ($E = 15$ und 18 keV) zwei Verteilungskurven der linearen Absorptionskonstante ermittelt..

Für Dentin werden – wie für die knochenähnlichen Materialien – der Wasseranteil sowie die nicht-kollagenen Proteine vernachlässigt (s. auch Kap. 2.2.1.3), so dass das trockene Dentin als Zweistoffsystem aus Kollagen und mineralischer Phase vereinfacht wird. So setzt sich im trockenen Dentin der Absorptionskoeffizient $\mu(x,y)$ aus dem Anteil der organischen Matrix μ_{org} , dem Kollagen, sowie dem mineralischen Anteil $\mu_{mineral}$ zusammen(3-6).

$$\mu(x,y) = (1 - \Phi_{x,y})\mu_{org} + \Phi_{x,y}\mu_{mineral} \quad (3-6)$$

$\Phi_{x,y}$ örtlicher Mineralvolumenanteil der Probe an der Position x, y

$1 - \Phi_{x,y}$ örtlicher Volumenanteil der organischen Komponente

Mit Kenntnis der linearen Absorptionskoeffizienten der organischen und der mineralischen Phase wird der Mineralvolumenanteil errechenbar (3-7).

$$\Phi_{x,y} = \frac{\mu(x,y) - \mu_{org}}{\mu_{mineral} - \mu_{org}} \quad (3-7)$$

Der lineare Absorptionskoeffizient des Kollagens wurde als der eines allgemeinen Proteins angenommen. Es wurden Werte aus der Literatur [97] für beide Energien

von 15keV ($\mu_{Protein} = 1.521 \text{ cm}^{-1}$) und 18keV ($\mu_{Protein} = 0.850 \text{ cm}^{-1}$) genutzt. Unter zu Hilfenahme der Messungen am Zahnschmelz der Probe, für welches mit einem mineralischem Volumenanteil von 96% [4] ebenfalls Gleichung (3-6) gilt, wurde nun angenommen, dass das Produkt $(1 - \Phi_{x,y})\mu_{org}$ vernachlässigbar klein ist. Somit entspricht der örtliche mittlere lineare Absorptionskoeffizient des Zahnschmelzes annähernd dem linearen Absorptionskoeffizienten der mineralischen Komponente, des Kalziumhydroxylapatits, Gleichung (3-7) wird nun vereinfacht zu

$$\Phi_{x,y} = \frac{\mu(x, y) - \mu_{Protein}}{\mu_{Zahnschmelz} - \mu_{Protein}} \quad (3-8)$$

3.2.1.3.3 Berechnung des T-Parameters

Eine wichtige Strukturcharakteristik des mineralisierten Kollagens ist die Größe der Mineralpartikel. Darüber gibt der formunabhängige T-Parameter Auskunft, der mit der kleinsten Dimension des streuenden Objektes korreliert.

Die Berechnung des T-Parameters erfolgt durch Teilberechnung der Porod-Konstante und der Integralintensität (2-7).

Für jede Messung wurde q_P entsprechend Abb. 2-12 bestimmt sowie der Bereich $q > q_P$, in dem das Porod'sche Gesetz (2-6) gilt. Eine exemplarische Darstellung einer radialen Intensitätsverteilung eines Dentinkleinwinkelstreusignals zeigt Abb. 3-17.

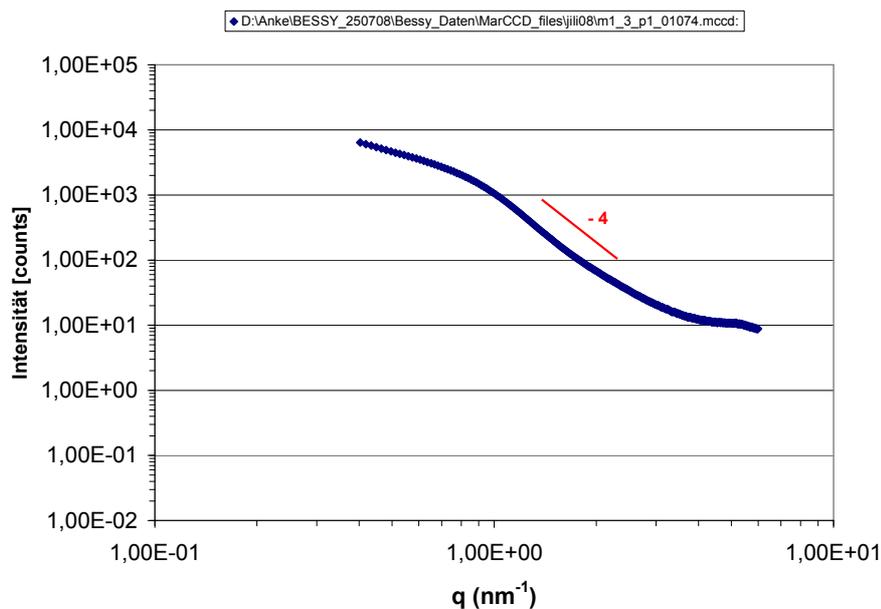


Abb. 3-17: Radiale Verteilungsfunktion eines Kleinwinkelstreubildes von Dentin mit Guinier-Porod- und Bragg-Bereich; Im Porod-Bereich gilt das Porod-Gesetz (2-6) und ist mit dem Anstieg -4 (rot) gekennzeichnet

Die Porod-Konstante wird mittels linearer Extrapolation für große q im Porod-Plot (beispielhaft in Abb. 3-18 dargestellt) ermittelt.

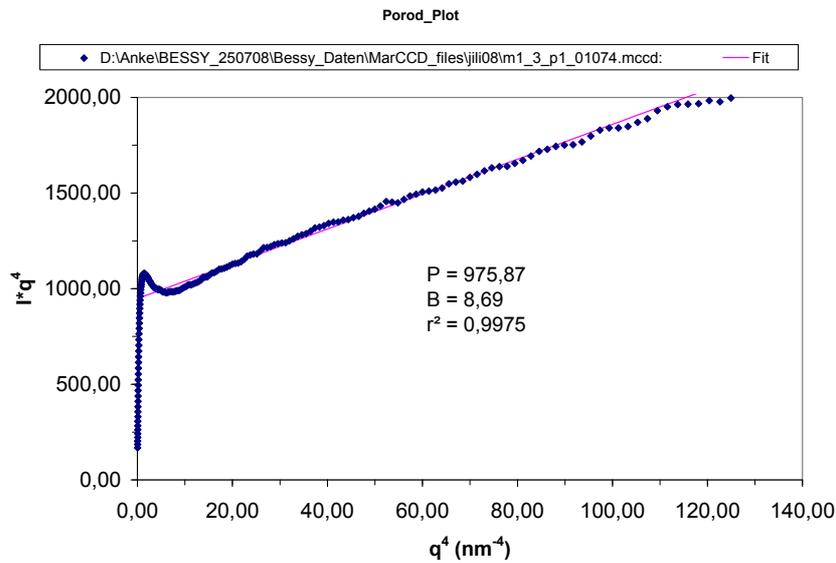


Abb. 3-18: Porod-Plot einer radialen Intensitätsverteilung von Dentin mit gefittetem Porod-Bereich; Inliegend sind für dieses spezielle Beispiel errechnete Porod-Konstante, Anstieg des Fits und Bestimmtheitsmaß r^2 angegeben.

Die Integralintensität wurde, wie in (2-9) bis (2-12) beschrieben, als Fläche unter der Kratky-Kurve berechnet. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 3-19.

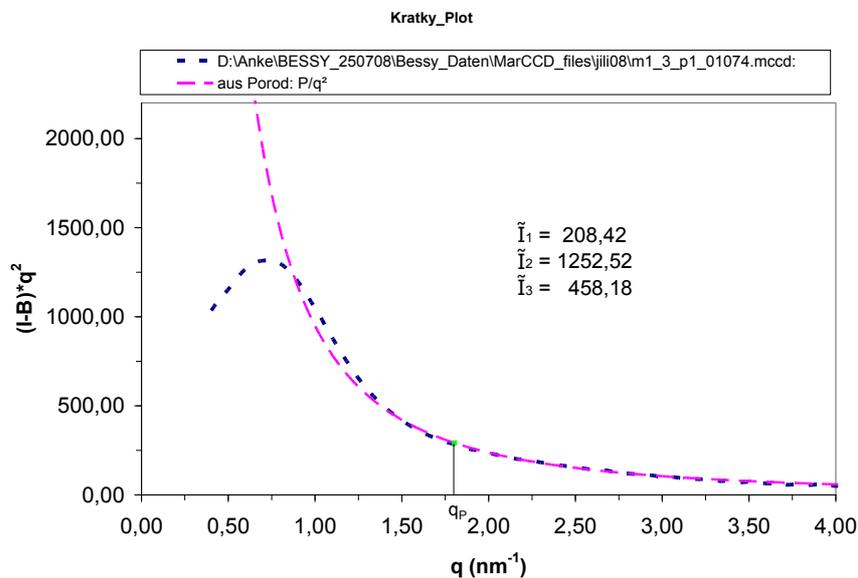


Abb. 3-19: Kratky-Plot einer radialen Intensitätsverteilung von Dentin (blau) mit der Extrapolation für große q aus dem Porod-Plot (pink) Diese analytische Funktion wurde ab q_P (grün) für die Berechnung von \tilde{I}_3 genutzt. Inliegend sind die ermittelten Werte (für dieses Beispiel) angegeben.

3.2.1.3.4 Berechnung des W-Parameters

Nach der Bestimmung des T-Parameters und dem Mineralvolumenanteil für den Molaren m_1 konnte nun eine bessere Einschätzung der Dicke der Mineralplättchen nach der Gl. (2-19) in Kap. 2.2.1.3 vorgenommen werden. Für jede Flächeneinheit der entsprechenden Untersuchung wurde die Dicke der Mineralplättchen konkret nun nach Gl.(3-9) bestimmt.

$$W_{x,y} = \frac{T_{x,y}}{2(1 - \Phi_{x,y})} \quad (3-9)$$

3.2.1.3.5 Berechnung des ρ -Parameters

Der ρ -Parameter ist der Ausrichtungsgrad der Mineralplättchen. Dieser wird über die azimuthale Verteilungsfunktion $I(\chi)$ ermittelt. Durch eine ungenaue Bestimmung des Primärstrahlmittelpunktes wird der Verlauf dieser Verteilungskurve stark gestört und führt zu falschen Berechnungen der Orientierung und des Ausrichtungsgrades der Mineralplättchen.

Leider war die Bestimmung der Strahlmittelpunktkoordinaten oftmals nicht reproduzierbar, so dass in der Wiederholung der Bestimmung nur ähnliche Koordinaten ermittelt werden konnten. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Automatisierungsverfahren einschließlich entsprechender Kontrollkriterien entwickelt, in dem die exakte Bestimmung des Strahlzentrums und damit eine korrekte Bestimmung dieser Verteilungskurve durchgeführt wurde. Dazu wurde das zweidimensionale Streubild eines Messpunktes neunmal mit neun verschiedenen Strahlmittelpunktkoordinaten (Abb. 3-20) sphärisch-radial nach dem Azimuthalwinkel χ gemittelt.

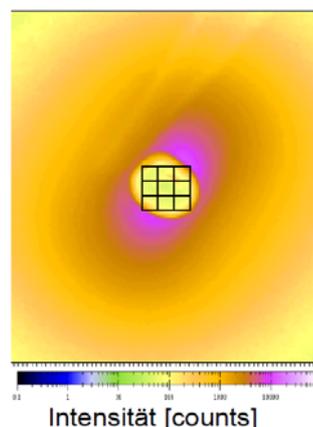


Abb. 3-20: Schematische Darstellung der neun verschiedenen Strahlmittelpunktpixel anhand der starken Vergrößerung von Abb. 3-11, nicht maßstabsgetreu

Die Ergebnisse für jeden Messpunkt waren eindimensionale Verteilungskurven die nach folgenden Kriterien überprüft wurden:

Dabei sollten

- die Differenz der Intensität der Minima ≈ 0 (oder sofern diese im Beamstop-Bereich lagen: Differenz der Intensität der Maxima ≈ 0),
- die Differenz der Peakbreiten ≈ 0 sowie
- die Differenz der Winkel der Minima $\approx 180^\circ$ sein.

Dabei muss erwähnt werden, dass hier keine Peakhalbwertsbreiten verglichen wurden, da diese Bestimmung aufgrund des Beamstop-Bereichs nicht gewährleistet werden konnte. Es wurden jeweils die Differenzen der Peakbreiten bei $1/3$ zwischen der Maximum- und Minimumintensität bestimmt (s. Abb. 3-21).

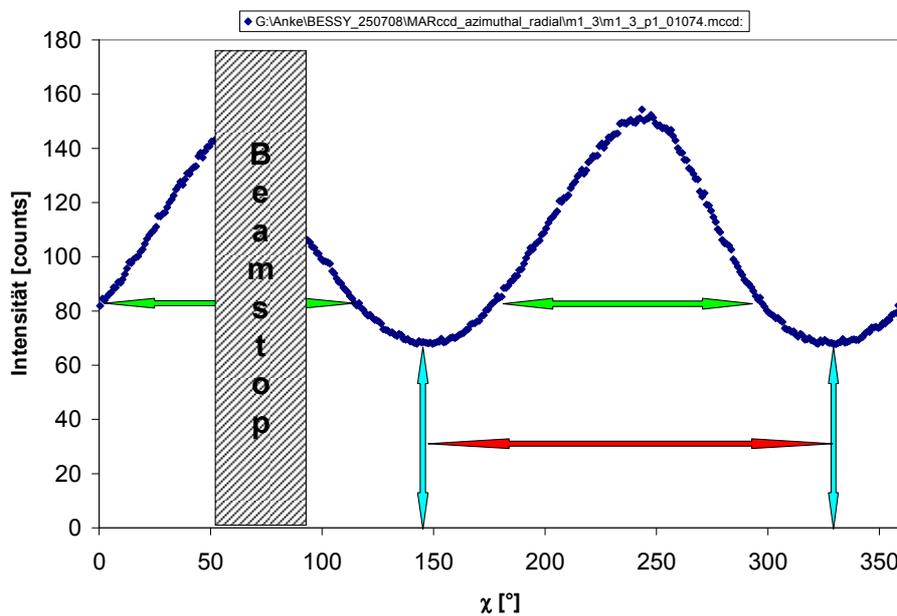


Abb. 3-21: Azimuthale Verteilungskurve eines Streumusters (dunkelblau) mit schematischer Markierung des nicht berücksichtigten Bereiches des Beamstops (schraffiert); Die Differenz zwischen den Intensitäten des Minima (türkis) sowie die Differenz der Peakbreiten (grün) sollten ≈ 0 sowie der Winkelunterschied zwischen den Minima sollte $\approx 180^\circ$ betragen.

Aus den so ermittelten korrekten Verteilungskurven wurden der Orientierungsgrad der Mineralpartikel (s. Abb. 2-14, Gleichung (2-14)) sowie der Ausrichtungswinkel bestimmt.

3.2.1.3.6 Konstruktion des reziproken Körpers für dreidimensional ermittelte Kleinwinkelstreumuster

Wie oben beschrieben (Kap. 2.2.1.1) sind die Kleinwinkelstreumuster Schnitte des reziproken Körpers der streuenden Objekte. Zur dreidimensionalen Bewertung der Orientierung der realen Streuobjekte, im Dentin die Kalziumhydroxylapatit-Plättchen, ist die Konstruktion des reziproken Streukörpers hilfreich.

Dazu wurden die Intensitäten der Kleinwinkelstreumuster, die bei schrittweiser Drehung der Probe aufgezeichnet wurden, zweidimensional über den Azimutalwinkel χ und den Streuvektor q summiert. Dies wurde mit Hilfe des Bearbeitungsprogramms Fit2D [95] durchgeführt. In der vorliegenden Arbeit wurden Rotationswinkel von 0° bis 45° in Schrittweiten von 5° gewählt. Für eine dreidimensionale Darstellung wurden deshalb fehlende Messwerte in Schritten von einem Grad linear interpoliert. Anschließend wurden diese Intensitäten virtuell einer Volumeneinheit (Voxel) zugeordnet, so dass ein Teilkörper aus Isointensitätslinien entstand. Die Visualisierung wurde mit dem „3D-Volume-Viewer“ des Programms „ImageJ“ realisiert.

3.2.1.3.7 Bestimmung der Orientierung sowie des Ausrichtungsgrades des gesamten Mineralanteils im Dentin

Bei Messung mittels Synchrotronstrahlung mit dem speziellen hier angewandten Messaufbau [3] konnte simultan die Weitwinkelstreuung für jede Messkoordinate aufgenommen werden. Die Gitterebene (002) des Kalziumhydroxylapatits (s. 2.2.1.2.4) im Dentin ergibt einen deutlichen Reflex bei $q = 18,281 \text{ nm}^{-1}$ (s. Abb. 3-11). Dieser wurde für die weitere Analyse verwendet. Die Datenbearbeitung ähnelt 3.2.1.3.4. Durch radiale Integration in den Grenzen von $q_{\min} = 17,0 \text{ nm}^{-1}$ und $q_{\max} = 19,0 \text{ nm}^{-1}$ wurde die azimuthale Verteilungskurve der Intensität berechnet. Der Grad der Orientierung wurde mittels (2-14) bestimmt. Zu beachten war, dass hier der azimuthale Winkel χ dem Winkel der Maxima der Verteilungskurve der Orientierung der Gitterebene (002) entspricht.

Diese Auswertung wurde vergleichend zum ρ -Parameter der Kleinwinkelstreuung an der Probe m1 durchgeführt.

3.2.2 Andere Messverfahren

3.2.2.1 Mikro-Computertomografie

Mikro-Computertomografie wurde in der vorliegenden Arbeit zur exakten Bestimmung der Dicke $d(x, y)$ der Zahnlängsschnitte verwendet, um den linearen Absorptionskoeffizienten für jeden Messpunkt (3-5) zu bestimmen. Die Proben wurden im Mikrotomograph (SkyScan 1072, NRecon v.1.51, Skyscan, Kontich, Belgien) durchstrahlt. Es wurde ein Röntgenstrahl der Energie 100 keV, 98 μA genutzt. Damit wurde eine Pixelauflösung von 11 μm erzielt. Die mit einer Belichtungszeit von 4 s aufgenommenen Bilder wurden mittels Standard gefilterter Rückprojektion rekonstruiert. Entlang der virtuellen Schnitte der 3D-Rekonstruktion wurde die Dicke der Probe bestimmt. Da diese Messungen nicht mit einer Genauigkeit von 100 μm

– entsprechend der Auflösung der Röntgenstreuuntersuchung – durchgeführt werden konnte, wurden fehlende Dicke für jeden Messpunkt der Kleinwinkelmessung linear interpoliert.

3.2.2.2 Polarisationsmikroskopie (PLM)

Die Polarisationsmikroskopie wurde verwendet, um zusätzliche Informationen zur Orientierung des mineralisierten Kollagens zu erhalten.

Dazu wurde ein weiterer Molar in entlang der mesio-distal Richtung getrennt und uneingebettet auf eine Dicke von ca. 70 μm mit einer Endrauigkeit von 1 μm geschliffen und poliert (s. Abb. 3-22). Dazu wurde eine Schleif- und Poliermaschine kleiner Probenmaße (Mnimet 1000, Buehler Ltd., Lake Bluff, Illinois, USA) verwendet.

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden am Mikroskop Leica DM RXA2 (Leica microsystems, Cambridge, UK) durchgeführt, das durch Einschub eines Analysators und Polarisators auch im PLM-Modus genutzt werden kann. Nach Drehung des Analysators in die Dunkelstellung wurde die Probe kontinuierlich drehbar zwischen Analysator und Polarisator montiert. Die Aufnahmen wurden mit einer angeschlossenen Digital-Kamera (Leica DFC 490 R2, Cambridge, UK) durchgeführt.

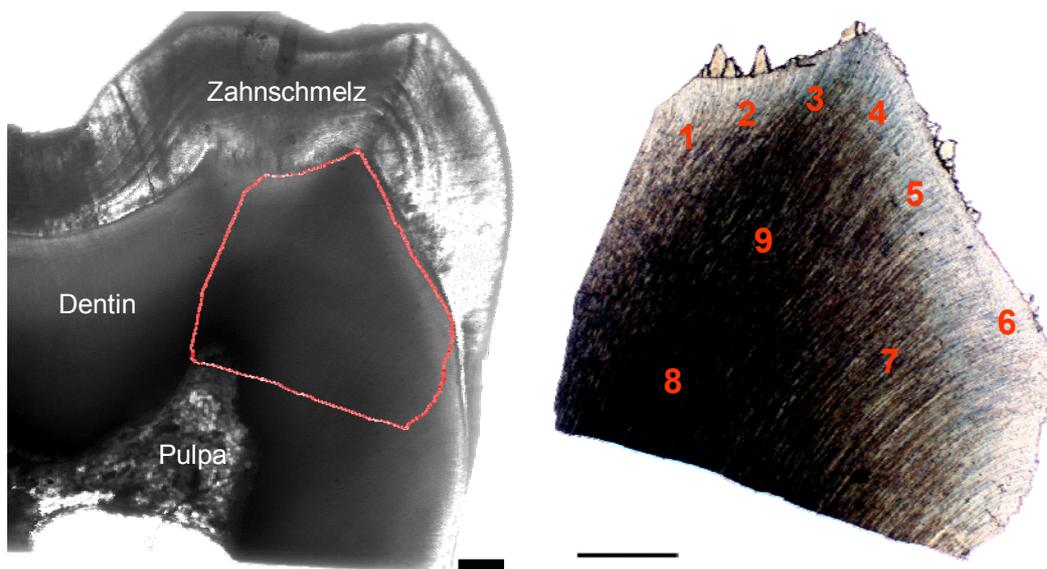


Abb. 3-22: Links: Ausgangsschnitt, aus der die Untersuchungsprobe präpariert wurde; Der Umriss zeigt die Lage der Probe im Zahnlängsschnitt; Das Bild rechts zeigt die präparierte Schliffprobe, mit restlichem Zahnschmelz an der DEJ. Die untersuchten Regionen (regions of interest: ROI) wurden mit den Ziffern 1 bis 9 markiert. Beide Skalenbalken entsprechen 500 μm .

Neben Untersuchungen an der unbehandelten Probe wurde der Dentinlängsschnitt außerdem stufenweise demineralisiert und ebenfalls polarisationsmikroskopisch untersucht. Die Demineralisierung wurde mit einer 10% EDTA-Lösung durchge-

führt. Dazu wurde aus fest vorliegender EDTA (Sigma-Aldrich, Steinheim, Deutschland) die Lösung hergestellt. Um die Löslichkeit bei einem neutralem pH-Wert zu gewährleisten, wurde zusätzlich, bezogen auf die gesamte Lösung, 3,6 % festes Natriumhydroxid (Fluka) zugegeben.

Die Kollagenstabilisierung während der Demineralisierung wurde mittels einer 4 % igen Glutaraldehyd-Lösung gewährleistet.

Beide Lösungen wurden gleichzeitig im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Zur Verbesserung der Austauschbedingungen wurde die Demineralisierung leicht schwingend (Kombischüttler KI2, Edmund Bühler GmbH, Hechingen, Deutschland) mit einer Frequenz von ca. 30 Schwingungen pro Minute durchgeführt.

Um eine Verschiebung während der Demineralisierung, die stufenweise in EDTA-Lösung außerhalb des Mikroskops durchgeführt wurde, zu vermeiden und so die Vergleichbarkeit der Aufnahmen zu gewährleisten, wurde der Dentinschnitt auf dem Glasobjektträger an den Rändern mit Bifix QM (Voco, Cuxhaven, Deutschland) angeätzt und fixiert.

3.2.2.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für elektronenmikroskopische Aufnahmen wurde ein Feldemissions-Umweltrasterelektronenmikroskop (FE-ESEM) (FEI Quanta 600 FEG, FEI Company, Hillsboro, Oregon, USA), bei Spannungen zwischen 10 und 20 keV, im Hoch- bzw. Niedervakuum ($p < 6 \cdot 10^{-4}$ Pa bzw. $p \approx 10$ Pa) verwendet.

Die lufttrockenen Proben wurden im Exsikkator einige Tage gelagert, bevor sie mit Kohlenstoff bedampft wurden. Auf die Kritisch-Punkt-Trocknung wurde verzichtet, da vor allem im Niedervakuum-Modus gearbeitet wurde, die Proben sehr klein waren und lediglich morphologische Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden anschließend hinsichtlich der Radien der Tubuli und des Peritubulärdentins vermessen (s. 3.3.2).

3.2.2.4 Raman-Spektroskopie

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der polarisierten Raman-Spektroskopie am konfokalen Raman-Mikroskop (AlphaSNOM/CRM200, WiTec, Ulm, Deutschland) unter Nutzung eines Ti-Saphir-Laser des Wellenlängenbereiches von 720 bis 860 nm verwendet, um die Orientierung des Kollagens im Dentin zu untersuchen.

Ausgewählte Bereiche der Dentinstreifen (s. 3.1.2, Abb. 3-23) mit einer Größe von $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ wurden zeilenweise in Schritten von $2 \mu\text{m}$ abgerastert.

Integrationszeit betrug 2 s. Jede untersuchte Region wurde wiederholend mit einem Laser, dessen Polarisationswinkel in 15°-Schritten von -90° bis auf 90° variiert wurden, untersucht. Dabei wurden die Intensitäten der Raman-Spektroskopie bei verändertem Polarisationswinkel gemessen. Die höchste Intensität kann gemessen werden, wenn die Amid I-Bindung parallel der Polarisation des einfallenden Lichtes ist. Da diese Amid I-Bindung parallel der Längsachse der Kollagenfasern schwingt, bedeutet ein Maximum der Intensität, dass in dieser Richtung die meisten Amid I-Bindungen und somit die Kollagenfasern parallel entlang dieser Richtung ausgerichtet sind.

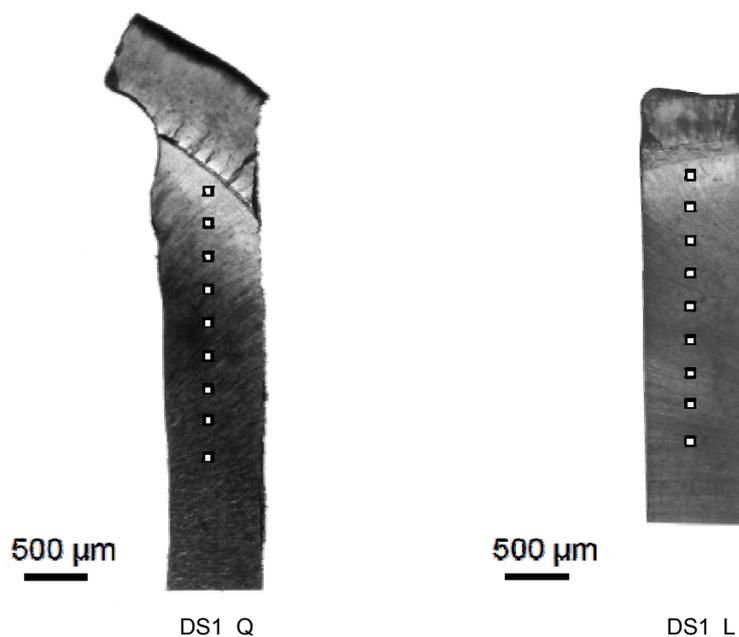


Abb. 3-23: Messpositionen (markiert mit kleinen Quadraten) der Proben DS1-Querschnitt und -Längsschnitt, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurden; Die Messflächen waren 40 µm x 40 µm groß. Die Markierungen sind nicht maßstabsgerecht.

Die Proben lagen im Strahlengang mit ihrer Längsachse senkrecht zur Nullstellung der Polarisation, wie in Abb. 3-24 schematisch gezeigt wird. So konnte für jede maximale Intensität der Raman-Spektroskopie der entsprechende Orientierungswinkel der Kollagenfasern in der Probengeometrie zugeordnet werden.

Abb. 3-25 zeigt ein typisches Raman-Spektrum des Dentins und ist mit dem des Knochens vergleichbar [94]. Die Amid I-Verschiebungen (Abb. 3-25) wurden gemittelt sowie zur Raman-Verschiebung der C-H-Bindung normiert, weil das C-H-Band sich als durch Polarisation nicht veränderlich erwies. Weiterhin wurden diese Intensitäten über die gesamte Messfläche gemittelt, da die mittlere Orientierung über diese Fläche von Interesse ist.

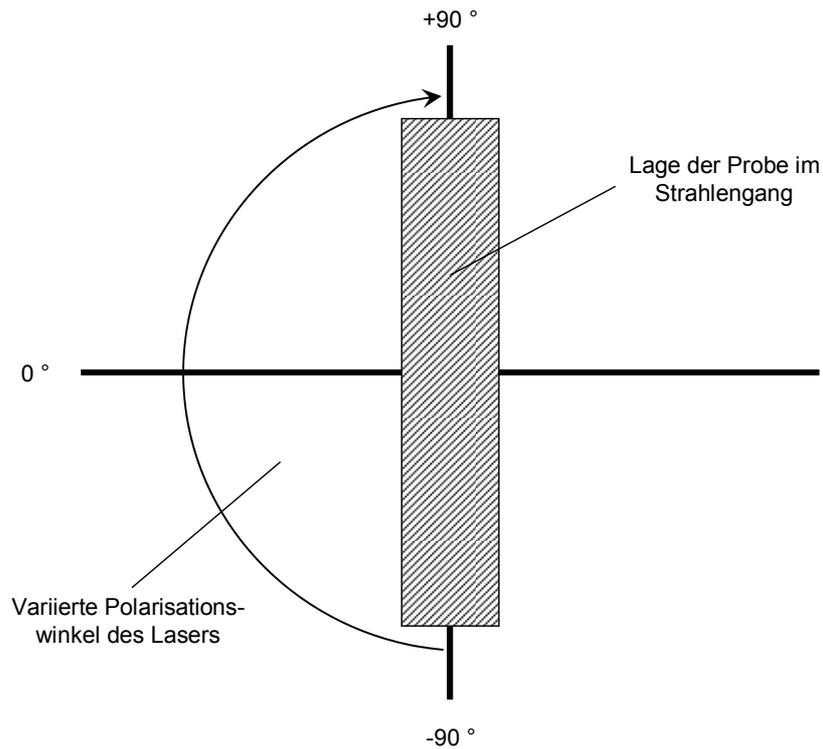


Abb. 3-24: Schematische Darstellung der Lage der Probe im Strahlengang des Raman-Mikroskops; Die schraffierte Probe liegt senkrecht zur Polarisations-Nullstellung. Die Polarisation wurde von -90° bis 90° in Schrittwerten von 15° während der Untersuchung variiert.

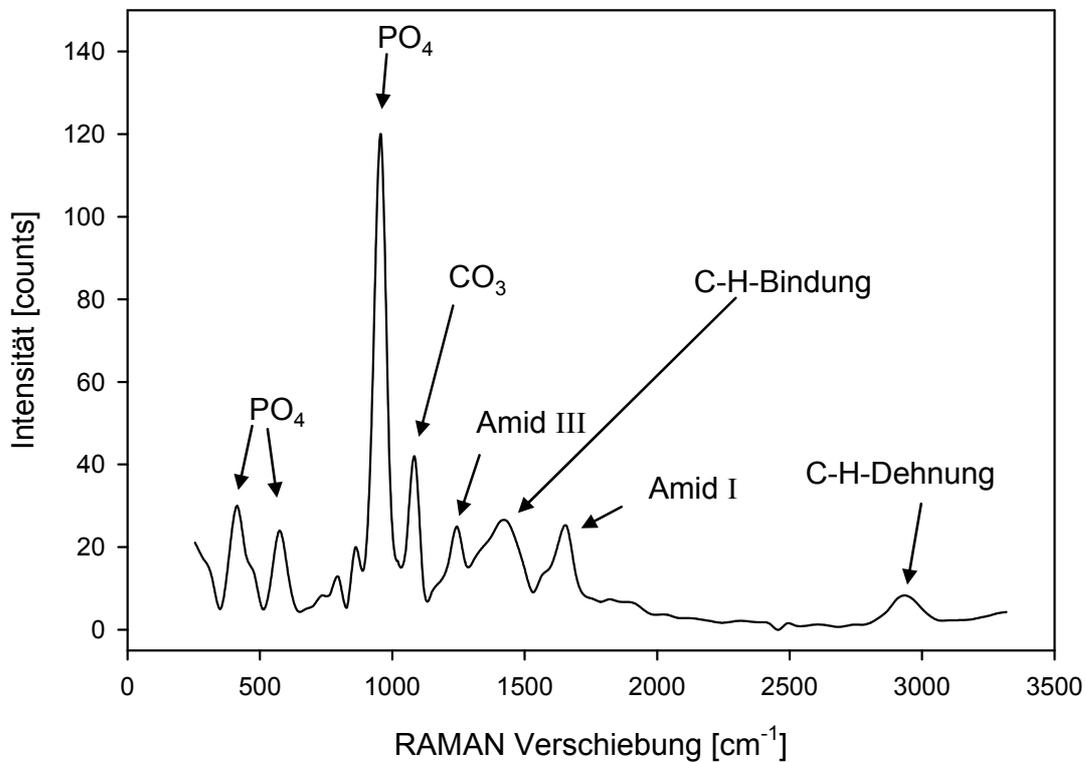


Abb. 3-25: Typisches Raman-Spektrum des Dentins; Wichtige Banden in diesem Spektrum wurden benannt. Für diese Untersuchung war vor allem das Amid I-Band von Interesse, da es dem Kollagen zugehörig ist. Die Intensität der C-H-Bindung wurde zur Normierung genutzt, da diese Intensität nicht vom Polarisationswinkel des einfallenden Lichts abhängig ist.

3.3 Synthetische grafische Darstellung und Bildbearbeitung

3.3.1 Grafische Darstellung der Ergebnisse der Röntgenstreu- und Transmissionsdaten

Wenn zu jeweils zwei Koordinaten ein ermittelter Eigenschaftswert vorlag, wurden die Ergebnisse als farbige Konturgrafiken dargestellt. Dies trifft für alle Flächenscans zu. Zur Datenverarbeitung wurde das Programm Sigmaplot (s. 3.2.1.3.1) verwendet. Allerdings unterliegt die Bearbeitung einigen programmspezifischen Beschränkungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll. Erwähnt werden muss allerdings, dass in deren Konsequenz zur Verbesserung der Darstellung wie z. B. der Verstärkung einfacher farblicher Kontraste diese Grafiken nachbearbeitet werden mussten. Dafür wurden ein Open-Source-Vektorgrafik-Editor namens Inkscape (<http://www.inkscape.org>) sowie das Open-Source-Bildverarbeitungsprogramm ImageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>) verwendet. Bei der Nachbearbeitung wurden auch die jeweiligen Zahnschmelzbereiche geweißt, um Irritationen mit den hier diskutierten Dentinergebnissen zu vermeiden.

3.3.2 Normierung von Polarisationsmikroskopie- und Vermessung der raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen

Um Intensitäten der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen bewerten zu können, müssen diese Werte einheitlich normiert werden. Dazu wurde das Dunkelfeld, welches außerhalb der Probe bei gekreuzten Polarisator und Analysator erzeugt wird, genutzt. Das Dunkelfeld der verschiedenen Aufnahmen wurde normiert und die Intensitäten der Aufnahmen dazu ins Verhältnis gesetzt.

Diese Prozedur wurde mit dem Open-Source-Bildverarbeitungsprogramm ImageJ (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>) durchgeführt. Die Vermessung der Radien der Tubuli sowie des Peritubulärdentins wurden ebenfalls mit diesem Programm durchgeführt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Untersuchungen der Mikrostruktur des Dentins mit den vorgenannten Analysemethoden wurden in Bezug zur Lage im Zahn durchgeführt. Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung des mineralischen Bestandteiles des Dentins, der Hydroxylapatitpartikel. Es wurden die Verteilungen des Mineralgehaltes, der Größe sowie der Ausrichtung und Orientierung der Mineralplättchen und Kristalle im Dentin bestimmt.

Ergänzt werden diese Ergebnisse durch Untersuchungen der Kollagenorientierung und elektronenmikroskopischer Analysen des peritubulären Dentins.

4.1 Die Verteilung des Mineralgehaltes Φ im Dentin

Der Mineralgehalt Φ im Dentin wurde aus folgenden Untersuchungen bestimmt:

- Flächenabrasterung mit Röntgenstrahlung der Proben m1 und m2_3 mit einer Strahlungsenergie von **E = 15 keV** sowie
- Linienabrasterung der Probe m1 in Bereichen des zervikalen Dentin mit einer Strahlungsenergie von **E = 18 keV**

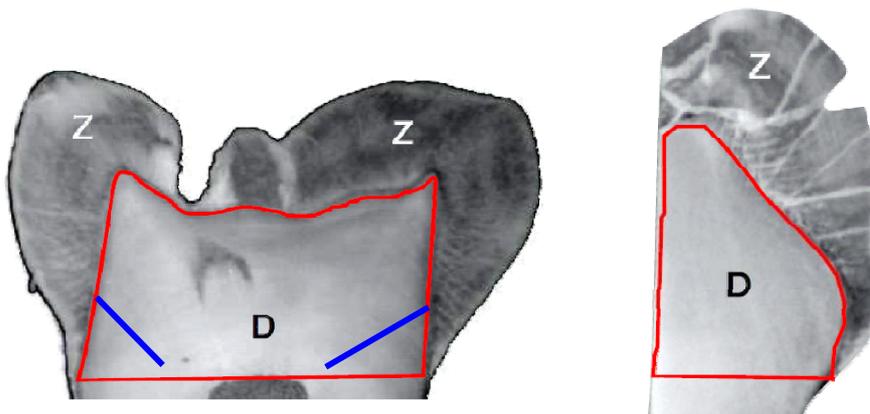


Abb. 4-1: Dentinschnitte m1 (links) und m2_3, deren Röntgenstrahlanalyse für die Bestimmung des Mineralvolumenanteils und der linearen Absorptionskoeffizienten genutzt wurde. Die roten Linien umranden die Flächen, die mit Röntgenstrahlung mit E = 15 keV abgerastert wurden. Die blauen Geraden markieren jeweils drei linienförmige Scans im zervikalen Dentin, die mit Röntgenstrahlung mit E = 18 keV durchgeführt wurden.

Die Bestimmung erfolgte nach Gl. (3-7) mit Hilfe der örtlichen linearen Absorptionskoeffizienten des Dentins $\mu(x,y)$, die unter Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (3-4) (s. Kapitel 3.2.1.3.2) ermittelt wurden. Außerdem mussten die linearen Absorptionskoeffizienten des Zahnschmelzes $\mu_{\text{Zahnschmelz}}$ für die zwei verschiedenen Energien (s. Kapitel 3.2.1.3.2) als Näherung für die linearen Absorptionskoeffizienten μ der anorganischen Phase bestimmt werden. Dazu wurden Röntgenstrahlanalysen des Zahnschmelzes, der bei den Dentinuntersuchungen bei

jeder Analyse auch abgerastert wurde, verwendet. Der weiterhin benötigte lineare Absorptionskoeffizient μ_{Protein} der organischen Phase wurde – wie oben (s. Kap. 3.2.1.3.2) beschrieben – einer Datenbank [97] entnommen.

Die Berechnungsgrundlage (Gl. (3-8)) wird hier zum besseren Verständnis nochmals genannt.

$$\Phi_{x,y} = \frac{\mu(x,y) - \mu_{\text{Protein}}}{\mu_{\text{Zahnschmelz}} - \mu_{\text{Protein}}}$$

4.1.1 Linearer Absorptionskoeffizient μ des Dentins

Um die lokalen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(x,y)$ nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (3-4) berechnen zu können, musste zunächst die örtliche Dicke der Proben bestimmt werden (s. Gl. (3-5) und Kapitel 3.2.1.3.2).

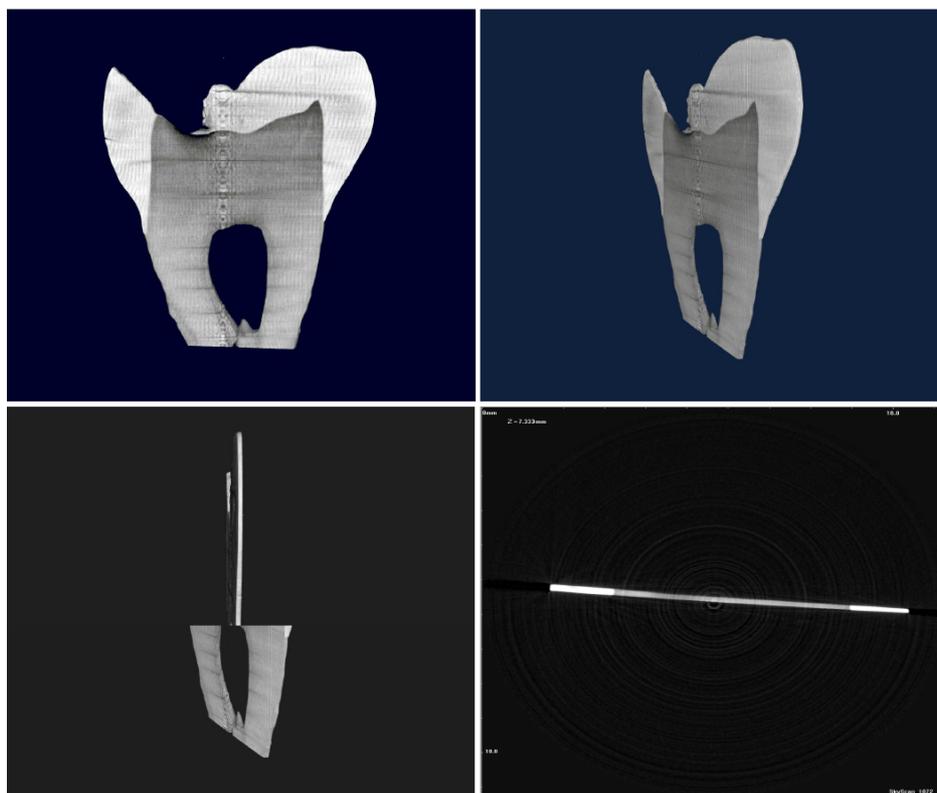


Abb. 4-2: Rekonstruktionsbilder des Längsschnittes m1; Das Dentin ist grau und deutlich vom helleren Zahnschmelz zu unterscheiden. Teilweise ist der Zahnschmelz (oben links) abgebrochen. Die Quer- und Längsstreifung sowie das mittig liegende Muster sind Artefakte der Rekonstruktion. Rechts oben: Gedrehte Rekonstruktion der selben Probe. Unten links: Bild der virtuellen teilgedrehten Probe; Unten rechts: Ein Beispiel eines virtuellen Schnittbildes des Querschnitts der Probe, anhand derer die Dicke vermessen wurde.

Zur Bestimmung der lokalen Dicken der Probe wurde Mikro-Computertomografie genutzt. Einige Rekonstruktionsbilder der dafür vorgenommenen Mikro-

Computertomografie des Dentinschnittes m1 zeigt Abb. 4-2. Die Dicke wurde durch Vermessung virtueller Querschnitte dieser Rekonstruktion mittels eines Bildverarbeitungsprogramms (ImageJ) bestimmt und mathematisch linear interpoliert.

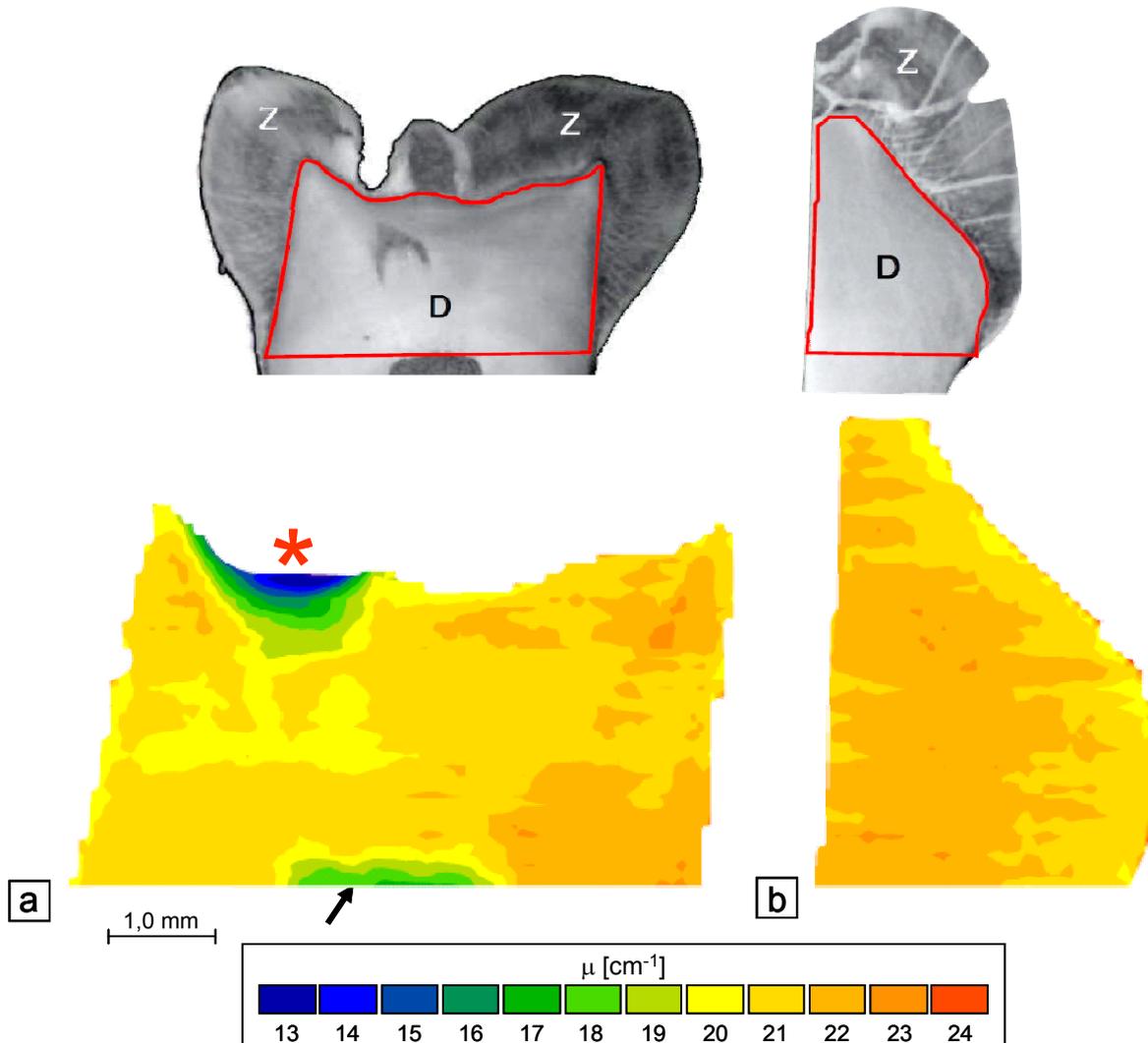


Abb. 4-3: Örtliche lineare Absorptionskoeffizienten μ (bei $E = 15$ keV) in Bezug zur Lage im Dentin; Zum Vergleich wurden die lichtmikroskopischen Aufnahmen des jeweiligen Dentinschnittes (oben), in denen der Untersuchungsbereich rot umrandet wurde, über den Ergebnisgrafiken (unten) beigelegt. Die äußeren Grenzen der Ergebnisgrafiken entsprechen jeweils der DEJ. Der Skalenbalken im unteren Teil des Bildes ist den Ergebnisplots zuzuordnen. Die Messauflösung beträgt entsprechend dem Messraster $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. a: Lineare Absorptionskoeffizienten im Dentinschnitt m1; der rote Stern (*) markiert eine Region im okklusalen Dentin mit deutlich geringeren Absorptionskoeffizienten. Im inneren pulpanahen Dentin sind ebenfalls geringere Werte von μ festzustellen (schwarzer Pfeil). b: Die linearen Absorptionskoeffizienten des Dentinschnittes m2_3 weisen keine Auffälligkeiten auf. Z: Zahnschmelz, D: Dentin

Die linearen Absorptionskoeffizienten μ bei einer Strahlungsenergie $E = 15$ keV werden in Abb. 4-3 als farbige Konturgrafiken gezeigt. Sie betragen in beiden Dentinproben und in großen Bereichen des Dentins zwischen 20 cm^{-1} und 22 cm^{-1} . Im

Dentinschnitt m1 (Abb. 4-3a) sind allerdings auch zwei Regionen mit geringeren Absorptionskoeffizienten zu beobachten. Ein Bereich liegt okklusal unmittelbar unterhalb der DEJ und wurde mit einem roten Stern (*) markiert, während der andere in Pulpanähe schwarz mit einem Pfeil markiert ist. Die okklusal gelegenen geringen Werte des linearen Absorptionskoeffizienten haben ihr Minimum an der DEJ. Für die auffällige Region (*) im Molaren m1 wird betont, dass damit nicht generell die okklusalen Bereiche des Dentins, sondern eben diese spezielle gemeint ist.

Neben den Ergebnissen aus den Flächenscans bei $E = 15 \text{ keV}$ liegen Ergebnisse der örtlichen linearen Absorptionskoeffizienten des Dentinschnitts m1 bei einer Durchstrahlung mit Röntgenstrahlung mit einer Energie $E = 18 \text{ keV}$ entlang von Linien im zervikalen Dentin vor.

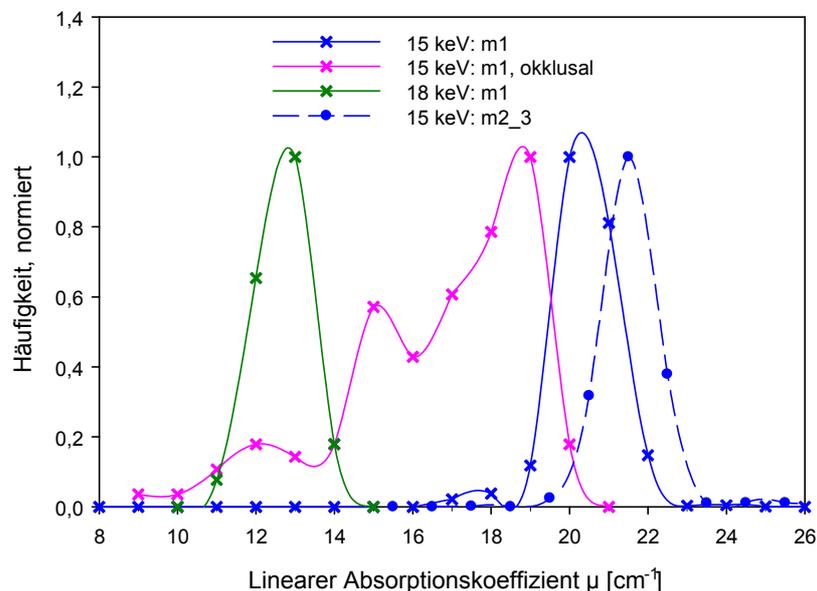


Abb. 4-4: Linearer Absorptionskoeffizient des Dentins; Verteilungskurven der mit verschiedenen Energien ($E = 15 \text{ keV}$ und $E = 18 \text{ keV}$, s. 3.2.1.1) ermittelten (klassifizierten) linearen Absorptionskoeffizienten μ des Dentin der Molaren m1 und m2_3. Zur besseren Anschauung werden die einzelnen Häufigkeiten mit Linien verbunden. Die zugrundeliegende Anzahl der Werte wurde auf die jeweils höchste normiert, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die linearen Absorptionskoeffizienten für $E = 18 \text{ keV}$ (grüne Kurve, Anzahl $n = 298$) wurden ausschließlich für zervikales Dentin bestimmt, wohingegen die blaue Verteilungskurve mit Kreuzen ($n = 1923$) auf linearen Absorptionskoeffizienten des Dentins aus unterschiedlichen Bereichen beruht, außer dem speziellen okklusalen Bereich des m1. Dieser Bereich zeichnet sich durch einen veränderten linearen Absorptionskoeffizienten (pinkfarbene, $n = 119$) aus, deren Verteilung äußerst breit ist. Die Verteilungskurven der linearen Absorptionskoeffizienten der verschiedenen Dentinschnitte m1 und m2_3 (beide blau, letztgenannte mit $n = 1227$) liegen nicht genau übereinander. Die Maxima sind leicht gegeneinander verschoben.

Die Ergebnisse der Untersuchung bei $E = 15 \text{ keV}$ für beide Proben und bei $E = 18 \text{ keV}$ sind in Abb. 4-4, klassifiziert in Schritten von $0,5 \text{ cm}^{-1}$, zusammengefasst. Es sind die Verteilungsfunktionen der linearen Absorptionskoeffizienten für Dentin bei unterschiedlichen Strahlungsenergien, für die verschiedenen Dentinschnitte sowie

für die auffällige Region (*) getrennt aufgetragen. Die letztgenannte Verteilungskurve für die besondere okklusale Region (*) im Molaren m1 ist äußerst breit und kann in verschiedene Sektionen unterteilt werden. Die anderen Verteilungskurven für beide Energien und beide Dentinschnitte sind deutlich schmaler. Bei höherer Strahlungsenergie $E = 18 \text{ keV}$ ist der lineare Absorptionskoeffizient wesentlich geringer als bei $E = 15 \text{ keV}$, was aufgrund der umgekehrten Proportionalität zur dritten Potenz der Energie zu erwarten ist. Die Verteilungskurven der unterschiedlichen Dentinproben zeigen kleine individuelle Unterschiede in der Höhe der linearen Absorptionskoeffizienten, wobei die Verteilungen dicht beieinander liegen.

Die mittleren Werte der linearen Absorptionskoeffizienten für die zwei verschiedenen Proben und die verschiedenen Energien werden in Tabelle 4.1 zum Vergleich gegenübergestellt. Eine Mittelwertbildung für die breite Verteilungskurve der linearen Absorptionskoeffizienten der auffälligen okklusalen Region ist nicht sinnvoll, da der Dentinbereich nicht homogen ist. Für die zwei verschiedenen Dentinschnitte kann festgestellt werden, dass sich die mittleren linearen Absorptionskoeffizienten bei gleicher Energie leicht unterscheiden. Die Werte der linearen Absorptionskoeffizienten μ des auffälligen okklusalen Bereichs wurden nicht in die Mittelwertbildung für die Probe m1 bei $E = 15 \text{ keV}$ einbezogen. Der Mittelwert der linearen Absorptionskoeffizienten bei $E = 18 \text{ keV}$ für die Probe m1 wurde aus Werten der Linienscans des zervikalen Dentins bestimmt.

Energie	Probe	Mittelwert μ	Standardabweichung	n (Anzahl)
15 keV	m1, ohne auffällige okklusale Region	20,9 cm^{-1}	$\pm 0,8$	1923
15 keV	m2_3	21,5 cm^{-1}	$\pm 1,1$	1227
18 keV	m1, nur zervikales Dentin	12,7 cm^{-1}	$\pm 0,9$	298

Tabelle 4.1: Mittelwerte und Standardabweichungen der linearen Absorptionskoeffizienten von Dentin, die bei verschiedenen Energien ermittelt wurden sowie die zugrunde liegende Anzahl der Werte n

4.1.2 Linearer Absorptionskoeffizient μ des Zahnschmelzes als Näherung für die mineralische Phase

Wie in Kapitel 3.2.1.3.2 erläutert, wird der lineare Absorptionskoeffizient des Zahnschmelzes als Näherung für Hydroxylapatit angenommen.

Unter Verwendung der Transmissionswerte der gerasterten Zahnschmelzkoordinaten im Molaren m1 wurde μ des Zahnschmelzes bei $E = 18 \text{ keV}$ sowie bei $E = 15 \text{ keV}$ bestimmt.

Die Verteilungskurven der örtlichen linearen Absorptionskoeffizienten des Zahnschmelzes für zwei verschiedene Energien sind in Abb. 4-5 abgebildet.

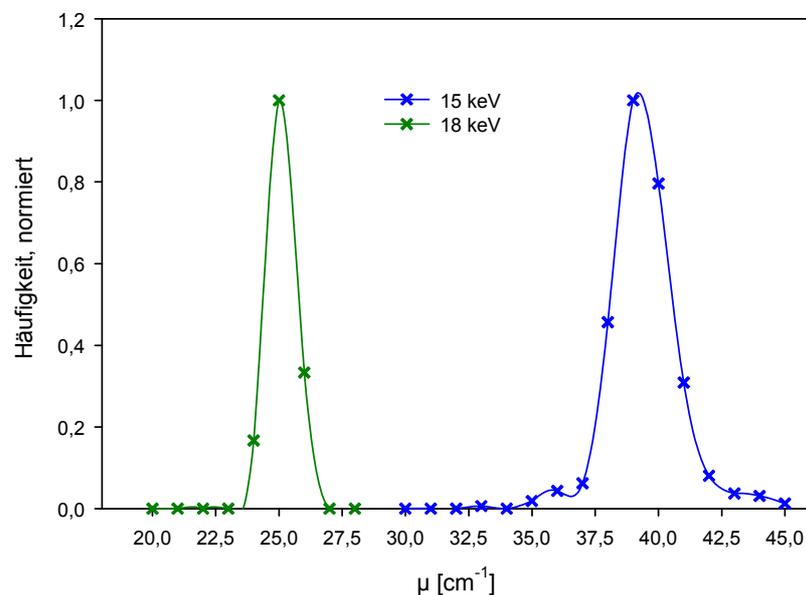


Abb. 4-5: Verteilungskurven der mit verschiedenen Energien ($E = 15 \text{ keV}$ und $E = 18 \text{ keV}$, s. 3.2.1.1) ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten μ des Zahnschmelzes des Molaren m1; Um beide Verteilungen miteinander vergleichen zu können, wurden die zugrundeliegende Anzahl der Werte (für 15 keV : Anzahl $n = 584$, für 18 keV : $n = 14$) auf die jeweils höchste normiert. Die linearen Absorptionskoeffizienten für $E = 18 \text{ keV}$ (grüne Kurve) wurden ausschließlich aus zervikalen Bereichen des Zahnschmelzes bestimmt, wohingegen die blaue Verteilungskurve auf linearen Absorptionskoeffizienten des Zahnschmelzes aus unterschiedlichen Bereichen beruht.

Zur weiteren Verwendung dieser Daten für die Berechnung des Mineralvolumenanteils wurden Mittelwerte gebildet, die in Tabelle 4.2 für beide Energien zusammengefasst werden.

Energie	Mittelwert μ	Standardabweichung	n (Anzahl)
15 keV	39,3 cm^{-1}	$\pm 0,8$	584
18 keV	25,1 cm^{-1}	$\pm 0,9$	14

Tabelle 4.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der linearen Absorptionskoeffizienten vom Zahnschmelz, die bei verschiedenen Energien ermittelt wurden sowie die zugrunde liegende Anzahl der Werte n

4.1.3 Vergleich der ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten

Die ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten werden in Abb. 4-6 mit publizierten Angaben [98, 99] über die linearen Absorptionskoeffizienten des Dentins und Zahnschmelzes verglichen.

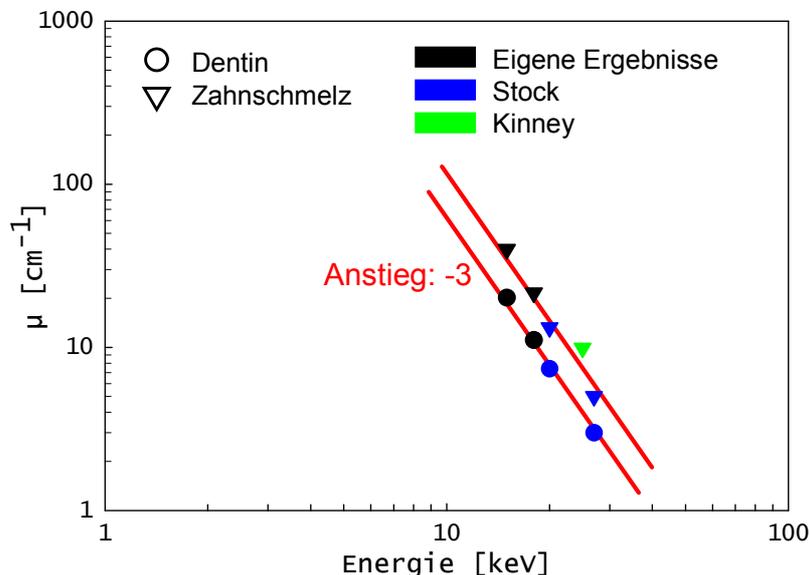


Abb. 4-6: Vergleich der ermittelten mittleren linearen Absorptionskoeffizienten μ für Dentin und Zahnschmelz mit dokumentierten Ergebnissen der Autoren J. H. Kinney u. a. sowie S. R. Stock u. a. [98, 99]; Die doppelt logarithmisch aufgetragenen Werte zeigen im Vergleich der eigenen Ergebnisse mit den dokumentierten einen Anstieg von -3. Es gilt $\mu \sim 1/E^3$.

Dabei sind die linearen Absorptionskoeffizienten unterschiedlicher Messungen von der Strahlungsenergie als $\mu = f(E^{-3})$ abhängig. Diese Abhängigkeit ist materialbedingt und zeigt, dass unterschiedliches Dentin menschlicher Zähne einem Material zuzuordnen ist, das über eine ähnliche Dichte verfügt. Dies gilt ebenso für Zahnschmelz.

4.1.4 Mineralvolumenanteil Φ

Mit Kenntnis des örtlichen linearen Absorptionskoeffizienten $\mu(x, y)$ für jede untersuchte Flächeneinheit ($100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$) des Dentins kann nun nach Gleichung (3-8) der jeweilige Mineralvolumenanteil errechnet werden.

Die örtlichen Mineralvolumenanteile, die aus den Flächenuntersuchungen der Proben m1 und m2_3 ermittelt wurden, zeigt Abb. 4-7. Exemplarisch wird außerdem ein Profil der Werte von ca. 2,5 mm unterhalb der Höcker quer zur Längsrichtung des Zahnes gezeigt. Ungeachtet der exponierten Region (*) im okklusalen Dentin der Probe m1 ist der Mineralgehalt in beiden Proben unterhalb der DEJ mit Werten von ca. 0,46 geringer als im tiefen Dentin mit Werten von ca. 0,5. In der Probe m2_3 (Abb. 4-7b) ist der Bereich unter der DEJ mit geringerem Mineralgehalt deutlich ausgeprägter und breiter. In den Profilplots ist der geringere Mineralgehalt unterhalb der DEJ für beide Proben gut zu erkennen. In großen Bereichen des Dentins beider Dentinschnitte liegt der Mineralvolumenanteil des trockenen Dentins um 0,5.

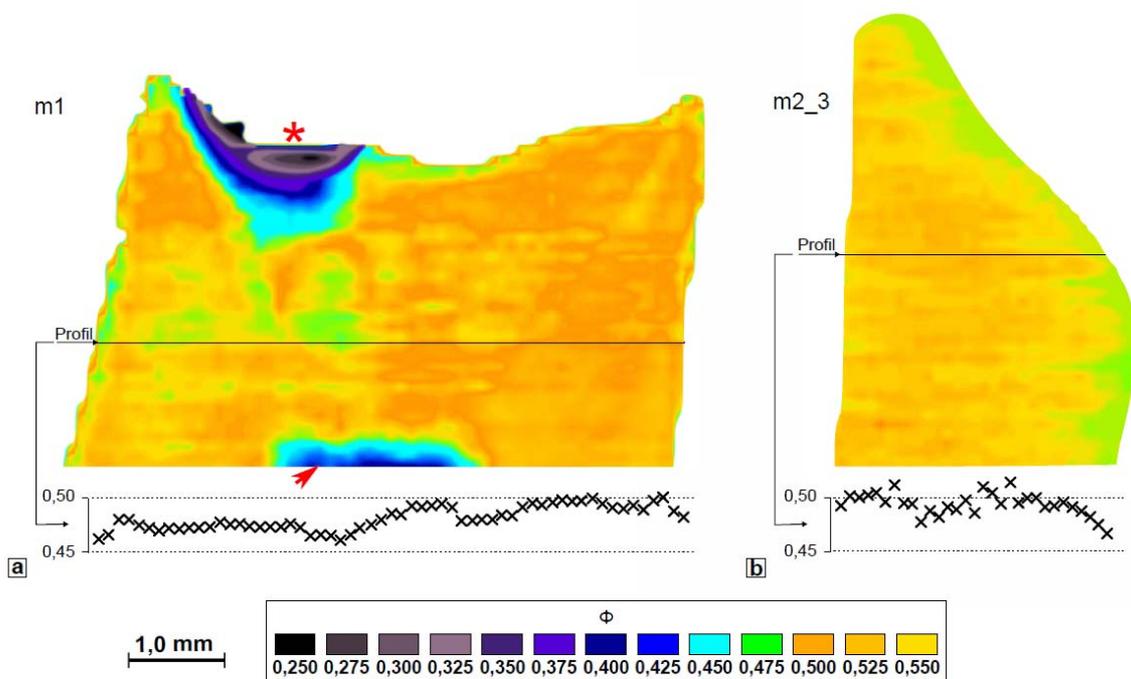


Abb. 4-7: Farbiger Konturplot der örtlichen Mineralvolumenanteile $\Phi(x, y)$ von zwei Dentin-Längsschnitten zweier Zähne; Die örtliche Auflösung beträgt gemäß dem Untersuchungs raster $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$. Die äußere Linie entspricht jeweils der DEJ. Unterhalb jedes Plots sind außerdem die Werte aus einem Profil quer zur Längsachse aufgetragen. Die Lagen des jeweiligen Profils markieren die schwarzen Linien und befinden sich jeweils ca. 2,5 mm unterhalb der Dentinhöcker. Die schon zuvor beschriebene okklusale Region ist hier wieder mit * markiert. Eine weitere Region mit geringeren Werten des Mineralvolumenanteils ist mit der roten Pfeilspitze markiert.

In der Region im okklusalen Dentin, die mit (*) markiert wurde, wurden wesentlich geringere Werte des Mineralvolumengehaltes bestimmt. Hier können Werte von bis zu 0,2 verzeichnet werden. Das entspricht einer mittleren Absenkung des Mineralvolumenanteils von 40 % bezogen auf den Mineralgehalt im unauffälligen Dentin von 0,5. Dabei ist der Mineralvolumengehalt in dieser Region (*) nicht konstant. Die

geringsten Werte sind unmittelbar unter der DEJ vorzufinden. In Richtung der tieferen Bereiche des Dentins erhöht sich Φ der auffälligen Region (*) allmählich auf etwa 0,5.

Ohne der Diskussion vorgreifen zu wollen, muss hier auf diese Region (*) eingegangen werden: Ein erheblicher Mineralverlust, wie hier zu beobachten, ist ein typisches Merkmal von Karies und Zahnverfall. Der gradierte Mineralgehalt in der Region (*) entspricht dem für Karies beschriebenen Demineralisierungsprozess (s. auch 2.1.4) [4]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die Region (*) als kariöse Region bezeichnet.

Außerdem ist eine weitere Region mit geringen Werten des Mineralvolumenanteils im tiefen Dentin zu erkennen (markiert mit einer roten Pfeilspitze). Diese Region ist sehr pulpanah und charakteristisch für den Mineralgehaltsgradienten zum Prädentin. Wie in 2.1.3 (s. auch Abb. 2-4) erläutert, ist das im reifen Zahn um die Pulpa liegende Prädentin nicht oder geringer mineralisiert als das übrige intertubuläre Dentin. Der Dentinschnitt m2_3 trifft diese pulpanahe Region nicht.

Die Verteilungen des Mineralvolumenanteils im Dentin sowie in der beschriebenen okklusalen Region (*) sind in Abb. 4-8 zu sehen. Zusätzlich sind die Ergebnisse aus der Untersuchung des Molars m1 mit höherer Auflösung (mit $E = 18 \text{ keV}$) entlang der Tubulirichtung zum Vergleich aufgetragen. Darüber hinaus werden die Ergebnisse für die kariöse Region separat gezeigt.

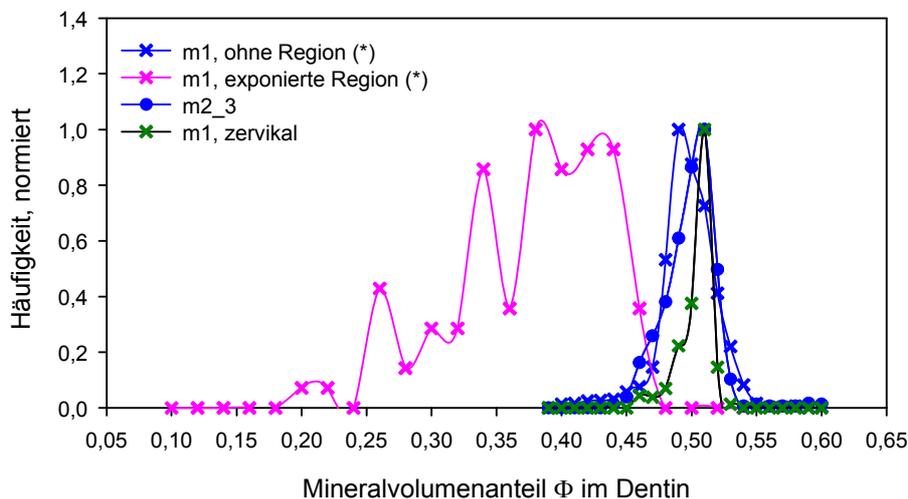


Abb. 4-8: Verteilung des Mineralvolumenanteils Φ im Dentin im Molaren m1; Die blauen Kurven zeigen die Verteilung im Molaren m1 (gekennzeichnet, Anzahl $n = 1923$) im unauffälligen Dentin, ohne Region (*) und des Molars m2_3 (gefüllte Kreise, $n = 1227$) für die Flächenuntersuchungen bei $E = 15 \text{ keV}$. Die pinkfarbene Verteilungskurve ($n = 119$) zeigt die Verteilung des Mineralvolumenanteils in der auffälligen okklusalen Region (*) des Molars m1 dieser Untersuchung. Die grüne Kurve zeigt die Ergebnisse der Probe m1 für die Untersuchungen entlang von Linien im zervikalen Dentin bei $E = 18 \text{ keV}$ ($n = 298$).

Im unauffälligen Dentin reicht der Mineralvolumenanteil von ca. 0,46 bis ca. 0,53, aber in dem auffälligen okklusalen Bereich von <0,2 bis ca. 0,46.

Abb. 4-8 zeigt außerdem, dass die Verteilungskurven sowohl der beiden Proben m1 und m2_3 im unauffälligen Dentin als auch der verschiedenen Untersuchungen für den Molar m1 nah beieinander liegen. Ihre Unterschiede sind äußerst gering und liegen innerhalb der Standardabweichungen.

Die Mittelwerte der Mineralvolumenanteile im Dentin für die Proben m1 und m2_3 für die Flächen- und Linienuntersuchungen (m1) einschließlich der Standardabweichungen sind in Tabelle 4.3 zusammen gefasst. Sie verdeutlichen, dass in weiten Teilen des Dentins ein Mineralgehalt von ca. 50 % angenommen werden kann.

Probe	Mittelwert Φ	Standardabweichung	n (Anzahl)
m1, ohne Region (*)	0,492	$\pm 0,021$	1923
m1, zervikal	0,502	$\pm 0,012$	298
m2_3	0,503	$\pm 0,031$	1227

Tabelle 4.3: Mittelwerte und Standardabweichungen der örtlichen Mineralvolumenanteile im Dentin der verschiedenen Proben, sowie die zugrunde liegende Anzahl der Werte n; Die beiden Unterscheidungen der Probe m1 werden aufgrund unterschiedlicher Messungen vorgenommen.

Die Ergebnisse der Untersuchungen entlang der Tubulirichtung im zervikalen Dentin zeigt Abb. 4-9. Aufgrund der höheren örtlichen Auflösung werden detaillierte Einblicke in das Dentin unterhalb der DEJ gewonnen. Abb. 4-9 zeigt diese Ergebnisse mit der Differenzierung der gegenüberliegenden Seiten des Zahnes. Der Mineralvolumenanteil im Dentin ist auf beiden Seiten des Zahnes (mesial und distal) ähnlich. Direkt unterhalb der DEJ ist ein Abfall des Mineralgehaltes zu beobachten. Das Minimum von ca. 0,47 wird bei ca. 150 μm unterhalb der DEJ erreicht. Im weiteren Verlauf in Richtung Pulpa, etwa 250 μm unterhalb der DEJ steigt der Mineralvolumenanteil auf ca. 0,5 an. Mit weiterem Abstand von der DEJ treten geringe Variationen des Mineralvolumenanteils auf, die um den Wert von 0,5 schwanken. Die Untersuchungslinie der mesialen Seite reicht bis an das Prädentin heran, so dass bei großer Entfernung zur DEJ erneut der Mineralgehalt sinkt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Mineralgehalt im trockenen Dentin ca. 50 % beträgt. Zwei untersuchte Dentinproben aus verschiedenen Zähnen zeigen ähnliche und vergleichbare Verteilungen des Mineralvolumenanteils. Hochauflösende Untersuchungen zeigen, dass unterhalb der DEJ bis zu einem Abstand von ca. 250 μm der Mineralgehalt geringer als im tiefen Dentin ist, ausgenommen nahe der Pulpa, wo das unmineralisierte Prädentin vorliegt. Außer-

dem konnte in einer Dentinprobe eine kariöse, demineralisierte Läsion beobachtet werden.

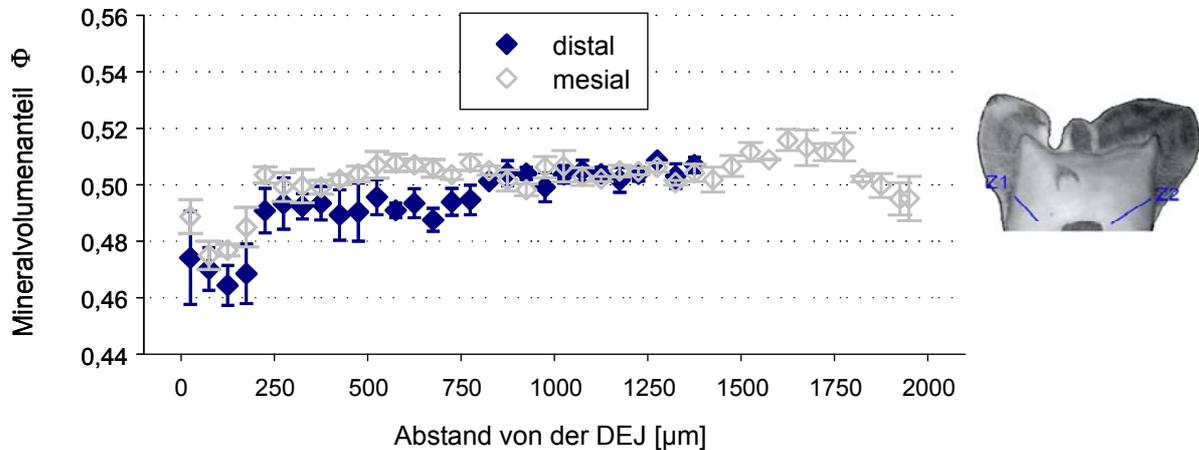


Abb. 4-9: Örtliche Mineralvolumenanteile Φ der Probe m1 für zervikales Dentin mit der Unterscheidung zwischen distaler (blau, gefüllt) und mesialer Seite (grau, leer) des Dentins in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ. Mittelwerte wurden – wie in Abb. 4-14 – aus mindestens sechs Messungen innerhalb einer Fläche von $200 \times 50 \mu\text{m}^2$ (s. Abb. 3-9) mit einem Abstand von der DEJ wie angegeben $\pm 25 \mu\text{m}$ pro Zahn ermittelt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen der Messwerte dar. Rechts ist die lichtmikroskopische Aufnahme des Dentinschnittes zur Anschauung beigelegt. Die Linien Z1 (distal) und Z2 (mesial) repräsentieren jeweils drei Linienscans, so dass die Mittelwertbildung gewährleistet werden konnte. Die Fehlerbalken stellen die jeweilige Standardabweichung dar.

4.1.5 Verteilung der Tubuli und des Peritubulärdentins im zirkumpulpären Dentin

Zur Bewertung der mineralischen Phase im Dentin muss auch die Verteilung der Tubuli (als Hohlräume) sowie des Peritubulärdentins (als hoch mineralisierte Phase) in die Charakterisierung einbezogen werden, um die die Mineralteilchen betreffenden Ergebnisse für das Intertubulärdentin bewerten zu können. Sie wurde anhand elektronenmikroskopischer Aufnahmen vorgenommen.

Abb. 4-10 zeigt elektronenmikroskopische Aufnahmen mit dem Rückstreuelektronendetektor eines Dentinquerschnitts in unterschiedlichen Entfernungen zur DEJ. Unterhalb der DEJ (Abb. 4-10a) werden die Tubuli in einem Dentinquerschnitt längs geschnitten. Es ist zu erkennen, dass kein peritubuläres Dentin die Tubuli umhüllt. Bei einer Entfernung von $500 \mu\text{m}$ von der DEJ werden die Tubuli in diesem Dentinschliff schräg geschnitten. Eine feine Peritubulärdentin-Schicht umhüllt nun die Tubuli. Mit weiterer Entfernung von der DEJ nimmt der Gehalt an peritubulären Dentin um die Tubuli zu und hat bei ca. $1500 \mu\text{m}$ Entfernung seine maximale Dicke. Bei einem Abstand von ca. $2000 \mu\text{m}$ ist diese Schicht wieder dünner. Anhand dieser und weiterer Aufnahmen wurden Messungen der Tubulidicke und der Dicke der

Peritubulärdentin-Schicht vorgenommen, die für die Berechnungen des Verhältnisses der Volumina des Peritubulärdentins und des Intertubulärdentins verwendet wurden.

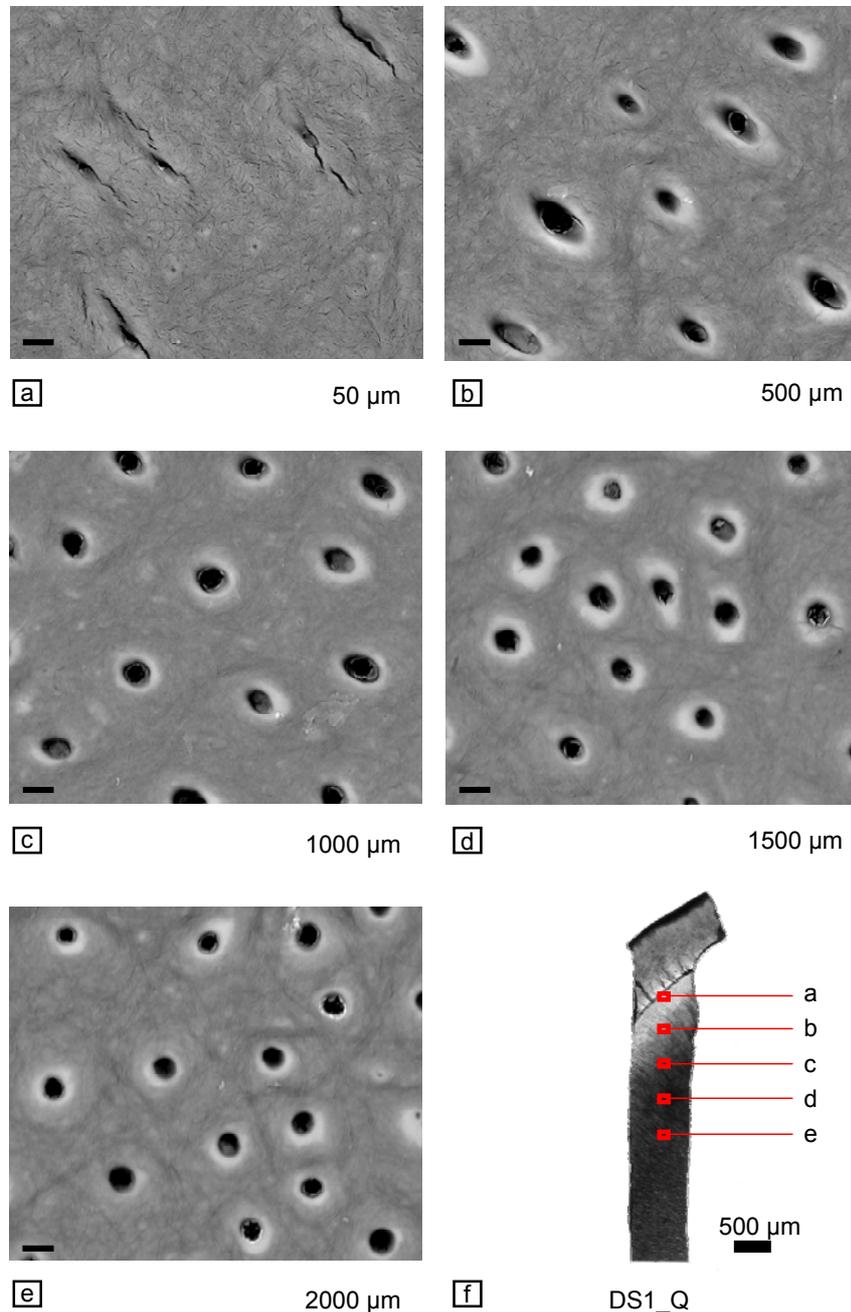


Abb. 4-10: Rückstreuелеktronenmikroskopische Aufnahmen von Dentin der Probe DS1_Q; Die Aufnahmen a) bis e) wurden in unterschiedlichen Entfernungen von der DEJ (50 μm , 500 μm , 1000 μm , 1500 μm und 2000 μm Abstand zur DEJ) aufgenommen. Der Skalenbalken in diesen Aufnahmen entspricht 2 μm . Die Abb. f) zeigt die Lage der Dentinaufnahmen a) bis e) schematisch als Überlagerung in der lichtmikroskopischen Aufnahme der Probe.

Tabelle 4.4 zeigt die mittleren Werte der gemessenen Radien des Peritubulärdentins und der Tubuli. Aus diesen Werten konnte das Verhältnis der Volumina des Peritubulär- und des Intertubulärdentins berechnet werden. Wie schon die Aufnah-

men verdeutlichen, nehmen die Radien des Peritubulärdentin bis zu einer Entfernung von ca. 2 mm von der DEJ zu. Bei weiterer Entfernung wird der Anteil des Peritubulärdentins in dieser Probe wieder geringer, wie auch die Verhältnisse der Volumina des Peritubulärdentins zum Intertubulärdentin (V_{PTD}/V_{ITD}) zeigen.

Abstand von der DEJ [μm]	Mittlerer Radius der Peritubulärdentinhülle [μm]	Mittlerer Radius der Tubuli (Lumen) [μm]	Gesamtfläche der Aufnahme [μm^2]	Anzahl N der Tubuli, absolut	Anzahl N der Tubuli per μm^2	Verhältnis V_{PTD}/V_{ITD}
50	0,0	0,27170	705,5632	5	0,00709	0,00000
250	0,97435	0,54519	705,5632	5	0,00709	0,01483
500	1,15110	0,71438	705,5632	9	0,01276	0,03448
750	1,11959	0,64389	705,5632	11	0,01559	0,04378
1000	1,06120	0,71590	705,5632	12	0,01701	0,03489
1250	1,05565	0,67225	705,5632	13	0,01842	0,04099
1500	1,25791	0,68900	705,5632	14	0,01984	0,07660
2000	1,10820	0,71250	705,5632	15	0,02126	0,05242
2250	1,08439	0,68479	705,5632	15	0,02126	0,05124

Tabelle 4.4: Mittlere Radien des Peritubulärdentins und Tubuli in einem Kronendentinquerschnitt und das daraus berechnete Volumenverhältnis zwischen Peritubulär- und Intertubulärdentin. Der höchste Anteil des Peritubulärdentins wird bei einer Entfernung von 1500 μm von der DEJ festgestellt. V_{PTD} : Volumen des Peritubulärdentins, V_{ITD} : Volumen des Intertubulärdentins

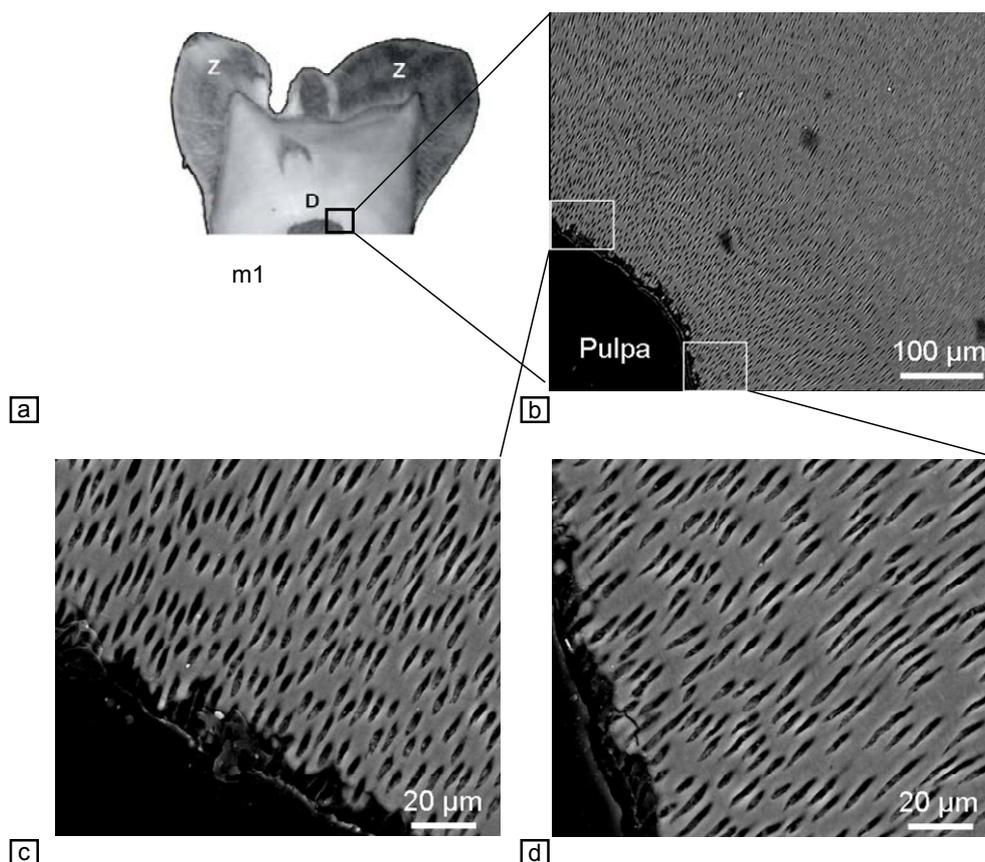


Abb. 4-11: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tubuli an der Pulpa (außer a); Die Regionen, die hier gezeigt werden, sind in den Abb. a) und b) markiert. Es ist kein Peritubulärdentin erkennbar.

In den während dieser Arbeit untersuchten Dentinschnitten konnte kein Peritubulärdentin unmittelbar an der Pulpa festgestellt werden. Exemplarisch wird dies in Abb. 4-11 für den Dentinlängsschnitt m1 gezeigt.

4.1.6 Bewertende Diskussion

Im Unterschied zu anderen knochenähnlichen Materialien liegt im Dentin die anorganische Phase, das Mineral Kalziumhydroxylapatit, als das Kollagen mineralisierender (innerhalb oder zwischen den Kollagenfibrillen) und als die Tubuli umhüllender Bestandteil vor.

Es wurde gezeigt, dass die mineralische Phase im Dentin weitestgehend isotrop verteilt ist, mit Ausnahme von einer ca. 250 μm dicken äußeren Schicht unterhalb der DEJ. Im trockenen Dentin beträgt der Volumenanteil des Minerals in großen Regionen ca. 50 %. Unterhalb der DEJ ist der Mineralgehalt geringer und beträgt nur noch 47 %. Verschiedene Dentinschnitte zeigen diesbezüglich ähnliche Eigenschaften und nur individuelle Unterschiede hinsichtlich der Breite dieser geringer mineralisierten Randschicht. Der geringere Mineralgehalt unterhalb der DEJ erhöht die Elastizität des Dentins in dieser äußeren Schicht und begünstigt den Übergang der Dehnungsenergie vom Zahnschmelz in das Dentin [35, 43].

Ein weiterer Gradient des Mineralgehaltes in Richtung des tiefer liegenden Dentins konnte nicht festgestellt werden, obwohl rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen zeigen, dass der Anteil des PTD unterhalb der DEJ mit der Entfernung zu ihr zunimmt. In der Literatur wird das Peritubulärdentin als eine sich kontinuierlich verbreiternde Schicht um die Tubuli in ihrem Verlauf in Richtung Pulpa beschrieben, deren Struktur bis an die Pulpa heran reicht [4, 44, 45]. Zu erwarten wäre bei einem Anstieg des Anteils an Peritubulärdentin, welches höher mineralisiert ist als das Intertubulärdentin, dass der Gesamtgehalt des Minerals in Richtung Pulpa steigt. Dieser Gradient spiegelt sich nicht in der Verteilung der linearen Absorptionskoeffizienten des Dentins oder ursächlich in der Verteilung des Mineralgehaltes wider. Das bedeutet, dass mit gleichem Maße, wie der Gehalt des Peritubulärdentins zunimmt, der Mineralgehalt des Intertubulärdentins sinken muss. Dies war aber mit den angewandten Methoden nicht überprüfbar.

Darüber hinaus konnte eine maximale Dicke der peritubulären Ummantelung der Tubuli in einer Entfernung von der DEJ von ca. 1500 μm festgestellt werden. In den untersuchten Dentinschnitten ist kein Peritubulärdentin in einem Bereich ab ca. 100 μm vor der Pulpa vorhanden. Zusammenfassend wird festgestellt, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen die Angaben der Literatur nur teilweise bestätigen. Die in der Literatur angegebenen Werte bezüglich

der Dicke der PTD waren Schätzungen auf der Basis der Durchmesser der Tubuli [44]. Außerdem unterschieden sich die verwendeten Zähne [45] von den in dieser Arbeit untersuchten (Molare), wobei die Tubuli und das Peritubulärdentin in beiden Arbeiten mittels elektronenmikroskopischer Aufnahmen vermessen wurden. Zweifellos müssen die Untersuchungen des Peritubulärdentins an verschiedenen Zahntypen fortgesetzt werden.

Der Vergleich der ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten mit dokumentierten Werten [98, 99] zeigt, dass der Mineralvolumengehalt von ca. 50 % nicht nur für die untersuchten Proben sondern allgemein für gesundes Dentin zutrifft. So zeigen die linearen Absorptionskoeffizienten, die für Dentin mit verschiedenen Energien von unterschiedlichen Autoren ermittelt wurden, eine Abhängigkeit von der Strahlungsenergie in Form von $\mu = f(E^{-3})$, die materialspezifisch ist.

Die Untersuchungen des Mineralvolumenanteils zeigen eindrucksvoll, dass kariöse Prozesse, noch bevor sie klinisch oder visuell identifiziert werden können, den Mineralgehalt des Dentins dramatisch absenken. Die kariöse Läsion ist in Zonen unterschiedlicher Demineralisierung unterscheidbar, wie sie in der Literatur beschrieben werden [10, 33, 61, 62].

Weiterhin demonstrieren die Mineralvolumengehalte, die für dieselben Dentinregionen aus Untersuchungen mit unterschiedlicher Strahlungsenergie ermittelt wurden, dass die durchgeführten Analysen, einschließlich der Datenbearbeitung, reproduzierbare Ergebnisse liefern.

4.2 Die Größenverteilung der Mineralpartikel im Dentin

4.2.1 T-Parameter

Die Kleinwinkelstreuemuster wurden, wie in 3.2.1.3 beschrieben, bearbeitet und der T-Parameter (2-7) aus der Porod-Konstante (2-6) und Integralintensität (2-9) berechnet. Obwohl formunabhängig korreliert er mit der kleinsten Dimension der streuenden Partikel. In 2.2.1.3 wurde erläutert, dass die streuenden Mineralpartikel plättchenförmig sind. Deshalb korreliert der T-Parameter mit der Dicke der Mineralplättchen (s. Gl. (2-18)).

Die für die zweidimensionalen Scans über die Dentinschnitte unterschiedlicher Zähne (entsprechend Abb. 3-10) ermittelten T-Parameter sind in den Abb. 4-12a bis e aufgetragen. Unterhalb jedes Flächenscans sind jeweils exemplarisch Profile der Werte quer zur Längsrichtung des Zahnes gezeigt.

In allen Dentin-Längsschnitten ist ein Abfall der T-Parameter von außen an der Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht zu geringeren Werten im tiefen Dentin nahe der Pulpa festzustellen. Die Werte liegen an der DEJ meist zwischen 3,5 nm und 3,0 nm und fallen bis auf ca. 2,0 nm in Richtung der Zahnmarkhöhle ab. Außerdem fällt auf, dass dieser Gradient nicht gleichmäßig ist. Besonders bis 300 μm unterhalb der Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht fällt der T-Parameter stärker ab als im weiteren Verlauf in Richtung Pulpa. Die Ergebnisse für die unterschiedlichen Dentinschnitte sind in weiten Teilen des Dentins äußerst ähnlich. Kleine individuelle Variationen sind bezüglich der Ausgangswerte an der Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht sowie der Endwerte nahe der Pulpa festzustellen. In der kariösen Region des Molaren m1, die mit (*) markiert ist, sind Werte des T-Parameters von über 4,0 nm festzustellen.

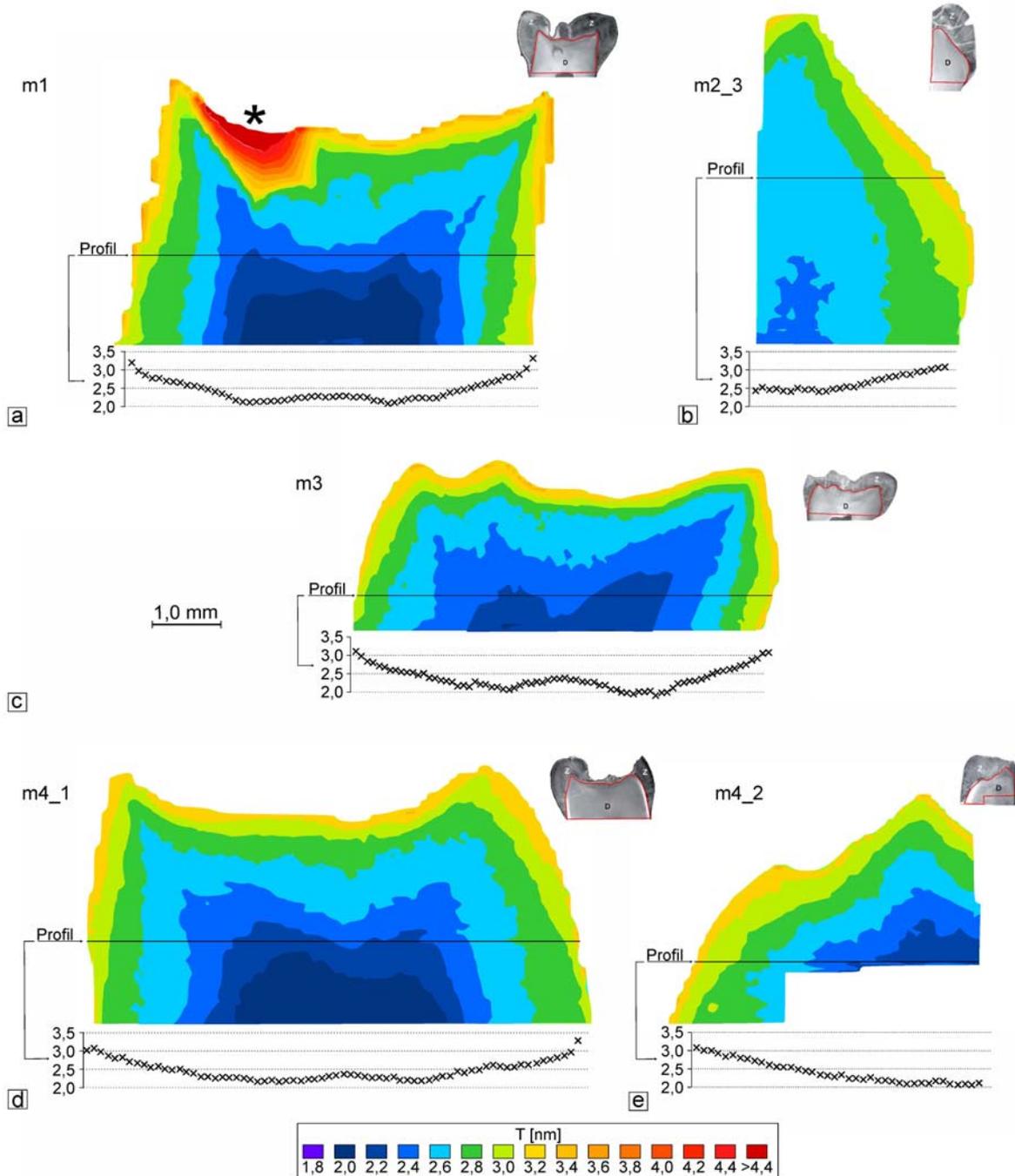


Abb. 4-12: Farbige Konturdarstellungen der T-Parameter [nm] von vier Zähnen in fünf Längsschnitten (die Längsschnitte in den Abb. d und e wurden einem Molaren (m4) entnommen), die aus Flächenscans mit einer Auflösung von 100 μm x 100 μm ermittelt wurden. Die äußere Linie der Abbildungen entspricht jeweils der DEJ. Unterhalb jedes Plots sind außerdem T-Werte aus einem Profil quer zur Längsachse aufgetragen. Die Lage des jeweiligen Profils markieren die schwarzen Linien. Sie befinden sich jeweils ca. 2,5 mm (außer für m3 (Abb. c): ca. 1,5 mm) unterhalb der Dentinhöcker. Die Markierung (*) kennzeichnet im Molaren m1 die kariöse Region mit sehr hohen T-Parametern.

In Abb. 4-13 werden Ergebnisse hochauflösender Untersuchungen entlang der Tubulirichtung an verschiedenen Zähne m1, m2 und m3 gezeigt.

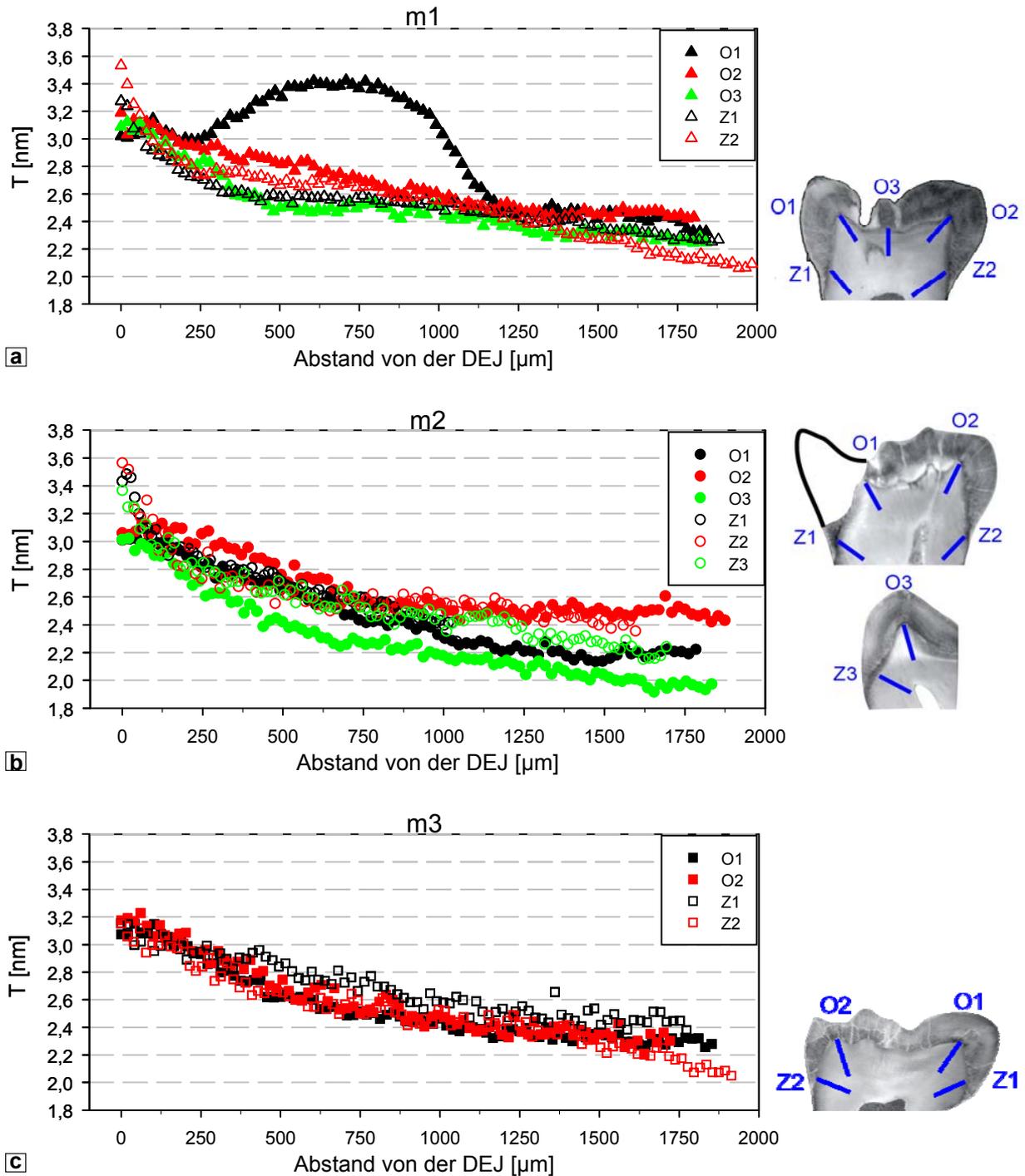


Abb. 4-13: T-Parameter der Molaren m1, m2 und m3, die hochauflösend, in Schrittweiten von 20 μm in unterschiedlichen Lagen des Dentins linienförmig in Richtung der Tubuli analysiert wurden. Es wird zwischen okklusalem (gefüllte Symbole) und zervikalem Dentin (ungefüllte Symbole) unterschieden (s. auch Abb. 3-10), wobei die Ziffern gleiche Seiten am jeweiligen Zahn beschreiben. Neben den jeweiligen Ergebnissen wurden die entsprechenden Dentinschnitte mit der schematischen Abbildung der Lage der Scans beigefügt.

Die Ergebnisse der hochauflösenden Linienscans an Dentinlängsschnitten der Molaren m1, m2 und m3 sind in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ aufgetragen. Auch hier wird deutlich, dass der T-Parameter von über 3,0 nm an der DEJ auf Werte zwischen 2,5 und 2,0 nm ca. 2 mm von der DEJ entfernt abnimmt. Der außerge-

wöhnliche Verlauf der T-Parameter-Werte O1 in Abb. 4-13a, die okklusal im Molaren 1 analysiert wurden, korreliert mit der Region (*) im okklusalen Dentin, die auch in Abb. 4-12a durch hohe T-Parameter auffällt. Darauf wird weiter unten noch eingegangen und bleibt zunächst in der Beschreibung unberücksichtigt.

Aufgrund der höheren örtlichen Auflösung der Untersuchung können hier noch weitere Details festgestellt werden. Abb. 4-13a und b zeigen Dentinschnitte in mesio-distaler Richtung. Hier sind Unterschiede zwischen den T-Werten des okklusalen und des zervikalen Dentins hinsichtlich der Werte an der DEJ sichtbar. Die T-Parameter in beiden Dentinschnitten nahe der DEJ sind im zervikalen Dentin leicht (ca. 3,2 bis 3,5 nm) höher als okklusal (ca. 3,0 bis 3,2 nm). In dem Dentinschnitt in bukkal-oraler Richtung des Molaren m3 in Abb. 4-13c ist dieser geringe Unterschied hingegen nicht vorhanden. Die Abb. 4-12 und Abb. 4-13 zeigen auch, dass die höchsten und niedrigsten Werte des T-Parameters innerhalb eines Zahnes in verschiedenen Positionen und auch in unterschiedlichen Zähnen ähnlich sind und jeweils 3,0 bis 3,5 nm bzw. 2,2 bis 2,0 nm betragen. In dieser Darstellung (Abb. 4-14) ist besonders deutlich der starke Abfall des T-Parameters unterhalb der DEJ zu erkennen, der sich im weiteren Verlauf mit zunehmendem Abstand zur DEJ etwas abschwächt. Abb. 4-14 zeigt deutlich die Vergleichbarkeit der T-Parameter dreier verschiedener Zähne.

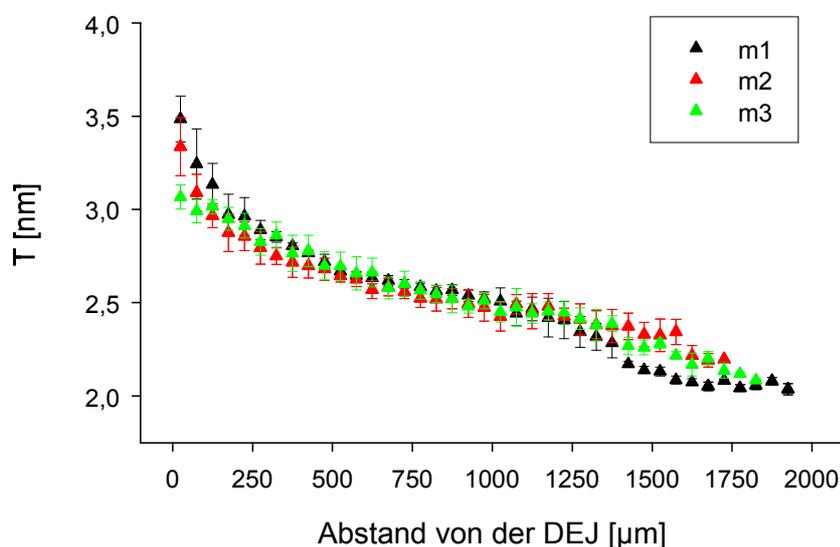


Abb. 4-14: Vergleich der T-Mittelwerte des hochauflösend analysierten zervikalen Dentins dreier verschiedener Zähne m1, m2 und m3 in Abhängigkeit vom Abstand der DEJ. Mittelwerte wurden aus mindestens 2 x sechs Messungen innerhalb einer Fläche von 200 x 50 µm² (s. Abb. 3-9) mit einem Abstand von der DEJ wie angegeben ± 25 µm pro Zahn ermittelt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen der Messwerte dar.

Zum Vergleich der Molaren m1, m2 und m3 sind die Mittelwerte der T-Parameter des zervikalen Dentins (Abb. 4-14) gebildet worden und in Tabelle 4.5 zusammen-

gefasst. Dafür wurden die Ergebnisse von jeweils drei Linienscans für jeweils zwei Zahnseiten pro Zahn (s. 3.2.1.1 und Abb. 3-9) herangezogen.

	Mittelwert T [nm] in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ [µm]									
	25	75	125	175	225	275	325	525	1025	1525
molar1	3,48±0,12	3,24±0,19	3,13±0,11	2,97±0,11	2,96±0,10	2,89±0,05	2,85±0,03	2,67±0,02	2,51±0,07	2,13±0,02
molar2	3,34±0,16	3,09±0,09	2,97±0,06	2,87±0,10	2,86±0,08	2,79±0,08	2,75±0,04	2,64±0,03	2,42±0,08	2,33±0,09
molar3	3,07±0,06	2,99±0,06	3,01±0,04	2,95±0,06	2,91±0,07	2,82±0,07	2,76±0,10	2,69±0,08	2,45±0,06	2,28±0,03
Mittelwert	3,30±0,20	3,11±0,16	3,03±0,11	2,92±0,10	2,91±0,09	2,83±0,09	2,82±0,07	2,66±0,05	2,46±0,08	2,27±0,10

Tabelle 4.5: Gemittelte Werte der T-Parameter von jeweils mindestens 12 Messpunkten innerhalb einer Fläche von 200 x 50 µm² mit einem Abstand von der DEJ wie angegeben ± 25 µm, die pro Zahn (m1 bis m3) in jeweils Linienscans pro Zahnseite im zervikalen Dentin ermittelt wurden.

Zusätzlich zu den Flächenscans und den hoch aufgelösten Messungen entlang den Tubuli wurden noch an streifenförmigen Dentinproben (s. 3.2.1.2 und Abb. 3-13) unter Berücksichtigung des Abstandes zur DEJ Kleinwinkelstreuungsmessungen durchgeführt. Dabei wurden die Untersuchungen mit veränderten Einstrahlwinkeln des Primärstrahls wiederholt. Diese Messungen (3D-Messungen) wurden an Längs- und Querschliffen (Abb. 3-13) ohne Beachtung der Tubuliverlaufsrichtung vorgenommen. Die mittleren Ergebnisse der 3D-Messungen sind in Abb. 4-15 und Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Dabei ist zu beachten, dass die Messauflösung wesentlich geringer als die für die bereits besprochenen Analysen war und jeweils nur die Ergebnisse von je zwei Längs- und Querschliffen, die von entgegen gesetzten Seiten (mesial und distal) entnommen worden waren, gemittelt wurden. Bei allen Einfallswinkeln sinkt der T-Parameter mit zunehmendem Abstand zur DEJ. Zwischen den Längs- und Querschnitten sind keine Unterschiede im Verlauf des T-Parameters in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ erkennbar. Es ist zu sehen, dass die T-Werte bei gleichem Abstand von der DEJ mit verändertem Einfallswinkel leicht variieren. Diese Variationen werden in Tabelle 4.6 deutlich.

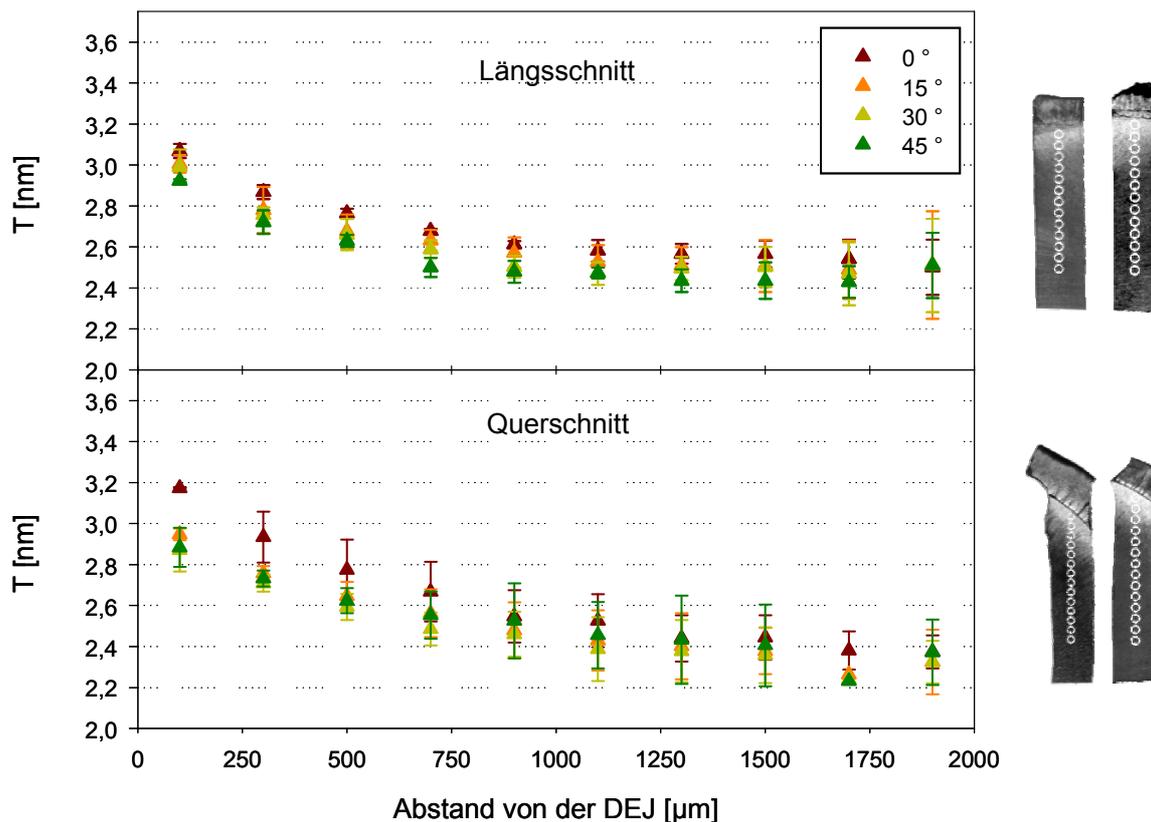


Abb. 4-15: Mittlere T-Parameter von jeweils zwei Dentinlängs- (oben) und -querschnitten (unten), unterschieden nach den verschiedenen Strahleinfallswinkeln Ψ von 0° , 15° , 30° und 45° (Legende oben rechts) in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ; Standardabweichungen werden durch die Fehlerbalken dargestellt.

		Mittelwert T [nm] in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ [μm]								
		Ψ	100	300	500	700	900	1100	1500	1900
längs	0°		$3,06 \pm 0,03$	$2,86 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,02$	$2,67 \pm 0,01$	$2,61 \pm 0,01$	$2,58 \pm 0,05$	$2,56 \pm 0,06$	$2,53 \pm 0,13$
	15°		$3,00 \pm 0,04$	$2,77 \pm 0,11$	$2,67 \pm 0,08$	$2,63 \pm 0,05$	$2,57 \pm 0,07$	$2,52 \pm 0,08$	$2,5 \pm 0,12$	$2,51 \pm 0,26$
	30°		$2,99 \pm 0,08$	$2,75 \pm 0,03$	$2,66 \pm 0,07$	$2,58 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,05$	$2,47 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,09$	$2,51 \pm 0,22$
	45°		$2,92 \pm 0,01$	$2,72 \pm 0,05$	$2,63 \pm 0,02$	$2,5 \pm 0,04$	$2,47 \pm 0,05$	$2,47 \pm 0,02$	$2,43 \pm 0,08$	$2,43 \pm 0,15$
quer	0°		$3,17 \pm 0,01$	$2,93 \pm 0,12$	$2,77 \pm 0,14$	$2,66 \pm 0,14$	$2,54 \pm 0,12$	$2,52 \pm 0,12$	$2,44 \pm 0,10$	$2,37 \pm 0,08$
	15°		$2,94 \pm 0,02$	$2,75 \pm 0,03$	$2,64 \pm 0,06$	$2,56 \pm 0,11$	$2,47 \pm 0,13$	$2,42 \pm 0,14$	$2,37 \pm 0,11$	$2,32 \pm 0,15$
	30°		$2,87 \pm 0,10$	$2,78 \pm 0,04$	$2,59 \pm 0,06$	$2,48 \pm 0,08$	$2,46 \pm 0,11$	$2,38 \pm 0,15$	$2,35 \pm 0,13$	$2,32 \pm 0,10$
	45°		$2,88 \pm 0,09$	$2,73 \pm 0,03$	$2,62 \pm 0,06$	$2,55 \pm 0,11$	$2,52 \pm 0,18$	$2,45 \pm 0,16$	$2,40 \pm 0,19$	$2,37 \pm 0,16$
MW ges			$2,98 \pm 0,10$	$2,78 \pm 0,09$	$2,67 \pm 0,08$	$2,58 \pm 0,09$	$2,52 \pm 0,09$	$2,48 \pm 0,10$	$2,44 \pm 0,11$	$2,37 \pm 0,11$
MW 0°			$3,12 \pm 0,02$	$2,90 \pm 0,08$	$2,77 \pm 0,10$	$2,66 \pm 0,11$	$2,58 \pm 0,09$	$2,55 \pm 0,11$	$2,50 \pm 0,09$	$2,45 \pm 0,12$

Tabelle 4.6: Mittelwerte der T-Parameter von je zwei Längs- und Querschnitten für unterschiedliche Strahleinfallswinkel in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ wie angegeben $\pm 100 \mu\text{m}$ für eine örtliche Auflösung von ca. $200 \times 200 \mu\text{m}$ während der Messung selbst (s. 3.2.1.2); MW ges: Mittelwert der gesamten Ergebnisse über alle Winkel und ohne Unterscheidung hinsichtlich der Probenart, aber getrennt nach den Abständen zur DEJ; MW 0° : Mittelwerte der Ergebnisse der Längs- und Querschnitte mit dem Einfallswinkel des Primärstrahls von 0°

Die Werte mit gleichem Abstand von der DEJ nehmen mit steigender Rotation leicht ab. Neben individuellen Abweichungen, die zwischen den jeweiligen Längs-

und Querschnittsproben zu beobachten sind, sind diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Flächen- und Linienuntersuchung vergleichbar. Dies verdeutlicht Tabelle 4.7, in der die T-Parameter der 3D-Messung bei einem Rotationswinkel von 0° direkt den Mittelwerten aus dem zervikalen Dentin der Molaren m1, m2 und m3 gegenüber gestellt sind.

	Mittelwert T [nm] in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ [μm]									
	25	75	125	175	225	275	325	525	1025	1525
Mittelwert Tabelle 4.5	3,30±0,20	3,11±0,16	3,03±0,11	2,92±0,10	2,91±0,09	2,83±0,09	2,82±0,07	2,66±0,05	2,46±0,08	2,27±0,10
Mittelwert Tabelle 4.6	3,12±0,02				2,90±0,08			2,77±0,10	2,55±0,11	2,50±0,09

Tabelle 4.7: Vergleich der Mittelwerte der T-Parameter aus den verschiedenen Zähnen, die mit verschiedenen Messauflösungen (Synchrotron und Laborgerät) analysiert wurden. Die oberen Werte sind die mittleren T-Parameter der Molaren m1 bis m3 und wurden Tabelle 4.5 entnommen. Die unteren Werte sind die Mittelwerte der T-Parameter der Längs- und Querschnittsproben aus den 3D-Messung bei einem Einfallswinkel $\Psi = 0^\circ$, mit vergleichbarem Abstand zur DEJ gemessen.

Abgesehen von der kariösen Region (*) im Molar m1 beträgt die Abnahme des T-Parameters in verschiedenen Zähnen und in verschiedenen Zahnlagen von außen an der Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht nach innen bis nahe der Pulpa mehr als 30 %. Der Abfall innerhalb von 300 μm unterhalb der DEJ beträgt dabei allerdings schon 8 bis 16 %.

Zur weiteren Bewertung der hohen T-Parameter in der kariösen, okklusalen Region (*) unterhalb der Dentin-Zahnschmelz-Grenzschicht im Molaren m1 (s. Abb. 4-12a und Abb. 4-13a) ist es notwendig, die in Gleichung (2-18) gezeigte Beziehung zwischen T und dem Mineralvolumenanteil Φ zu berücksichtigen, indem der W -Parameter berechnet wird.

4.2.2 W -Parameter (Dicke der Mineralplättchen)

Mit Hilfe des T -Parameters (4.2.1) und des Mineralvolumenanteils (4.1.4) kann nun die Dicke der Mineralplättchen nach Gl. (2-19) als W -Parameter berechnet werden. Die Ergebnisse für die Dentinschnitte m1 und m2_3 sind als Flächenkonturplot in Abb. 4-16 aufgetragen. Es ist zu sehen, dass die Dicke der Mineralplättchen zwischen etwas mehr als 3 nm an der DEJ und ca. 2 nm im tiefen Dentin in Richtung Pulpa beträgt. Dabei zeigen beide Dentinschnitte miteinander vergleichbare Werte, wenn auch geringe individuelle Unterschiede zu sehen sind. Der Vergleich mit den Flächenplots des jeweiligen T -Parameters in Abb. 4-12a und b zeigt, dass die Werte des W -Parameters ähnlich den jeweiligen des T -Parameters sind.

Dies trifft aber nicht für Regionen mit niedrigerem Mineralgehalt zu: In der kariösen Region (*) mit erhöhten T -Parameter von über 4 nm im Molar m1 (Abb. 4-12a und Abb. 4-16a) ist mit Berücksichtigung des Mineralvolumenanteils und Anwendung

von Gl. (2-19) eine Absenkung der Werte auf ca. 3 nm in dieser Dentinregion festzustellen. Außerdem ist nahe der Pulpa, im Prädentin, der Mineralgehalt niedriger als 0,5, so dass die W-Parameter in dieser Region ($W \approx 1,8$ nm) niedriger als die T-Parameter ($T \approx 2,0$ nm) sind.

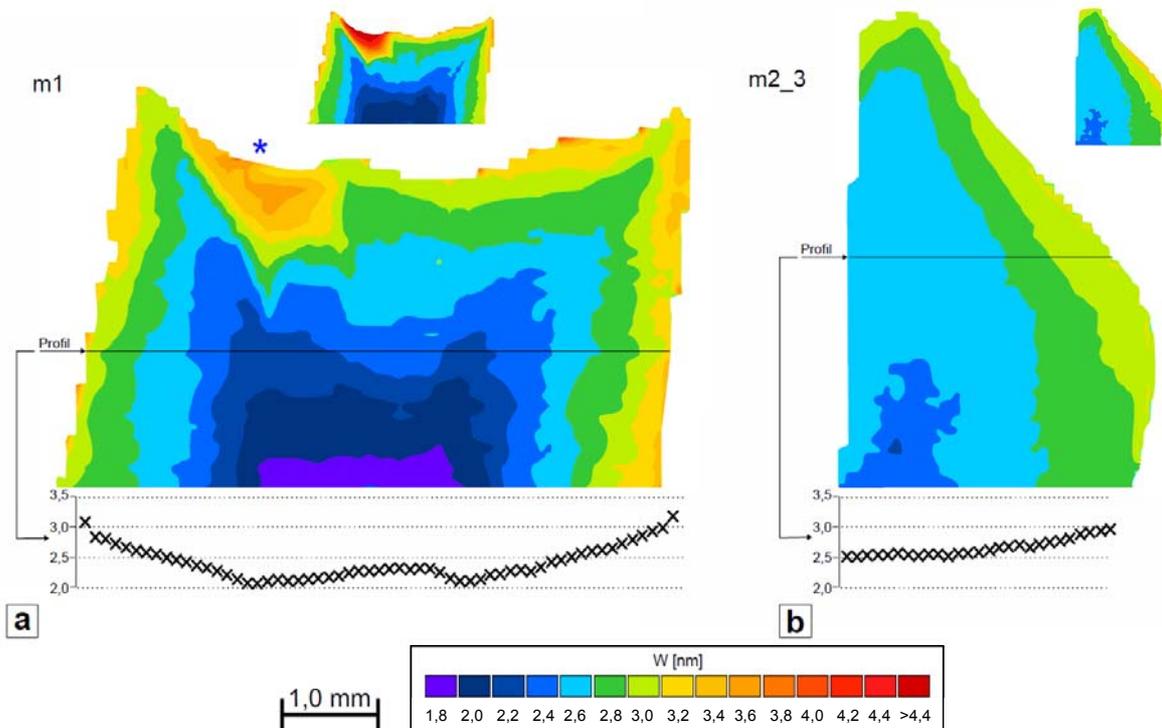


Abb. 4-16: Farbige Konturdarstellung der W-Parameter für die Dentinschnitte m1 und m2_3, die aus der Flächenabrasterung mit einer Auflösung von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ ermittelt wurden. Die äußere Linie entspricht jeweils der DEJ. Oberhalb jeder Grafik sind die Konturgrafiken der T-Werte abgebildet. Unterhalb jedes Plots sind außerdem exemplarisch W-Werte aus einem Profil quer zur Längsachse aufgetragen. Die Lage des jeweiligen Profils markieren die schwarzen Linien, die sich jeweils ca. 2,5 mm unterhalb der Dentinhöcker befinden. Die Region (*) kennzeichnet im Molaren m1 die kariöse Region mit sehr hohen T-Parametern.

Der W-Parameter wurde außerdem aus den Daten der Untersuchungen mit hoher Auflösung am zervikalen Dentin im Molar m1 berechnet. Diese Ergebnisse sind in Abb. 4-17 grafisch aufgetragen. Sie zeigen ebenfalls einen Abfall der Dicke der Mineralplättchen von mehr als 3 nm an der DEJ auf ca. 2 nm nahe der Pulpa. Dabei unterscheiden sich die verschiedenen Seiten des Zahnes nicht wesentlich. Der Vergleich mit den Mittelwerten des T-Parameters der Molaren m1 bis m3, aus Tabelle 4.5, zeigt, dass die W-Parameter, in denen die örtlichen Mineralvolumenanteile berücksichtigt werden, für diesen Bereich des Dentins nicht signifikant von den T-Parametern abweichen.

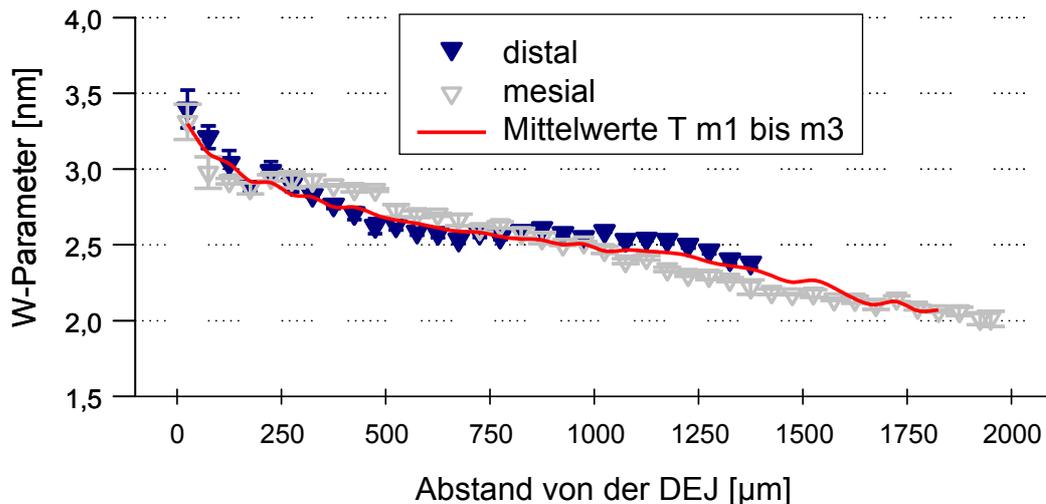


Abb. 4-17: Die Dicke der Mineralplättchen in der Probe m1 für zervikales Dentin mit der Unterscheidung zwischen distaler (blau, gefüllt) und mesialer Seite (grau, leer) des Dentins in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ. Mittelwerte wurden – wie in Abb. 4-14 – aus mindestens sechs Messungen innerhalb einer Fläche von $200 \times 50 \mu\text{m}^2$ (s. Abb. 3-9) mit einem Abstand von der DEJ wie angegeben $\pm 25 \mu\text{m}$ pro Zahn ermittelt. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen der Messwerte dar. Zum Vergleich sind zu den W-Parametern die mittleren T-Parameter der Molaren m1, m2 und m3 aus Tabelle 4.5 (rote Linie) eingetragen.

Abb. 4-17 zeigt, dass der T-Parameter im gesunden Dentin innerhalb der Schwankungsbreite des mit dem Mineralgehalt korrigierten W-Parameters liegt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass eine gradierte Größenverteilung der Mineralpartikel im Dentin vorliegt. Für verschiedene Proben aus fünf Zähnen konnte gezeigt werden, dass die Dicke der Mineralplättchen an der DEJ zur Pulpa hin von mehr als 3 nm auf ca. 2 nm abnimmt. Die Dickenabnahme ist direkt unterhalb der DEJ am stärksten ausgeprägt. Die Abnahme der Mineralteilchendicke ist damit vom Abstand zur DEJ abhängig. Die Verlaufsrichtung der Tubuli beeinflusst diesen Dickengradienten nicht.

Der T-Parameter ist eine gute Näherung für die Dicke der Mineralplättchen in großen Regionen des Dentins, da hier ein gleichmäßiger Mineralvolumenanteil von ca. 50 % vorliegt. Stärkere Abweichungen des Mineralgehaltes, wie z. B. in kariösen Läsionen, erfordern eine Korrektur des T-Parameters durch den Mineralvolumenanteil. Zur Bewertung der Dicke der Mineralplättchen ist die Berechnung des W-Parameters für diese Dentinregionen notwendig.

4.2.3 Bewertende Diskussion

Die Größe einer Komponente in einem Komposit ist eine wichtige Struktureigenschaft, die das mechanische Verhalten des Werkstoffs und damit des Bauteils

beeinflusst. Für das Dentin ist derzeit nur wenig über die Größe der Mineralpartikel bekannt, was Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war.

Es ist weiterhin notwendig zu bewerten, welchen Anteil an den Ergebnissen jeweils die Mineralpartikel des Intertubulär- und des Peritubulärdentins haben. Während jegliches Mineral die Absorption der Röntgenstrahlung im Transmissionsmodus beeinflusst, bewirken nur solche Mineralpartikel eine Kleinwinkelstreuung, die einerseits klein genug sind und andererseits senkrecht in der Ebene liegen, die senkrecht zum Strahl liegt. Die Kleinwinkelstreuintensität ist proportional zu $V \cdot \Phi(1-\Phi)$ [68], wobei V das Gesamtvolumens des Gewebes ist (s. Gl. (2-4) in Kap. 2.2.1.2.1). Es wurde in Kap. 4.1 gezeigt, dass das Peritubulärdentin unterhalb der DEJ und nahe der Pulpa nicht vorliegt, sein Anteil mit der Entfernung von der DEJ zunimmt und bei ca. 1,5 mm Entfernung von der DEJ sein Maximum erreicht. Peritubulärdentin besteht aus ca. 13 Vol.-% nicht-kollagenen Proteinen und ca. 87 Vol.-% Hydroxylapatit [46, 47]. Bei Nutzung dieser publizierten Angaben [46, 47], der in dieser Arbeit ermittelten Tubulidichte, Anzahl der Tubuli und Schichtdicke des Peritubulärdentins, sowie der hier ermittelten Volumenanteile der Bestandteile im Intertubulärdentin ist der Anteil an dem SAXS-Signal nach Gl. (4-1) berechenbar.

$$SAXS - Anteil_{PTD} = \frac{V_{PTD}}{V_{ITD}} * \frac{\Phi_{PTD}(1-\Phi_{PTD})}{\Phi_{ITD}(1-\Phi_{ITD})} = \frac{V_{PTD}}{V_{ITD}} * \frac{0,87 * 0,13}{0,5 * 0,5} \quad (4-1)$$

Φ_{PTD}	Mineralvolumenanteil des Peritubulärdentins = 0,87 [46, 47]
$1-\Phi_{PTD}$	Volumenanteil der organischen Phase im Peritubulärdentin = 0,13 [46, 47]
Φ_{ITD}	Mineralvolumenanteil des Intertubulärdentins = 0,5
$1-\Phi_{ITD}$	Volumenanteil der organischen Phase im Intertubulärdentin = 0,5
$\frac{V_{PTD}}{V_{ITD}}$	aus experimentellen Daten bestimmtes Verhältnis des Volumen des Peritubulärdentins (V_{PTD}) zum Volumen des Intertubulärdentins (V_{ITD}), s. Tabelle 4.4

Abstand von der DEJ [μm]	Verhältnis V_{PTD}/V_{ITD}	Einfluss auf das SAXS-Signal [%]
50	0,00000	0,0
250	0,01483	0,7
500	0,03448	1,6
750	0,04378	2,0
1000	0,03489	1,6
1250	0,04099	1,6
1500	0,07660	3,5
2000	0,05242	2,4
2250	0,05124	2,3

Tabelle 4.8: Anteil des Peritubulärdentins am Kleinwinkelstreusignal für den Molar m1 in verschiedenen Entfernungen von der DEJ

In Tabelle 4.8 werden die Anteile des Minerals des Peritubulärdentins am SAXS-Signal entsprechend der elektronenmikroskopischen Untersuchungen in Kap. 4.1.5 aufgelistet. In den Bereichen mit maximalem Gehalt (1500 μm von der DEJ entfernt) beträgt sein Anteil am SAXS-Signal weniger als 4 %. Bei Nutzung dokumentierter Daten für die Tubulidichte usw. [7, 44] erhöht sich der theoretische Anteil des Peritubulärdentins am SAXS-Signal auf weniger als 15 %. Des Weiteren wird die Dicke der Mineralplättchen des Peritubulärdentins mit ca. 10 nm in der Literatur angegeben [48]. Diese großen Partikel streuen die Röntgenstrahlung in einem sehr kleinen Winkel um den Primärstrahl, die in der für diese Arbeit verwendeten Methode durch die Wahl der Integrationsgrenzen der zweidimensionalen Kleinwinkelstreumuster von der Analyse ausgeschlossen wurden (s. Abb. 2-11). Diese Berechnungen und Erläuterungen begründen, dass die vorliegenden Ergebnisse aus der Kleinwinkelstreuung als Charakteristika des intertubulären Dentins interpretiert werden können.

Es wurden der formunabhängige T-Parameter (Gl. (2-7)) sowie – unter Berücksichtigung der Plättchenform der Mineralpartikel – der den Mineralvolumenanteil beinhaltende Wert der Dicke als W-Parameter (Gl. (2-19)) berechnet.

Die Dicken der Mineralplättchen betragen von ca. 3,5 nm bis ca. 2,0 nm im Dentin. Diese Werte stimmen mit den Angaben einiger Autoren in der Literatur überein, welche durch transmissionselektronenmikroskopische [17] bzw. ebenfalls mittels SAXS-Untersuchungen [32] bestimmt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Dicke der Mineralplättchen unterhalb der DEJ am größten ist. Sie beträgt dort ca. 3 bis 3,5 nm. Die Größe der Mineralpartikel nimmt mit der Entfernung von der DEJ ab. Sie beträgt an der Pulpa im Inneren des Dentins ca. 2 bis 2,5 nm. Dieser Gradient ist allerdings nicht gleichmäßig, sondern innerhalb eines Bereiches von ca. 250 μm unterhalb der DEJ – insbesondere in zervikalen Regionen – steiler. Dentinschnitte unterschiedlicher Zähne zeigen dabei sehr ähnliche Dickenverteilungen der Mineralplättchen, deren Gradienten vom Verlauf der Tubuli unabhängig sind. Letzteres wird insbesondere bei Untersuchungen horizontal zur Längsachse des Zahnes deutlich.

Es wurde außerdem gezeigt, dass der Dickengradient von außen nach innen im dreidimensionalen Dentinkörper vorliegt. Allerdings sind die zum Quer- und Längsschnitt geneigt liegenden Mineralplättchen etwas schmaler als die parallel zum Quer- und Längsschnitt liegenden. Dies kann durch die Verschiebung des durchstrahlten Volumens bei der Rotation der Probe begründet sein.

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse über die Mineralgehaltsverteilung im Dentin kann zusammengefasst werden, dass die äußere Zone des Dentins sich nicht nur durch einen geringeren Mineralgehalt, sondern auch durch dickere Mineralpartikel

auszeichnet. In einem Kompositmaterial werden die mechanischen Eigenschaften nicht nur vom Gehalt der Kompositbestandteile, sondern auch von deren Größe bestimmt. Das elastische Verhalten der „Softzone“ [35, 43], der ca. 250 µm dicken Randschicht, wird also nicht nur von dem geringeren Mineralgehalt, sondern auch von den dickeren Mineralpartikeln verursacht. Tesch und andere zeigte den Zusammenhang zwischen großen T-Parametern und geringem E-Modul im Dentin [32].

Kleine Bestandteile, die in einer Matrix eingebettet sind, erhöhen hingegen den Elastizitätsmodul des Materials, so dass im tiefen Dentin nahe der Pulpa, wo die Tubulidichte höher, also das Material poröser ist, die Festigkeit und Steifigkeit des Dentins erhöht wird.

Weiterhin zeigen die Untersuchungen, dass in einer kariösen Läsion die T-Parameter aufgrund des niedrigen Mineralgehaltes sehr hohe Werte, bis zu über 4 nm betragen. Für diese Dentinregionen ist eine Berücksichtigung des Mineralvolumenanteils unbedingt erforderlich. Dies trifft ebenso für die Regionen nahe der Pulpa, in der Prädentin vorliegt, zu. Für die gesunden Regionen des Dentins ist der T-Parameter hingegen eine gute Beschreibung der Dicke der Mineralplättchen.

Außerdem kann bestätigt werden, dass die mittlere Dicke der Mineralplättchen – unter Berücksichtigung des Mineralvolumenanteils – in der kariösen Läsion größer ist als im gesunden Dentin [10]. Die Ursachen hierfür können in der Auflösung der kleineren Partikel liegen, was den mittleren Wert der Teilchengröße erhöht, sowie in der Remineralisierung der geschädigten Dentinregionen [10, 33] zu finden sein. Die kariösen Prozesse wie die Stoffwechselprodukte der Bakterien – die organische Säuren – bewirken offenbar zuerst die Auflösung der kleineren Mineralpartikel

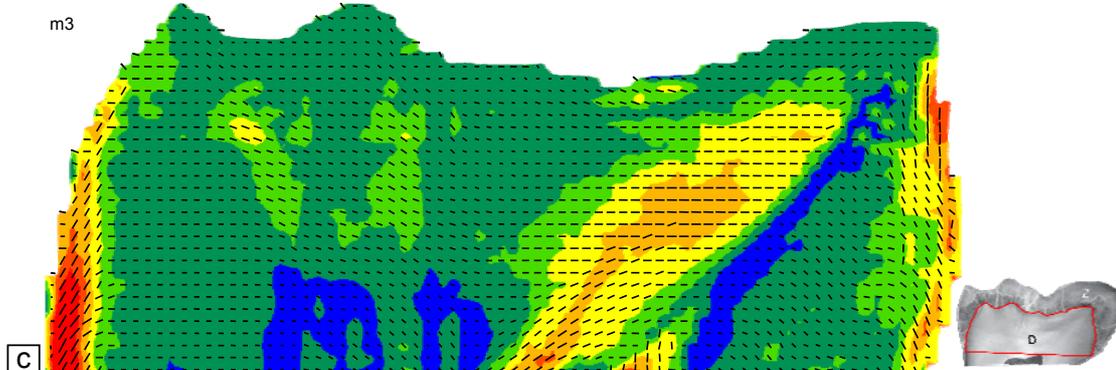
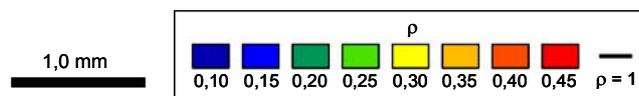
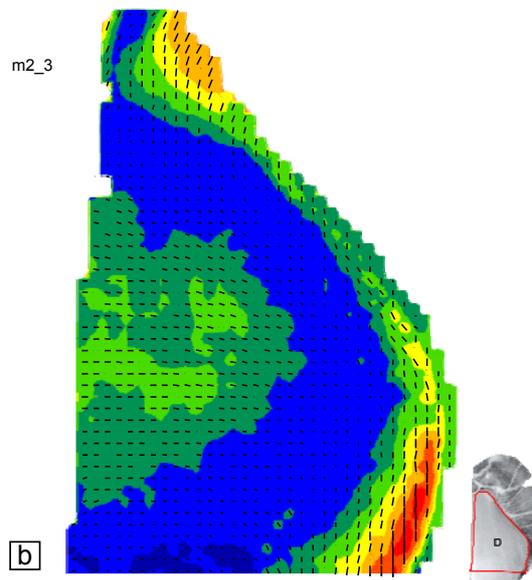
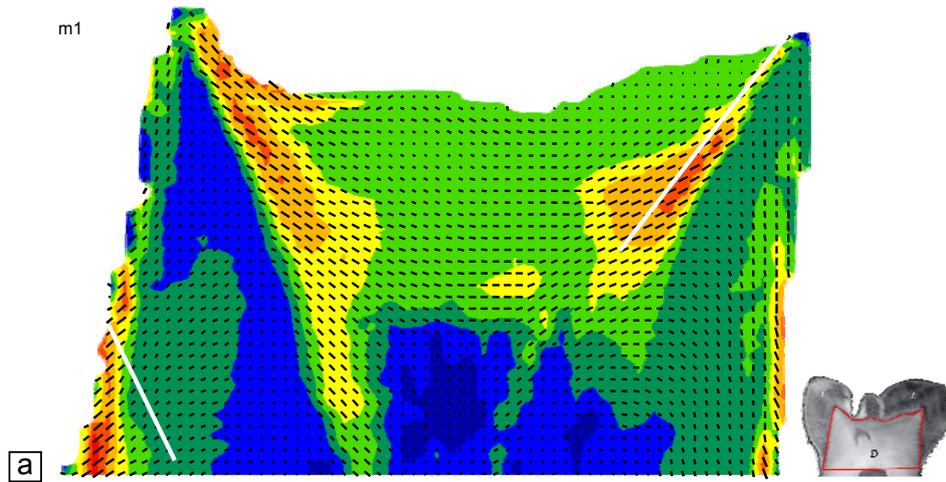
4.3 Die Ausrichtungsverteilungen und Orientierungen des mineralisierten Kollagens im Dentin

4.3.1 Die zweidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralplättchen

Mittels Kleinwinkelstreuuntersuchungen wurde die Ausrichtung der Mineralplättchen, die im Dentin inter- und intrafibrillär, also zwischen und um die Kollagenfasern vorliegen, analysiert.

Aus der azimuthalen Verteilungsfunktion $I(\chi)$ des Kleinwinkelstremusters wurde der Grad der Ausrichtung der Mineralplättchen ermittelt. Der Grad der Ausrichtung wird in Werten zwischen 0 und 1 angegeben. Dabei bedeutet $\rho = 0$ vollständig zufällige Anordnung der streuenden Objekte, also der Mineralplättchen. Ein Ausrichtungsgrad $\rho = 1$ bedeutet hingegen, dass 100 % der Mineralplättchen zueinander ausgerichtet sind. Weiterhin wurden auf dieser Grundlage die Ausrichtungswinkel bestimmt. Die Orientierungswinkel beschreiben die Lage der Mineralplättchen senkrecht zur Plättchenfläche (Sicht auf die Schmalseite (Dicke) des Plättchens).

Die ortsaufgelösten Ausrichtungsgrade der Mineralplättchen in den fünf Dentinschnitten sind als farbige Konturgrafiken in Abb. 4-18 dargestellt. Die Ausrichtung der Mineralplättchen reicht in den verschiedenen Regionen der Zähne von $\rho = 0,15$ bis maximal $\rho = 0,45$. In weiten Teilen des Dentins ist die Ausrichtung $\rho \leq 0,25$. Das heißt, dass weniger als 25 % aller Mineralpartikel ausgerichtet sind. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass mehr als 75 % der Mineralplättchen zufällig zueinander angeordnet sind. Außerdem können Regionen bestimmt werden, in denen der Ausrichtungsgrad der Mineralplättchen höher ist. In den Regionen, die unterhalb der Höcker in einem diagonal zur Zahnlängsrichtung verlaufende Bereich liegen, sowie unterhalb der DEJ im zervikalen Dentin, also seitlich an den Dentinrändern, sind bis zu 45 % der Mineralien zueinander ausgerichtet. Dies ist in allen untersuchten Zähnen zu beobachten, insbesondere in den Dentin-Schnitten mesio-distaler Richtung, aber auch in bukkal-oraler Richtung sind diese Ausrichtungen unterschiedlich stark ausgeprägt vorhanden.



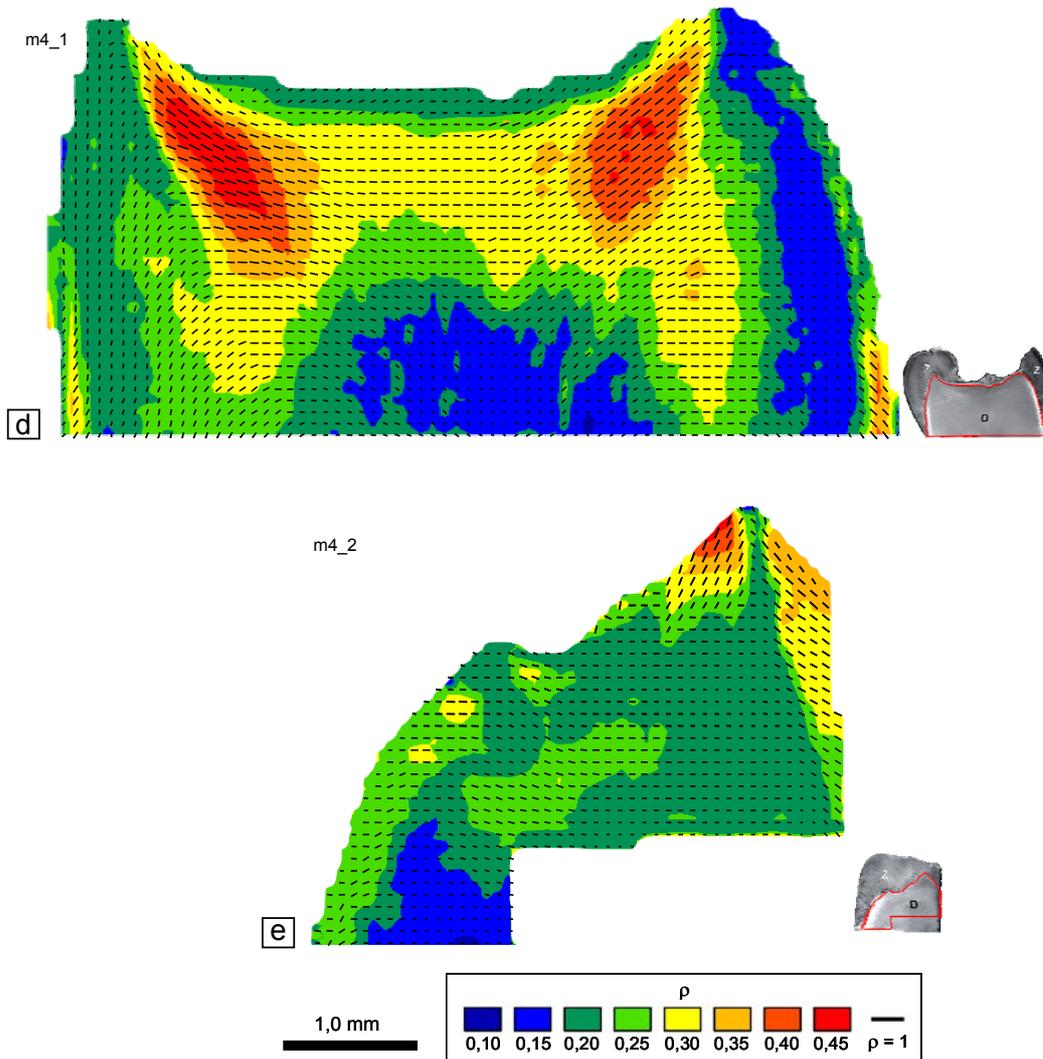


Abb. 4-18: Grad der Ausrichtung ρ der Mineralplättchen und deren Orientierung in den Dentinschnitten m1 (a), m2_3 (b), m3 (c), m4_1 (d) und m4_2 (e), die mit einer Auflösung von $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ untersucht wurden; Die äußeren Begrenzungen entsprechen jeweils der DEJ bzw. für m2_3 und m4_2 den inneren Schnitt- oder Bruchkanten (s. Abb. 3-10). Der Ausrichtungsgrad wird anhand der Farbskala dargestellt. Außerdem entsprechen die Länge der kleinen schwarzen Linien dem jeweiligen Ausrichtungsgrad ρ und deren Richtung der Orientierung der Mineralplättchen im Zahn. Die weißen Linien in Abb. 4-18a sollen „gedachte“ Linien zwischen DEJ und Pulpa veranschaulichen. Innerhalb der Legende entspricht der kleine schwarze Balken einem Wert des Ausrichtungsgrades von $\rho = 1$.

Neben der farblichen Kennzeichnung zeigen auch die Längen der kleinen schwarzen Linien in den Grafiken den Grad der Ausrichtung. Die Richtung der Linien ist gleichbedeutend mit der Orientierung der Mineralplättchen. Sofern die Ausrichtung der Mineralplättchen schwach, also eher zufällig ist, werden die schwarzen Linien zu Punkten. In den Regionen mit stärkerer Ausrichtung der Mineralplättchen zueinander sind unterschiedliche Orientierungswinkel in den unterschiedlichen Lagen im Zahn zu beobachten. Während unterhalb der Höcker die Mineralplättchen entlang einer gedachten Linie (in Abb. 4-18a weiß dargestellt) zwischen Höcker und Pulpa orientiert sind, zeigen die Mineralplättchen im seitlichen Dentin eine Orientierung,

die senkrecht zur gedachten Linie (weiß) in Richtung Pulpa verläuft. Dies ist insbesondere in den Dentinschnitten m1 und m4_1 (Abb. 4-18a und d), die Schnitte entlang der mesio-distalen Richtung des Zahnes sind, zu beobachten. Die Dentinschnitte m2_3 und m3 zeichnen sich durch auffällige Zonen im seitlichen, zervikalen Dentin aus, in denen der Ausrichtungsgrad ca. 0,45 beträgt.

Die Untersuchungen mit hoher Auflösung wurden in Verlaufsrichtung der Tubuli vorgenommen, um einen eventuellen Zusammenhang der Mineralorientierung mit der Richtung der Tubuli zu überprüfen. Die Verlaufsrichtung der Tubuli wird in Abb. 4-19 im Dentinschnitt m1 für die Messpositionen gezeigt.

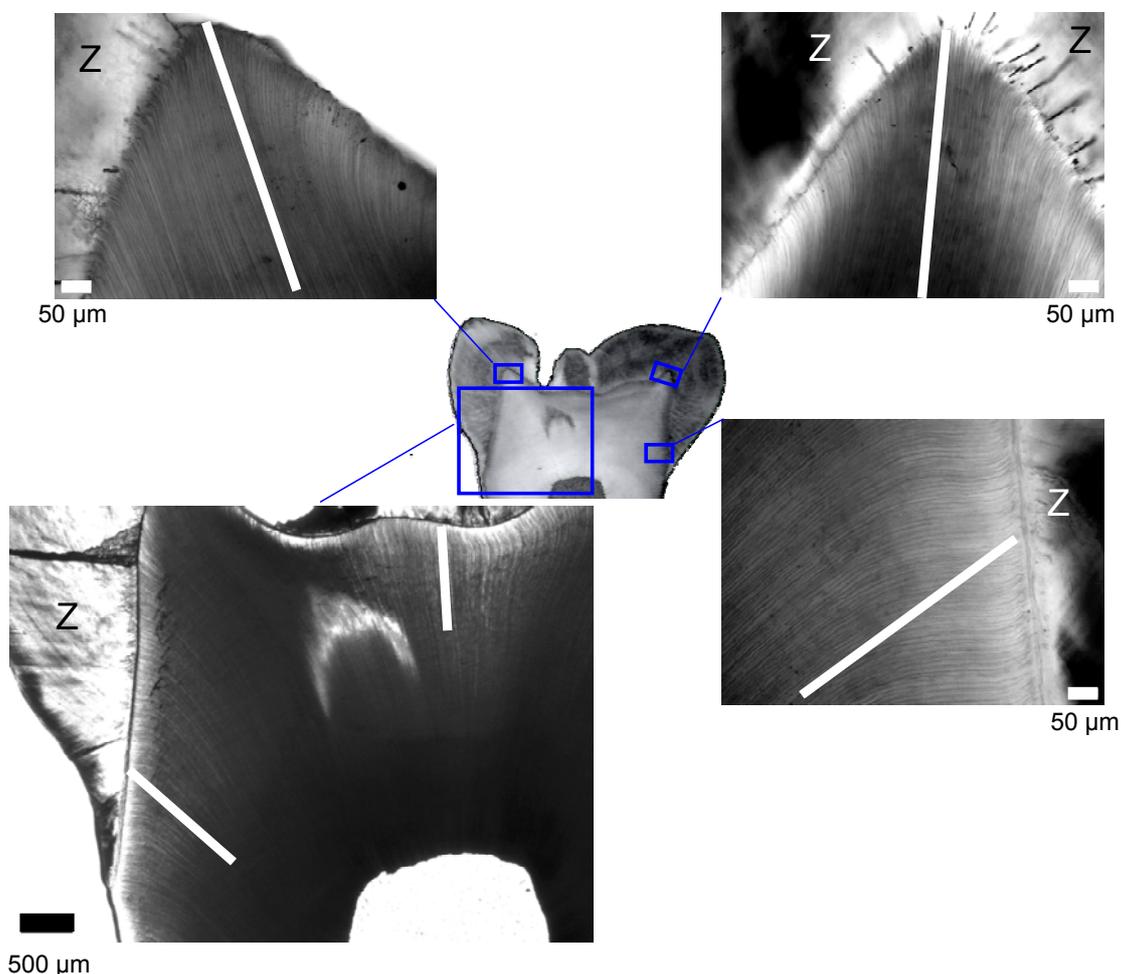


Abb. 4-19: Lichtmikroskopische Aufnahmen im Transmissionsmodus des Dentinschnittes m1; Das mittlere Bild (im Auflichtmodus) zeigt die Lage der Aufnahmen. Die feinen Linien sind die Tubuli, die weißen Linien stellen die Verlaufsrichtung dar, entlang derer die Untersuchungen durchgeführt wurden. Von den Höckern (Bilder oben) verlaufen die Tubuli diagonal in Richtung Pulpa. Die mittlere Verlaufsrichtung (markiert mit der weißen Linie) entspricht dem örtlichen Verlauf. Am seitlichen, zervikalen Dentin (Bilder unten, jeweils links bzw. rechts) treffen die Tubuli senkrecht die DEJ, in Richtung Pulpa fallen sie nach unten ab. Hier gibt es Bereiche, in denen der örtliche Tubuliverlauf nicht genau dem mittleren Verlauf (weiße Linie) entspricht.

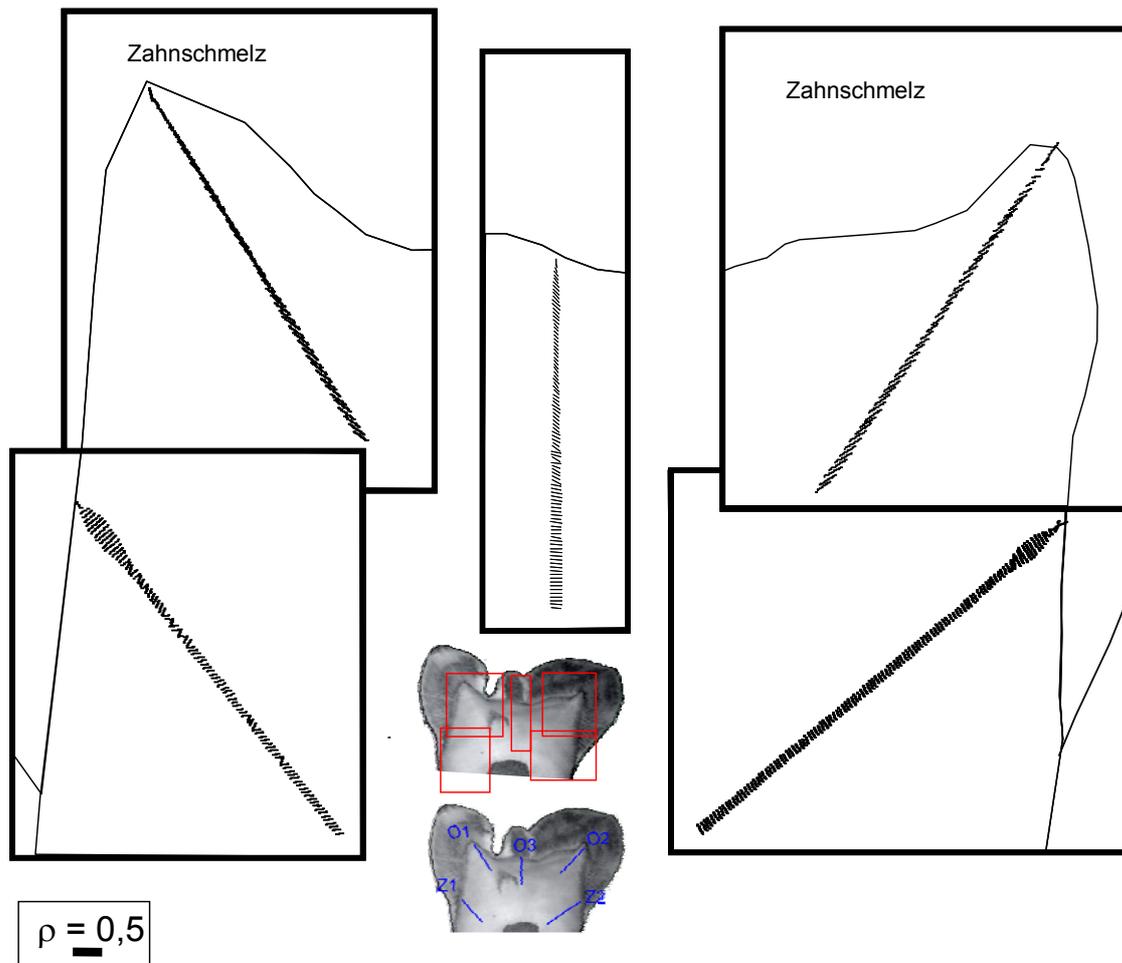


Abb. 4-20: Ausrichtungsgrad und Orientierungswinkel der Mineralplättchen im m1, die durch hochauflösende Untersuchungen ermittelt wurden. Die schwarzen Balken stellen den Grad der Ausrichtung ρ anhand ihrer jeweiligen Länge und die Orientierung der Mineralplättchen mittels ihrer Richtungswinkel dar. Der Skalenbalken unten links entspricht einem Ausrichtungsgrad von 0,5. Die lichtmikroskopischen Bilder in der Mitte erklären nochmals die Lage der Scans. Die Ergebnisse für die Linienscans O1 und O2 (oben links und rechts) werden nur für jeden zweiten Messpunkt gezeigt, da die Orientierungswinkel sehr steil sind und eine Unterscheidung der Tubuli in den verschiedenen Regionen des Dentins zu erkennen. Unterhalb der Höcker (oben links und rechts) sind die Mineralplättchen fast parallel der Tubulirichtung, in den übrigen untersuchten Bereichen hingegen senkrecht dazu ausgerichtet.

Ein typisches Beispiel für die Ergebnisse der hoch aufgelösten Untersuchungen sind die Orientierung und der Ausrichtungsgrad ρ der Mineralplättchen im Dentinschnitt des Molaren m1, die in Abb. 4-20 dargestellt sind. Es sind deutlich die Unterschiede zwischen der Orientierung der Mineralplättchen in den okklusalen, diagonal unter den Höckern befindlichen Regionen und im seitlichen, zervikalen untersuchten Dentin erkennbar: Während diagonal unterhalb der Höcker die Mineralteilchen beinahe parallel zur Tubuliverlaufsrichtung orientiert sind, sind sie im seitlichen, zervikalen Dentin senkrecht zur Tubuliverlaufsrichtung orientiert. Ähnlich verhalten sich die Mineralpartikel im okklusalen aber nicht unter den Höckern

gelegenen Dentin (Linienscan O3 in Abb. 4-20). Hier sind die Mineralplättchen senkrecht zur Tubulirichtung orientiert.

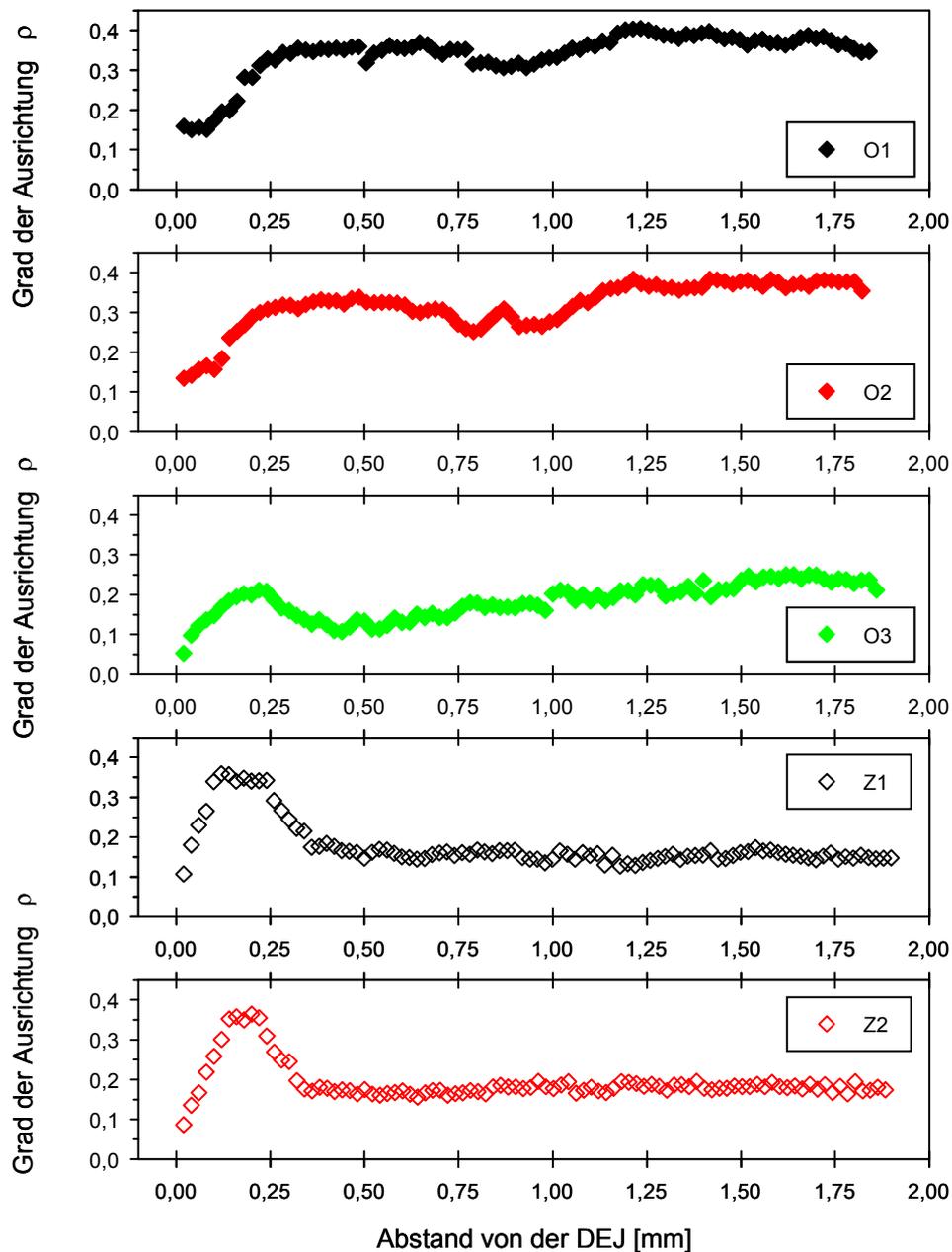


Abb. 4-21: Grad der Ausrichtung ρ der Mineralteilchen im Dentin des Molaren m1, die hochauflösend, in Schrittweiten von $20\ \mu\text{m}$ in unterschiedlichen Lagen des Dentins linienförmig in Richtung der Tubuli gemessen wurden. Es wird zwischen okklusalem (gefüllte Symbole) und zervikalem Dentin (ungefüllte Symbole) unterschieden, wobei die Ziffern gleiche Seiten am jeweiligen Zahn beschreiben.

Der Ausrichtungsgrad ρ ist in Abb. 4-20 nicht gut erkennbar, so dass dieser für jeden Scan in Abb. 4-21 gezeigt wird. Insbesondere unterscheiden sich die Ausrichtungsgrade im okklusalen Dentin unterhalb der Höcker (O1 und O2) von

denen im zervikalen Dentin (Z1 und Z2). Die Ausrichtung der Mineralpartikel in der Region O3 ähnelt mehr denjenigen im zervikalen Dentin.

Zusammen mit den Ergebnissen der zweidimensionalen Untersuchungen (Flächenscans) kann festgestellt werden, dass die Ausrichtung der Mineralpartikel unterhalb der Höcker (diagonal in Längsrichtung) nach ca. 100 μm unter der DEJ auf einen Wert um 0,35 ansteigt. Im weiteren Verlauf entlang der Tubuli und mit zunehmendem Abstand von der DEJ bleibt das (relativ zum übrigen Dentin) hohe Niveau des Ausrichtungsgrades erhalten. Der Verlauf des Ausrichtungsgrades der Hydroxylapatitpartikel im seitlichen und zervikalen Dentin weicht davon allerdings ab. Hier ist zu beobachten, dass ρ unterhalb der DEJ ansteigt, ein Maximum von $\rho \approx 0,35$ bei ca. 200 μm unterhalb der DEJ hat und im weiteren Verlauf wieder auf einen geringeren Wert $\rho < 0,2$ absinkt. Dies ist auch prinzipiell in Abb. 4-20 unten links und rechts anhand der Verlängerung der ρ -darstellenden Balken zu sehen. Bemerkenswert ist auch hier, dass der Verlauf der lokalen Ausrichtungsgrade in der weiteren untersuchten Region im okklusalen Dentin (O3) eher den Ausrichtungsgraden im zervikalen Dentin als den Ausrichtungsgraden unterhalb der Höcker ähnelt. Das Maximum unterhalb der DEJ fällt hier nicht so stark aus ($\rho \approx 0,2$). Nach einem Abfall auf ca. 0,1 steigt die Ausrichtung der Mineralpartikel in Richtung Pulpa wieder auf über 0,2 an. Die letztgenannten Details sind im Flächenplot aufgrund der niedrigeren Messauflösung und den Grenzen des Datenbearbeitungsprogramms nicht sichtbar.

Zum Vergleich der hoch auflösend gemessenen Dentinschnitte aus drei Zähnen werden die Mittelwerte in Abb. 4-22 gezeigt. Es wird zwischen dem okklusalen Dentin unter den Höckern (also ohne Messung O3 aus m1) und dem seitlichen, zervikalen Dentin in den verschiedenen Zähnen unterschieden.

(0° bzw. 180°) orientiert sind.

Die Grafiken in Abb. 4-22 zeigen, dass die Mineralteilchen unterhalb der Höcker in einem diagonal zur Zahnlängsrichtung verlaufenden Bereich anders ausgerichtet sind als im seitlichen zervikalen Dentin. Für das zervikale Dentin kann unabhängig von geringen individuellen Unterschieden in verschiedenen Zähnen festgestellt werden, dass unterhalb der DEJ bis ca. 250 μm von der DEJ entfernt etwa 30 % der Mineralteilchen ausgerichtet sind. Mit weiterem Abstand von der DEJ wird die Ausrichtung ungeordneter. Im okklusalen Dentin unterhalb der Höcker befinden sich Regionen mit mehr als 30 % bis 45 % ausgerichteten Mineralpartikeln. Hier sind die Schwankungen zwischen den verschiedenen Zähnen größer. Allerdings muss beachtet werden, dass die Proben m1 und m2 in mesio-distaler Richtung geschnitten wurden, hingegen die Probe m3 in bukkal-oraler Richtung. Abb. 4-22 unten links zeigt die Orientierung der Mineralplättchen diagonal unter den Dentinhöckern. In

den Proben m1 und m2 sind die Plättchen beinahe parallel oder leicht geneigt zu der Tubuliverlaufsrichtung, wobei die Neigung weniger als 45° beträgt. Die Orientierung der Plättchen ist im Dentin m3 stärker geneigt. Allerdings unterscheiden sich die Orientierungen im okklusalen Dentin deutlich von der jeweiligen im zervikalen Dentin. Hier sind die Mineralplättchen unter der DEJ senkrecht zu den Tubuli orientiert. Mit weiterer Entfernung von der DEJ wird diese Orientierung nicht unbedingt beibehalten.

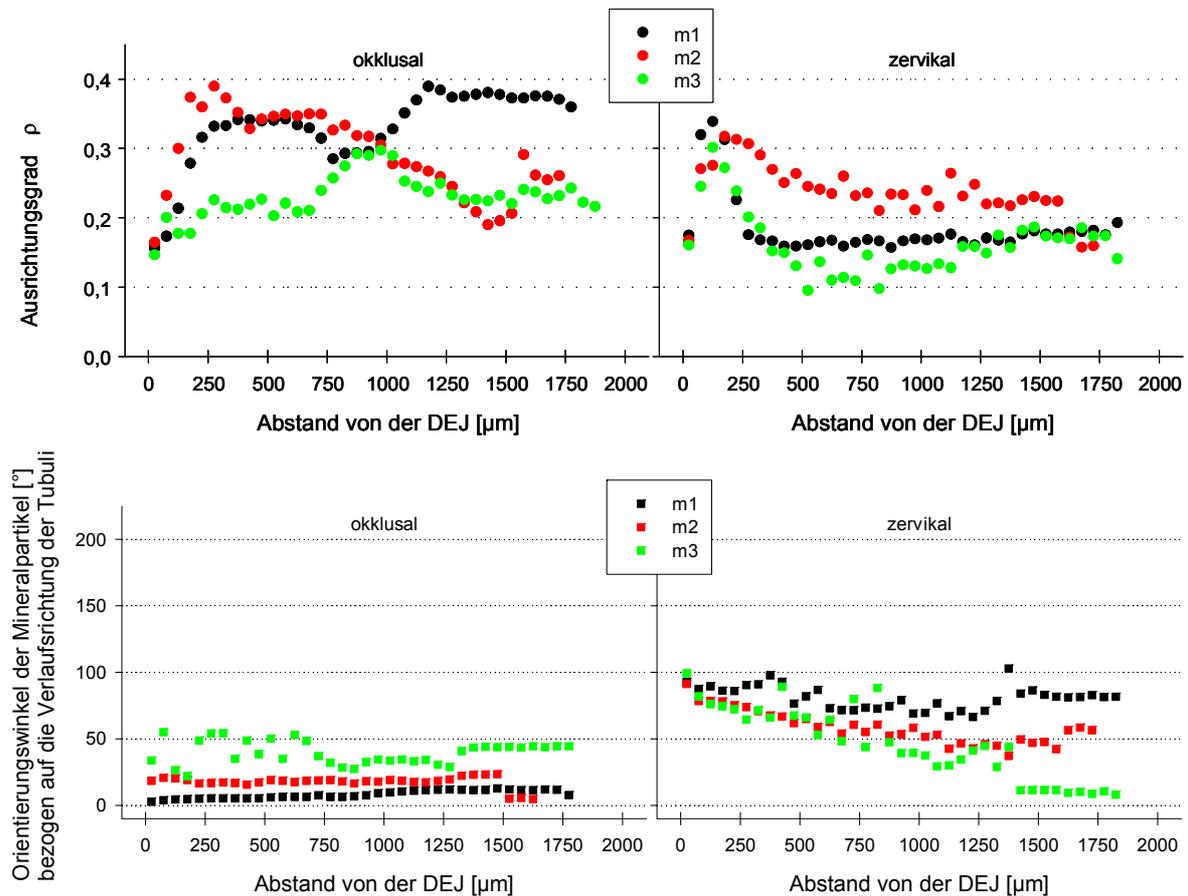


Abb. 4-22: Vergleich der Mittelwerte des Ausrichtungsgrade ρ und der Orientierungswinkel der Mineralpartikel des hochauflösend gemessenen zervikalen Dentins dreier verschiedener Zähne m1, m2 und m3 in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ. Mittelwerte wurden aus mindestens 2 x 6 Messungen innerhalb einer Fläche von $200 \times 50 \mu\text{m}^2$ (s. Abb. 3-9) mit einem Abstand von der DEJ wie angegeben $\pm 25 \mu\text{m}$ pro Zahn ermittelt. Die beiden oberen Grafiken zeigen den Ausrichtungsgrad ρ im okklusalen (Abb. links) bzw. zervikalen (Abb. rechts) Dentin. Analog dazu zeigen die unteren Abbildungen, wie die Mineralteilchen in Bezug zur DEJ

Wie in Abb. 4-20 und in Abb. 4-21 exemplarisch sowie in Abb. 4-22 im Vergleich dreier Molare gezeigt wurde, sind die Orientierungswinkel der Mineralteilchen im Dentin unter den Höckern und im zervikalen Dentin verschieden. Insbesondere ist

die Orientierung im Bezug zum Verlauf der Tubuli beinahe entgegengesetzt: Während unterhalb der Höcker in den Bereichen diagonal zur Zahnlängsrichtung verlaufend die Mineralplättchen annähernd parallel der Tubuliverlaufsrichtung angeordnet sind, ist ihre Ausrichtung im zervikalen Dentin eher senkrecht zu den Tubuli. In großen Bereichen des Dentins sind die Mineralteilchen aber nur gering ausgerichtet.

4.3.2 Die zweidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralien entlang der kristallografischen c-Achse

Die bisher gezeigten Ergebnisse geben Informationen über die Plättchenorientierung, wenn diese senkrecht in der Ebene liegen (Sicht auf die Schmalseite (Dicke) des Plättchens), die senkrecht zum einfallenden Strahl liegt (s. Abb. 2-15). Um die Lage der Plättchen im dreidimensionalen Raum zu bestimmen, wurden diese Ergebnisse aus der Analyse der Kleinwinkelstreumuster mit der Analyse des Weitwinkelreflexes der (002)-Ebene des Kalziumhydroxylapatits bei $q = 18,281 \text{ nm}^{-1}$ (Abb. 4-23) am Dentinschnitt m1 ergänzt. Die (002)-Gitterebene liegt senkrecht zur c-Achse der Mineralplättchen, die auch der Längsachse der Mineralplättchen entspricht.

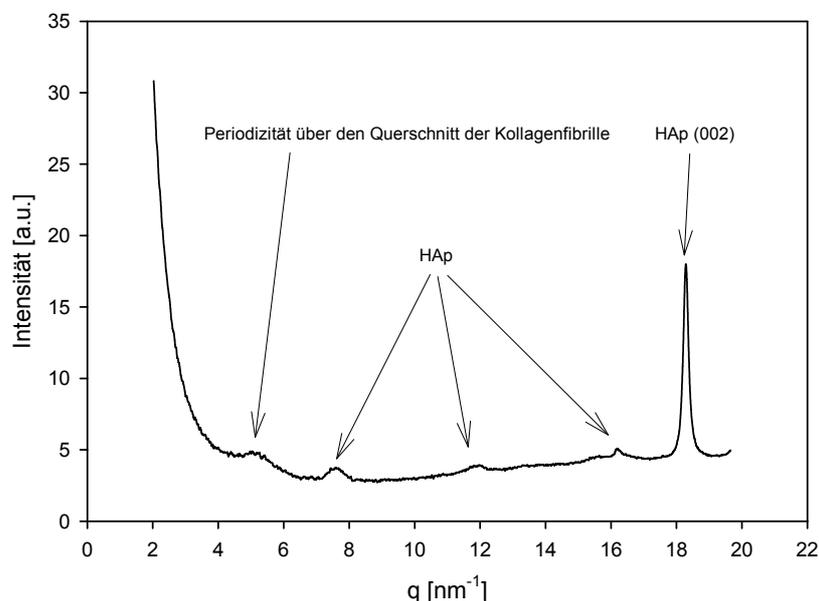


Abb. 4-23: Radiale Verteilung der Intensität $I(q)$ der Weitwinkelstreuung mit einigen Hydroxylapatit-Reflexen (markiert mit HAp), darunter dem Peak der (002)-Gitterebene

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 4-24 gezeigt. Der Grad der Ausrichtung bezieht sich nun auf die Gesamtheit der Mineralien im Dentin, d. h. auch Mineralien, die nicht mittels Kleinwinkelstreuung detektiert werden können,

weil sie zu groß sind oder deren SAXS-Streuvektoren nicht senkrecht zum einfallenden Strahl liegen (s. Abb. 2-15). Die Grafik wird mit der gleichen Farbskala wie Abb. 4-18 dargestellt. Die Abb. zeigt deutlich, dass die Ausrichtungsgrade sich unterscheiden. Der Grad der Ausrichtung der Mineralien insgesamt ist wesentlich geringer und liegt in großen Teilen des Dentins unter 0,15. Der maximale Wert beträgt ca. 0,25, d. h. dass in diesen Regionen des Dentins maximal 25 % der Mineralien, die detektiert werden können (s. Abb. 2-15), zueinander ausgerichtet sind. Diese Bereiche liegen unterhalb der Dentinhöcker, wo auch schon die höher orientierten Bereiche für die Mineralplättchen beobachtet wurden.

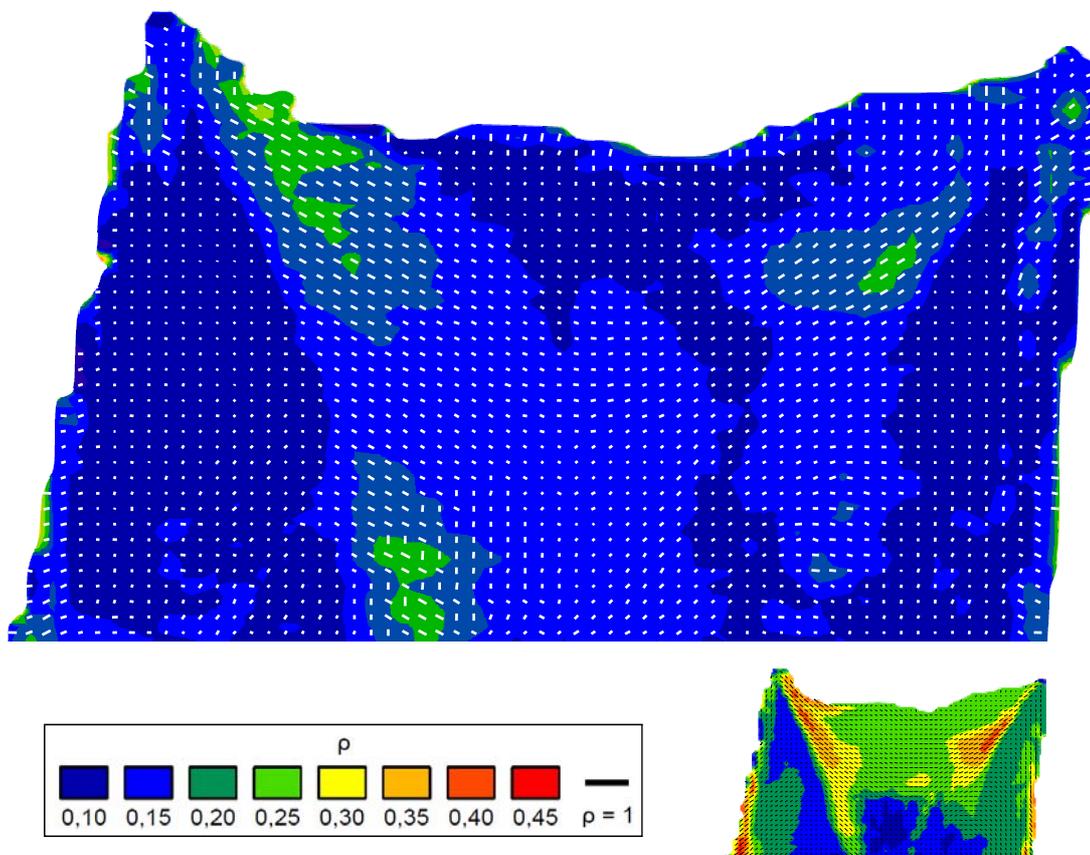


Abb. 4-24: Farbige Konturgrafik des Grades der Ausrichtung ρ und der Orientierungswinkel der Mineralien längs der kristallografischen c-Achse im Dentinschnitt m1 (Auflösung von 100 μm x 100 μm); Die äußere Begrenzung entspricht jeweils der DEJ. Die Grafik wird mit gleicher Farbskala wie Abb. 4-18 (ρ -Parameter der Mineralplättchen für den Dentinschnitt m1) gezeigt. Zum Vergleich wird sie hier nochmals gezeigt (rechts unten, kleine Darstellung). Der Ausrichtungsgrad wird anhand der Farbskala dargestellt. Außerdem entsprechen die Länge der kleinen weißen Linien dem jeweiligen Ausrichtungsgrad ρ und deren Richtung entspricht der Orientierung der Mineralien im Zahn längs ihrer kristallografischen c-Achse.

Die Unterschiede zwischen der Ausrichtung der Mineralplättchen und den Ausrichtung der c-Achse der Hydroxylapatitkristalle geben Informationen über die dreidimensionale Ausrichtung der mineralischen Phase im Dentin.

Das resultierende Streumuster einer Fläche von 100 μm x 100 μm ist eine Mittelung der Streuung von Mineralplättchen mit verschiedenster Lage. Wie in Kap. 2.2.1.3 und Abb. 2-15 beschrieben wurde, kann mit der Quantifizierung der Ausrichtungen der Plättchendicke und der Ausrichtung entlang der c-Achse gemeinsam die Ausrichtung der Mineralanteile im Dentin bestimmt werden. Dabei sind folgende Überlegungen notwendig:

- a) Wenn der Ausrichtungsgrad, der mit der Kleinwinkelstreuung ermittelt wird (ρ_{SAXS}), größer als der Ausrichtungsgrad ist, der mit der Analyse des (002)-Peaks ermittelt wird (ρ_{002}), dann sind die Mineralplättchen stark in der Streuebene geneigt, so dass einige Mineralplättchen kein Streusignal der (002)-Gitterebene liefern (Abb. 2-15c). Zusätzlich ist in diesem Fall a) möglich, dass weitere Anteile der mineralischen Phase, die nicht zum Kleinwinkelstreusignal beitragen (z. B. sehr große Partikel oder Plättchen parallel zu c-Achse gedreht, s. Abb. 2-15b) zufällig verteilt im Dentin vorliegen und so den Anteil der ausgerichteten Mineralien entlang der c-Achse prozentual senken.
- b) Bei $\rho_{\text{SAXS}} = \rho_{002}$ liegen die Mineralplättchen so in der Streuebene, wie in Abb. 2-15a gezeigt, und die Anteile, die entweder nur Weit- oder Kleinwinkelstreuung hervorrufen, sind gleich groß.
- c) Wenn $\rho_{\text{SAXS}} < \rho_{002}$ ist, dann sind die Mineralplättchen parallel ihrer c-Achse derart gedreht, dass sie keine Streumuster im Kleinwinkelbereich verursachen (Abb. 2-15b).

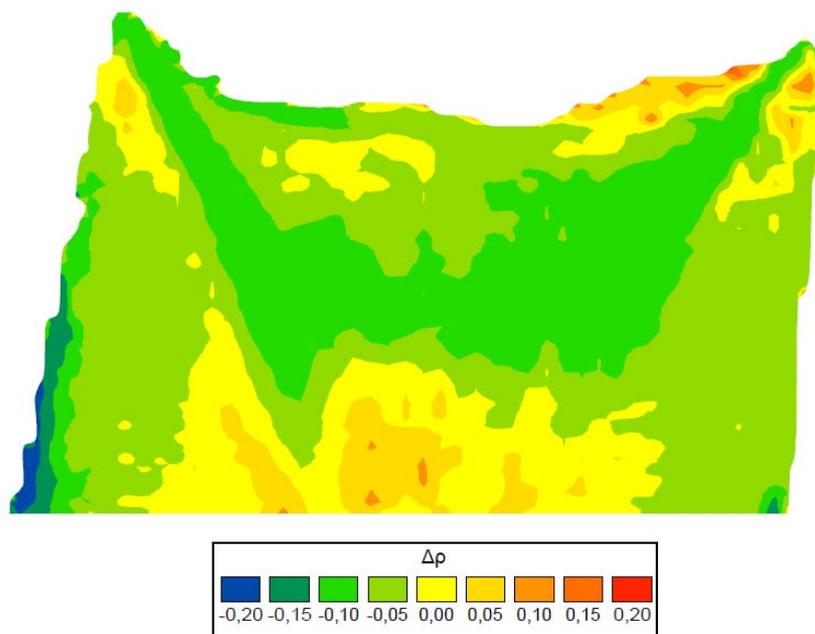


Abb. 4-25: Farbiger Konturplot der lokalen Differenzen zwischen den Ausrichtungsgraden der Mineralien längs der c-Achse und der Mineralplättchen; $\Delta\rho < 0$, wenn $\rho_{(002)} < \rho_{\text{SAXS}}$ (Fall a)); $\Delta\rho = 0$ (Fall b)), wenn $\rho_{(002)} = \rho_{\text{SAXS}}$; $\Delta\rho > 0$ wenn $\rho_{(002)} > \rho_{\text{SAXS}}$ (Fall c))

Die Differenz der Ausrichtungsgrade zeigt Abb. 4-25. In weiten Teilen des Dentinschnitts ist das Verhältnis $\rho_{(002)}$ zwischen entlang der c-Achsen ausgerichteten Kalziumhydroxylapatitkristallen und dem Gesamtmineralgehalt kleiner als das Verhältnis $\rho_{(SAXS)}$ der ausgerichteten Mineralplättchen zur Gesamtmenge der Mineralplättchen (Fall a). Wie oben beschrieben, können die Ursachen hierfür entweder in der Drehung der Mineralien senkrecht zur c-Achse oder im höheren Anteil von zufällig angeordneten Mineralpartikeln, die kein Kleinwinkelstreusignal verursachen, am Gesamtmineralgehalt liegen.

In einigen äußeren Dentinregionen sowie im tiefen Dentin nahe der Pulpa gibt es Regionen, in denen die Ausrichtung der Mineralpartikel entlang der c-Achse $\rho_{(002)}$ entweder genauso groß oder sogar größer ist als Ausrichtung der Mineralpartikel ρ_{SAXS} .

Die Orientierungswinkel der Mineralplättchen bzw. der c-Achse der Mineralien waren in den bisher gezeigten Grafiken als schwarze Balken gezeigt. Um die Orientierungswinkel der Plättchen und längs der c-Achse unterscheiden zu können, werden die Orientierungswinkel aus Abb. 4-18a und Abb. 4-24 zum besseren Vergleich in Abb. 4-26 als farbige Konturplots präsentiert.

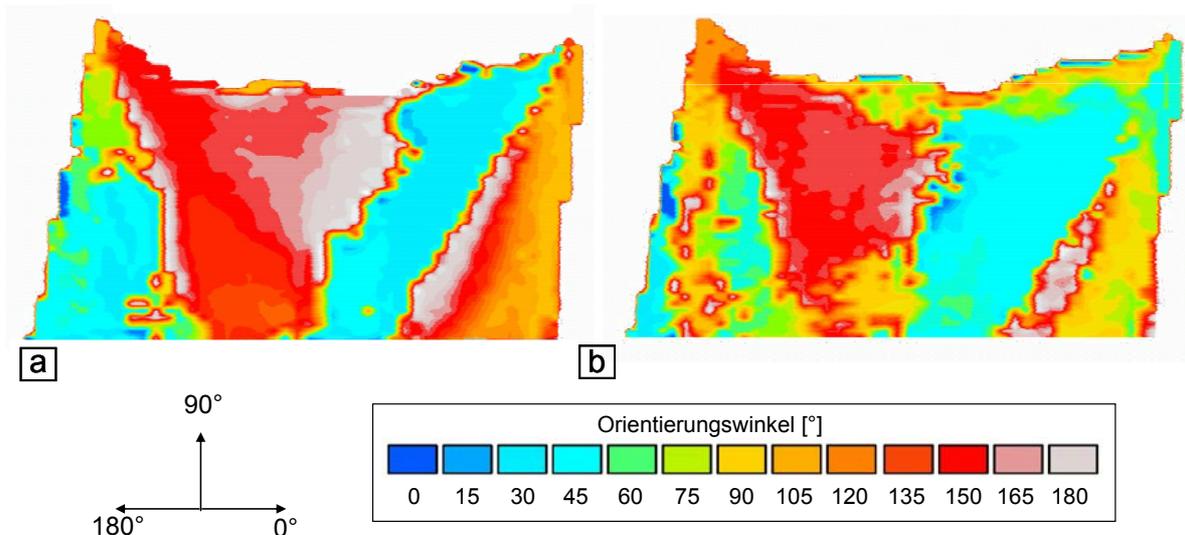


Abb. 4-26: Vergleich der Orientierungswinkel der Mineralplättchen (a), die aus den SAXS-Streumuster analysiert wurden, und der Orientierungswinkel der Mineralien entlang der c-Achse (b), die aus den Analysen der Diffraktionsmuster der Gitterebene (002) bestimmt wurden; Die Orientierungswinkel werden farbig dargestellt. Unten links wird die Zuordnung der Winkel in der Zeichnungsebene gezeigt. Es muss beachtet werden, dass hier die Orientierungswinkel ohne Berücksichtigung der lokalen Ausrichtungsgrade angezeigt werden.

Abb. 4-26 macht deutlich, dass das Dentin große Regionen mit ähnlichen Orientierungswinkeln enthält, die zueinander um ca. 90° versetzt sind. Insbesondere diagonal unter den Höckern sind diese Bereiche in beiden Orientierungsanalysen ausgeprägt vorhanden. In diesen Regionen unterscheiden sich die Orientierungswinkel der Mineralplättchen von der Orientierung der c-Achse nicht. Erklärend muss

an dieser Stelle wiederholt werden, dass – sofern ein Mineralplättchen gleichzeitig ein SAXS- und WAXS-Streumuster verursacht – die Orientierung der c-Achse des Mineralplättchen gleich der Orientierung des Mineralplättchens entlang seiner Längsachse ist. Unterschiede können nur aus der Mittelung der Streumuster vieler Streuobjekte über die Fläche von 100 µm x 100 µm resultieren, die unterschiedlich zur Ebene gedreht vorliegen.

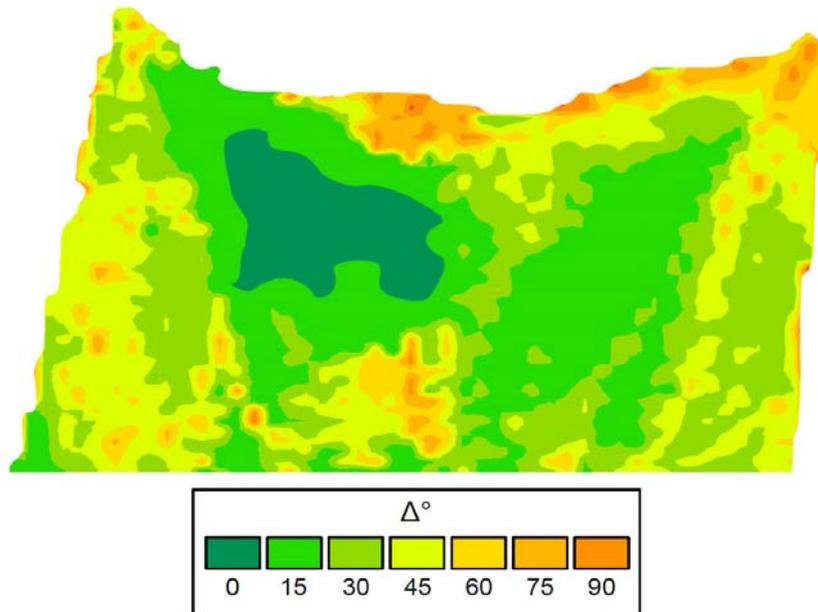


Abb. 4-27: Farbige Konturgrafik zur Darstellung der Unterschiede der Orientierungswinkel, die für die Mineralplättchen mittels SAXS und für die c-Achse, die mittels WAXS ermittelt wurden; Die Differenzen wurden als Absolutwerte berechnet. In weiten Teilen unterscheiden sich die Orientierungen nicht wesentlich und schwanken um 0 bzw. 15°

Die Differenzen der Orientierungswinkel zeigt Abb. 4-27. Sie werden in Absolutwerten dargestellt. In weiten Teilen des Dentinlängsschnittes, insbesondere in den Bereichen diagonal unter den Dentinhöckern – nicht jedoch unmittelbar unter der DEJ – schwanken die Differenzen zwischen 0 und 30°. Es gibt aber Regionen, in denen der Unterschied bis zu 90° beträgt. In einigen dieser Bereiche liegt dabei allerdings nur ein kleiner Ausrichtungsgrad vor (vergleiche Abb. 4-18a und Abb. 4-24). Wenn die Teilchen fast zufällig angeordnet sind, können größere Schwankungen bezüglich der ermittelten Orientierungswinkel auftreten.

Die Lage der Dicke der Mineralplättchen, die mit der Kleinwinkelstreuung analysiert wurde, steht senkrecht zur Längsachse, die mit Hilfe der Weitwinkelstreuung an der Gitterebene (002) analysiert wurde. Damit bieten beide Untersuchungsmethoden die Möglichkeit, die Lage der Mineralplättchen im dreidimensionalen Raum zu bestimmen. Allerdings enthält Dentin noch weiteres Mineral, welches nicht inter- oder intrafibrillär vorliegt: das Mineral des Peritubulärdentins. So werden die Aus-

richtungsgrade und die Orientierungswinkel der c-Achse des Kalziumhydroxylapatitkristalls von diesem mineralischen Anteil mit beeinflusst.

4.3.3 Die dreidimensionale Verteilung des Ausrichtungsgrades ρ und die Orientierungsverteilung der Mineralplättchen

Zur Untersuchung der dreidimensionalen Lage der Mineralplättchen wurden deshalb die vorgenannten Analysen mittels der Kleinwinkelstreuungsmethode mit Variierung des Röntgenstrahleinfallswinkels durch Rotation der Probe ergänzt (s. Abb. 3-12 in Kap.3.2.1.2).

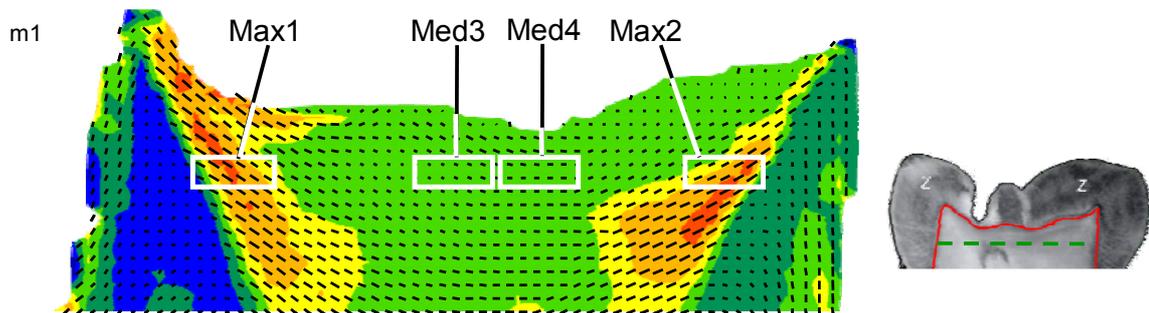


Abb. 4-28: Teilausschnitt des Konturplots des Ausrichtungsgrades und der Orientierung der Mineralplättchen aus Abb. 4-18a; Die Probe wurde quer, entlang einer Geraden (grün gestrichelte Linie in der Abb. rechts) mit veränderlichen Strahleinfallswinkeln wiederholt abgerastert. Die weiß umrandeten Rechtecke zeigen schematische, welche Bereiche analysiert wurden.

Die räumliche Ausrichtungsverteilung wurde an der Probe m1 für einige Dentinbereiche untersucht. Die weiß umrandeten Rechtecke in Abb. 4-28 zeigen, welche Bereiche im Dentin untersucht wurden. Jeweils zwei Regionen zeichnen sich durch einen höheren („Max1“ und „Max2“) bzw. mittleren Ausrichtungsgrad („Med3“ und „Med4“) aus (vgl. Abb. 4-18a). Durch Analyse der erhaltenen Streumuster wurde für jeden Strahleinfallswinkel der Ausrichtungsgrad ρ einschließlich der Orientierungswinkel der Mineralplättchen bestimmt.

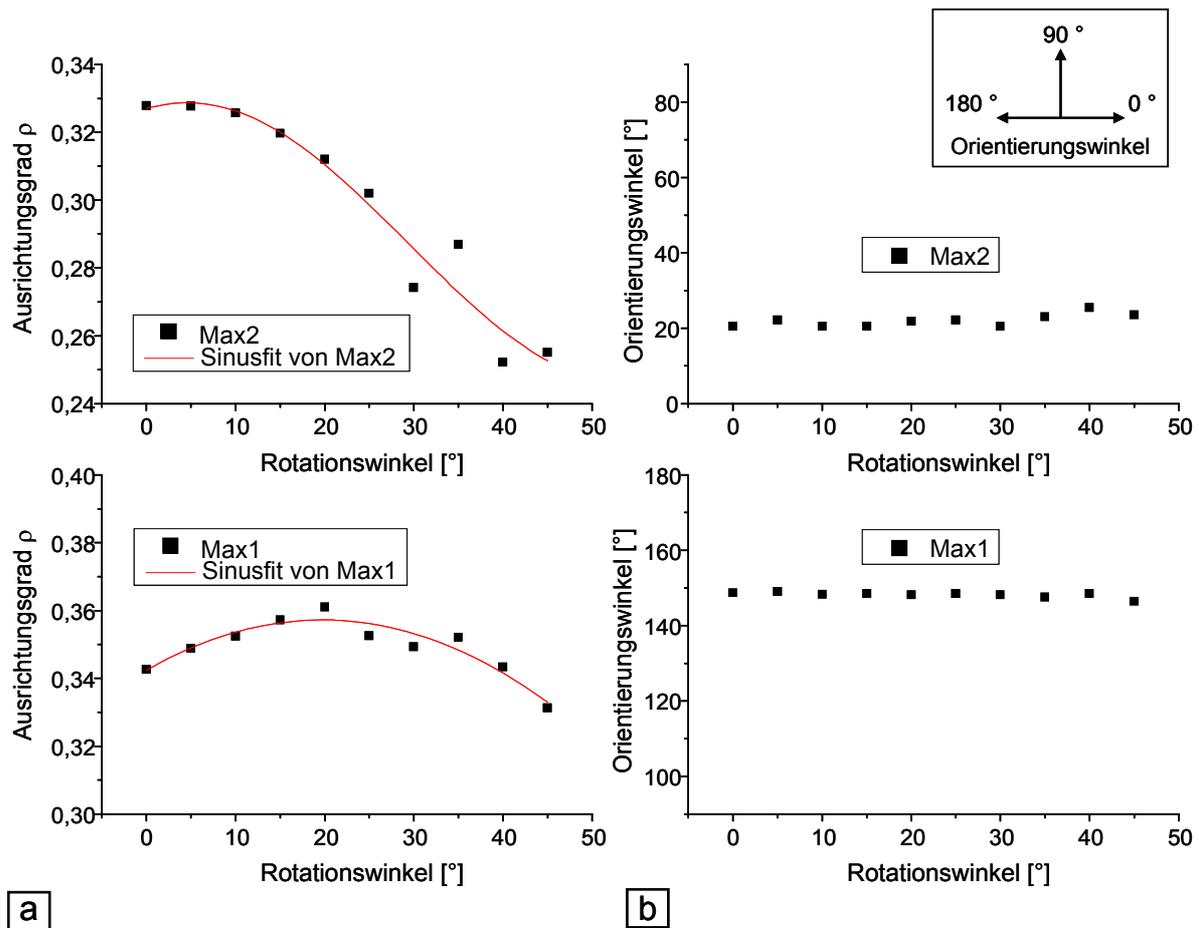


Abb. 4-29: Variation der Ausrichtungsgrade und der Orientierung der Mineralplättchen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der Probe während der Untersuchung; Die Abb. a) zeigt die Ausrichtungsgrade der Mineralplättchen der untersuchten Regionen „Max1“ und „Max2“. Abb. b) zeigt die jeweiligen Orientierungen der Mineralteilchen. Die Legende oben rechts symbolisiert die Richtung der Orientierungswinkel in Bezug auf die Betrachtungsebene und der Lage der Dentinschnitte, wie sie in der Arbeit abgebildet werden (s. auch Abb. 4-28)

Die Werte der ρ -Parameter in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Röntgenstrahls sind in Abb. 4-29 und Abb. 4-30 aufgetragen. Sie zeigen, dass die Ausrichtung der Mineralplättchen im Dentin von der Lage im Raum abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist in unterschiedlichen Regionen verschieden.

Bezogen auf die Probenoberfläche, die entlang der mesio-distalen Richtung liegt, kann festgestellt werden, dass in der Region „Max1“ diejenigen Mineralplättchen die stärkste Ausrichtung haben, die ca. 20° geneigt zu dieser Fläche sind. In der Region „Max2“ ist die Ebene mit der stärksten Partikel ausrichtung gleichzeitig die Probenoberfläche. Dabei variiert der Ausrichtungsgrad ρ in der Region „Max2“ stärker. Die Orientierungen schwanken allerdings in beiden Regionen nur gering.

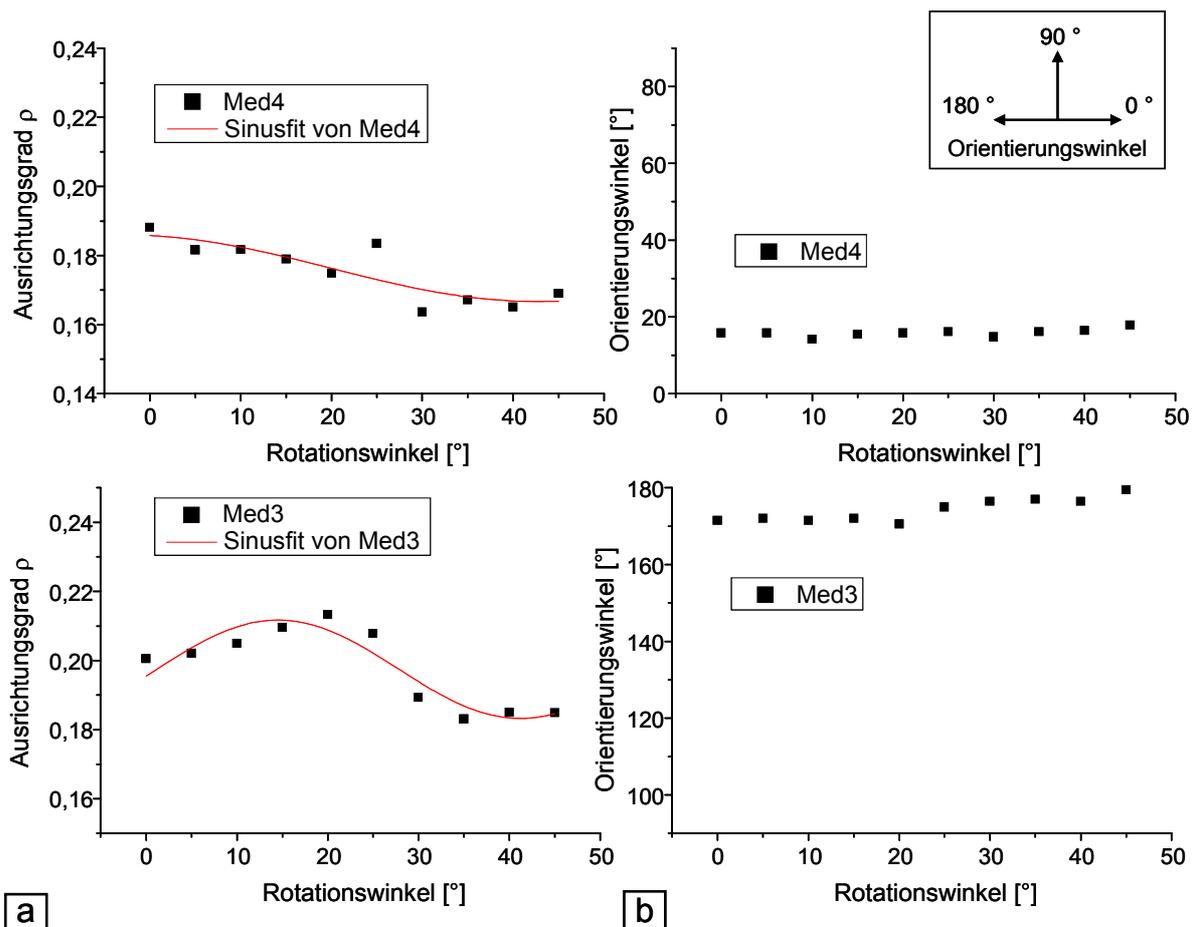


Abb. 4-30: Veränderung der Ausrichtungsgrade und der Orientierung der Mineralplättchen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der Probe während der Untersuchung in Regionen mit mittlerem Ausrichtungsgrad; Die Abb. a) zeigt die Ausrichtungsgrade der Mineralplättchen der untersuchten Regionen „Med3“ und „Med4“. Abb. b) zeigt die jeweiligen Orientierungen der Mineralteilchen. Die Legende oben rechts symbolisiert die Richtung der Orientierungswinkel in Bezug auf die Betrachtungsebene und der Lage der Dentinschnitte, wie sie in der Arbeit abgebildet werden (s. auch Abb. 4-28)

Die Variation der ρ -Parameter in den Regionen mit schwächerer Ausrichtung („Med3“ und „Med4“) ist ebenfalls verschieden. In der Region „Med3“ sind die Mineralplättchen, die um ca. 20° zur Probenoberfläche geneigt sind, am stärksten ausgerichtet. Diese Region ist der Region „Max1“ benachbart, deren Mineralpartikel ebenfalls das Ausrichtungsmaximum um 20° zur Probenoberfläche geneigt haben. Ähnlich verhalten sich die benachbarten Regionen „Max2“ und „Med4“ zueinander. In beiden Regionen liegen die am stärksten ausgerichteten Mineralplättchen in der Ebene der Probenoberfläche. Auch in den Regionen mit schwächerer Ausrichtung variieren die Orientierungswinkel der Mineralplättchen in ihrer räumlichen Anordnung nur wenig.

Um die Orientierung der Mineralplättchen in diesen Regionen anschaulicher verstehen zu können, wurden die Streumuster zur Konstruktion des reziproken Körpers der Mineralplättchen verwendet. Dafür lag ein Winkelbereich von 0° bis 45° vor.

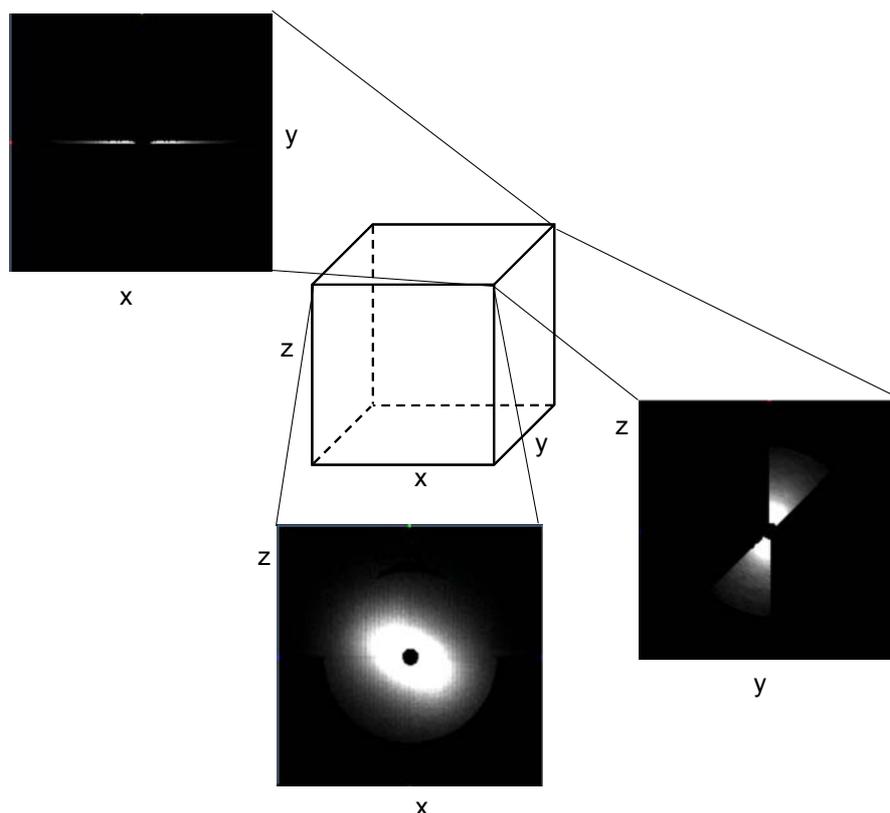


Abb. 4-31: Zweidimensionale Ansichten des reziproken Isintensitäts-Teilkörpers der Mineralplättchen in der Region „Max2“; Der dreidimensionale Raum ist durch seine Achsen x, y und z definiert. Diese Achsen kennzeichnen auch die Lage der Ansichten.

Drei Perspektiven auf diesen reziproken Teilkörper zeigt Abb. 4-31. Die Perspektive xz entspricht dabei der Detektorebene bei einem Probenrotationswinkel von 0° . Sie verdeutlichen, dass – auch wenn der zusätzliche Informationsgewinn gering ist – die Ausrichtung der Mineralplättchen in der Ebene, die hier bei einem Rotationswinkel von 0° senkrecht zum einfallenden Strahl, also in der Probenoberfläche ausgerichtet ist, am stärksten ist. Es sind keine zusätzlichen bevorzugten Orientierungen zu erkennen.

Weiterhin wurde auch für streifenförmige Dentinquer- und -längsschliffe der Rotationswinkel bei Kleinwinkelstreuuntersuchungen variiert.

Die Abb. 4-32 und Abb. 4-33 zeigen jeweils typische Ergebnisse dieser Untersuchungen für jeweils einen Längs- und Querschnitt als Überlagerungsdarstellung auf lichtmikroskopischen Aufnahmen.

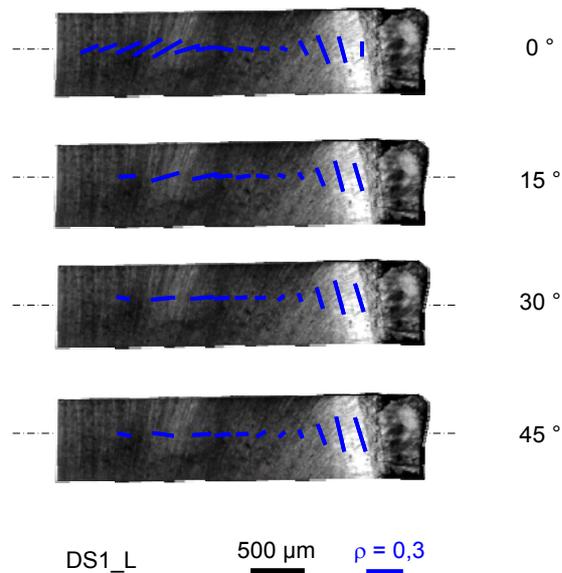


Abb. 4-32: Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierung und des Ausrichtungsgrades der Mineralplättchen in einem Dentinlängsschnitt, der bei unterschiedlichen Rotationswinkeln analysiert wurde; Die gestrichelten Linien geben die jeweiligen Rotationsachsen an. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen jeweils die Probe bei 0°. Die Länge der blauen Balken repräsentiert den Ausrichtungsgrad ρ sowie deren Richtungswinkel die Orientierung der Mineralplättchen.

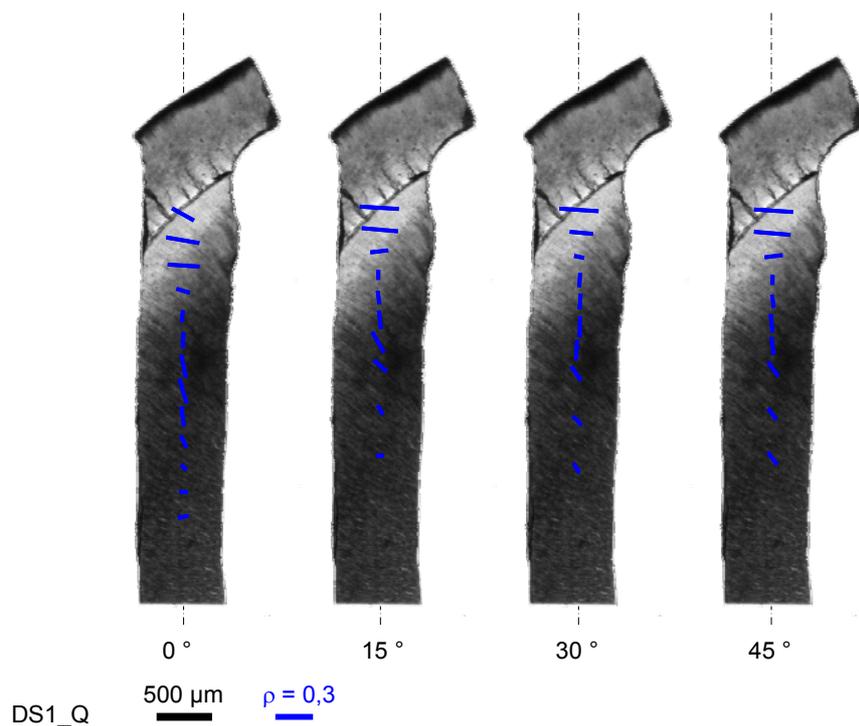


Abb. 4-33: Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierung und des Ausrichtungsgrades der Mineralplättchen in einem Dentinquerschnitt, der bei unterschiedlichen Rotationswinkeln analysiert wurde; Die gestrichelten Linien geben die jeweiligen Rotationsachsen an. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen jeweils die Probe bei 0°. Die Länge der blauen Balken repräsentieren den Ausrichtungsgrad ρ sowie deren Richtungswinkel die Orientierung der Mineralplättchen.

Die mittleren Ergebnisse aller Proben sind in Abb. 4-34 zusammen gefasst.

Die Ergebnisse, die aus den Untersuchungen mit variierendem Strahleinfallswinkel gewonnen wurden, bestätigen die oben dargestellten Ergebnisse und zeigen, dass die Orientierung lokal immer in der gleichen Weise räumlich vorliegt. Die maximalen Werte betragen weniger als 0,4. In allen Regionen auch dieser Dentinproben sind mehr als 60 % der Mineralteilchen zufällig zueinander ausgerichtet. Unterhalb der DEJ ist ein stärkerer Ausrichtungsgrad sowohl im Längs- als auch im Querschnitt zu erkennen. Dabei steigen die Werte unterhalb der DEJ zu einem Maximum von bis zu 0,3 an, welches nicht direkt unterhalb der Grenzschicht, sondern etwa 250 μm von ihr entfernt liegt. Mit weiterer Entfernung von der DEJ sinken die Werte auf unter 0,1. Bei einem Abstand von über 1 mm von der DEJ steigt der Ausrichtungsgrad ρ wieder an und erreicht Werte von bis zu 0,3. Der Verlauf der Ausrichtungsgrade in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ ist in den Proben vom Rotationswinkel unabhängig. Dies zeigt, dass in den unterschiedlichen Untersuchungsebenen jeweils örtlich ähnliche Veränderungen des Ausrichtungsgrades (von schwacher Ausrichtung zu stärkerer und umgekehrt) vorliegen. Allerdings unterscheiden sich die Absolutwerte und variieren bei gleichem Abstand zur DEJ um bis zu ca. 30 %. Gleichzeitig werden geringe individuelle Unterschiede bezüglich der Entfernung des Ausrichtungsmaximums von der DEJ aufgrund der Untersuchung gegenüberliegender Seiten des Zahnes beobachtet.

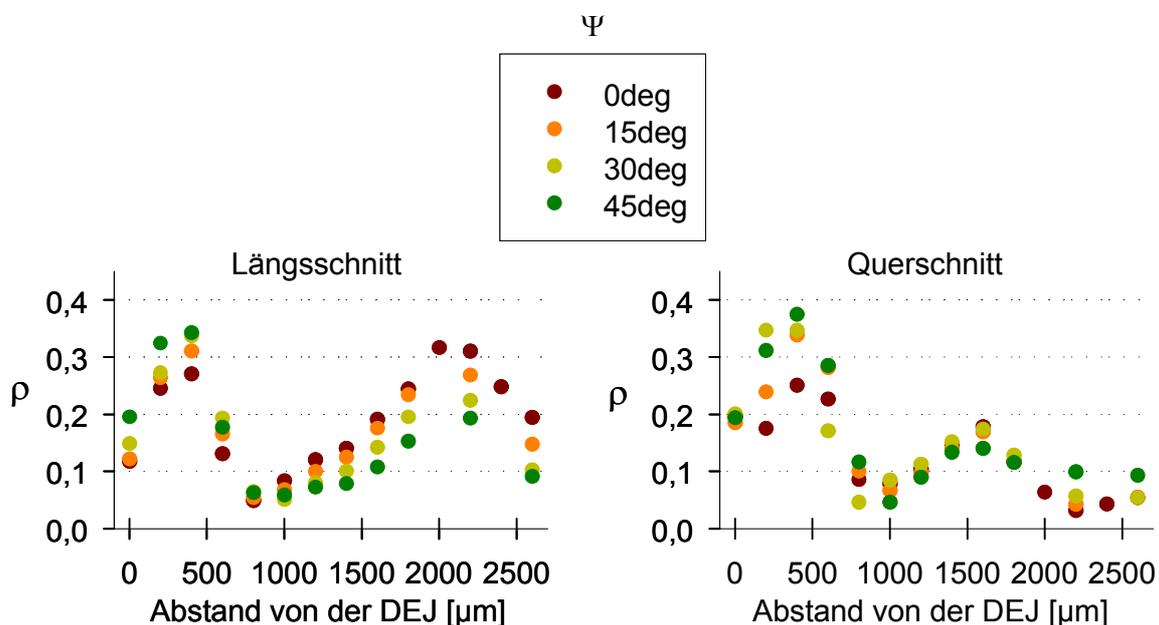


Abb. 4-34: Mittlere Werte des Ausrichtungsgrades ρ der Mineralplättchen jeweils zweier Längs- und Querschnittproben, die bei variierenden Rotationswinkeln analysiert wurden; Die Werte sind in Abhängigkeit zum Abstand von der DEJ dargestellt. Die Legende (oben, mittig) gibt an, mit welchem Rotationswinkel die Streumuster aufgenommen wurden, aus denen diese Ergebnisse ermittelt wurden.

Der Verlauf des Ausrichtungsgrades der Mineralteilchen wird verständlich, wenn die Längsschliffe mit den vollständigen Dentinschnitten verglichen werden.

Abb. 4-35 zeigt eine Überlagerungsabbildung eines typischen Längsschnitts des Kronendentins mit einem streifenförmigen Längsschnitt. Unterhalb der DEJ weisen beide Proben Regionen mit höherer Ausrichtung auf. Die Orientierung der Mineralplättchen ist senkrecht in Richtung zur Pulpa. Im tieferen Dentin kommen in beiden Proben ebenfalls stärker ausgerichtete Bereiche vor, wobei dort die Mineralplättchen längs in Richtung zur Pulpa weisen.

Die erhöhten Werte in Abb. 4-34 bei ca. 2000 μm (Längsschnitt) bzw. 1500 μm (Querschnitt) sind also den Regionen, die unterhalb der Höcker und diagonal zur Längsachse des Zahnes liegen, zuzuordnen.

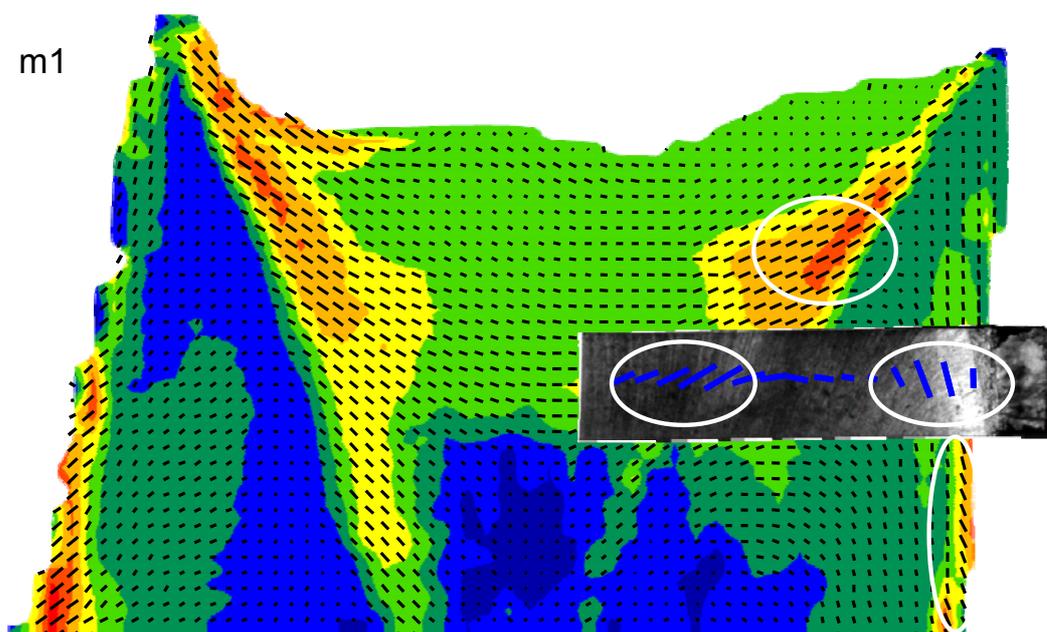


Abb. 4-35: Vergleich eines typischen Längsschnitts des Kronendentins mit einem streifenförmigen Längsschnitt und den jeweiligen Orientierungswinkeln und Ausrichtungen der Mineralplättchen; Die weißen Ringe markieren höhere Ausrichtungsgrade in beiden Dentinschnitten, deren Lagen miteinander vergleichbar sind.

4.3.4 Die submikroskopische Orientierungsverteilung des Kollagens

Die Nutzung der Raman-Spektroskopie ist eine weitere Möglichkeit, die Orientierungen im Dentin zu bestimmen. Dazu wurden die Proben in Streifenform in Abhängigkeit zum Abstand von der DEJ wie schon zuvor durch Kleinwinkelstreuung untersucht. Es wurden die Intensitäten bei wechselnden Polarisationswinkeln des einfallenden Lasers pro untersuchter Region von 40 μm x 40 μm analysiert. Die Spektren wurden pro Region und Polarisationswinkel gemittelt. Typische Spektren für eine Region mit veränderten Polarisationswinkeln zeigt Abb. 4-36.

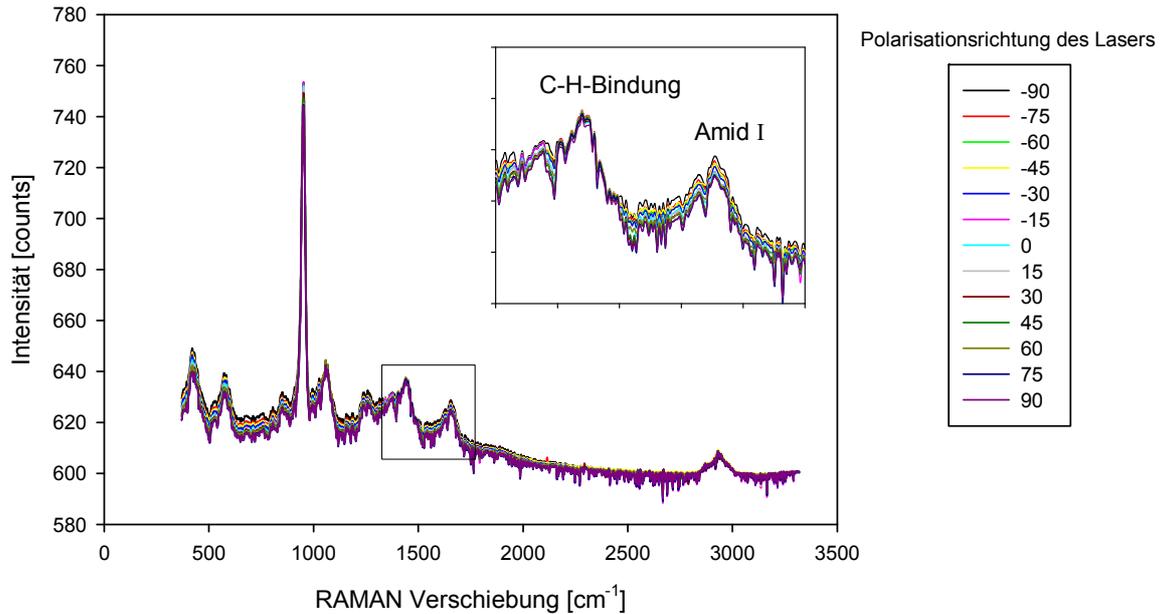


Abb. 4-36: Typische Raman-Spektren des untersuchten Dentins, gemittelt pro untersuchter Region von 40 μm x 40 μm mit unterschiedlichen Polarisationswinkeln des Lasers; Innerhalb des markierten Quadrats befinden sich die Banden der C-H-Bindung und der AmidI-Bindung, die zusätzlich vergrößert oben rechts abgebildet wurden.

Es konnten wesentliche Banden identifiziert werden: Der stärkste Peak wird von der Phosphat-Bindung bei ca. 952 cm^{-1} erzeugt. Die Banden bei ca. 430 cm^{-1} und 585 cm^{-1} werden ebenfalls vom Phosphat im Kalziumhydroxylapatit verursacht. Das Band bei ca. 1070 cm^{-1} ist die Raman-Verschiebung aufgrund der oszillierenden Bindung des Karbonats, welches in knochenähnlichen Materialien als Substituent für das Phosphat in den Apatitkristall eingebaut wird. Weiterhin wurde das AmidIII-Band bei 1250 cm^{-1} , das Band der C-H-Bindung bei ca. 1440 cm^{-1} und sowie das AmidI-Band bei ca. 1660 cm^{-1} identifiziert. Beide Amid-Bindungen sind auf das Kollagen zurückzuführen. Aufgrund der Oszillation der AmidI-Bindung in Richtung der Längsachse, werden diese Banden zur Analyse der Orientierung des Kollagens verwendet. Die C-H-Bindung ist von der Polarisation des einfallenden Lichts unabhängig, so dass dieses Band zur Normierung genutzt wird.

Die Bezeichnung der untersuchten Regionen wurde fortlaufend mit zunehmendem Abstand von der DEJ vorgenommen. Die Untersuchungspositionen werden in Abb. 4-37 gezeigt. Es wurden Intensitätsschwankungen bei veränderten Polarisationswinkeln des Lasers erhalten, die einer Sinusfunktion folgen. Daraus lassen sich die Orientierungen quantitativ sowie der Grad der Ausrichtung qualitativ ermitteln.

Die Interpolation der Daten anhand einer Sinusfunktion zeigt Abb. 4-38 für die Längsprobe DS1_L. Die Polarisationswinkel der höchsten Intensität entsprechen jeweils dem Winkel entlang dessen die Kollagenfasern – je nach Stärke der Amplitude – ausgerichtet sind.

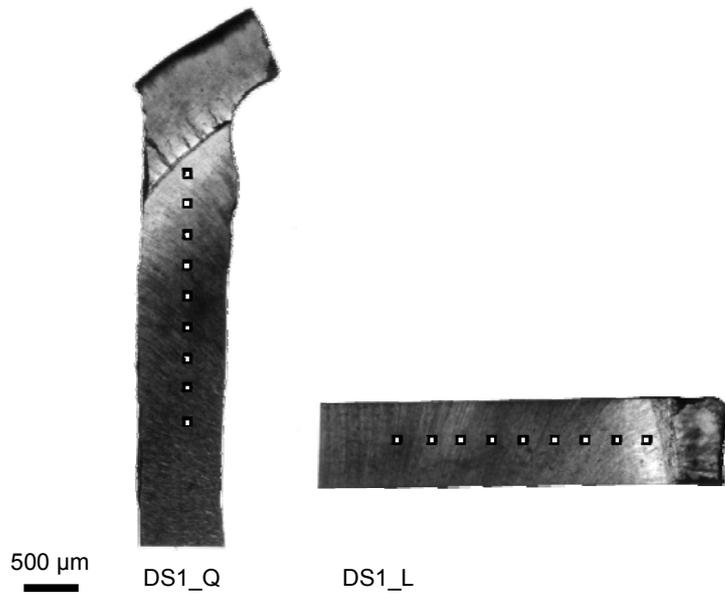


Abb. 4-37: Messpositionen (markiert mit kleinen Quadraten) der Proben DS1-Quer- und DS1-Längsschnitt, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurden; Die Messflächen waren $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ groß. Die Markierungen sind nicht maßstabsgerecht.

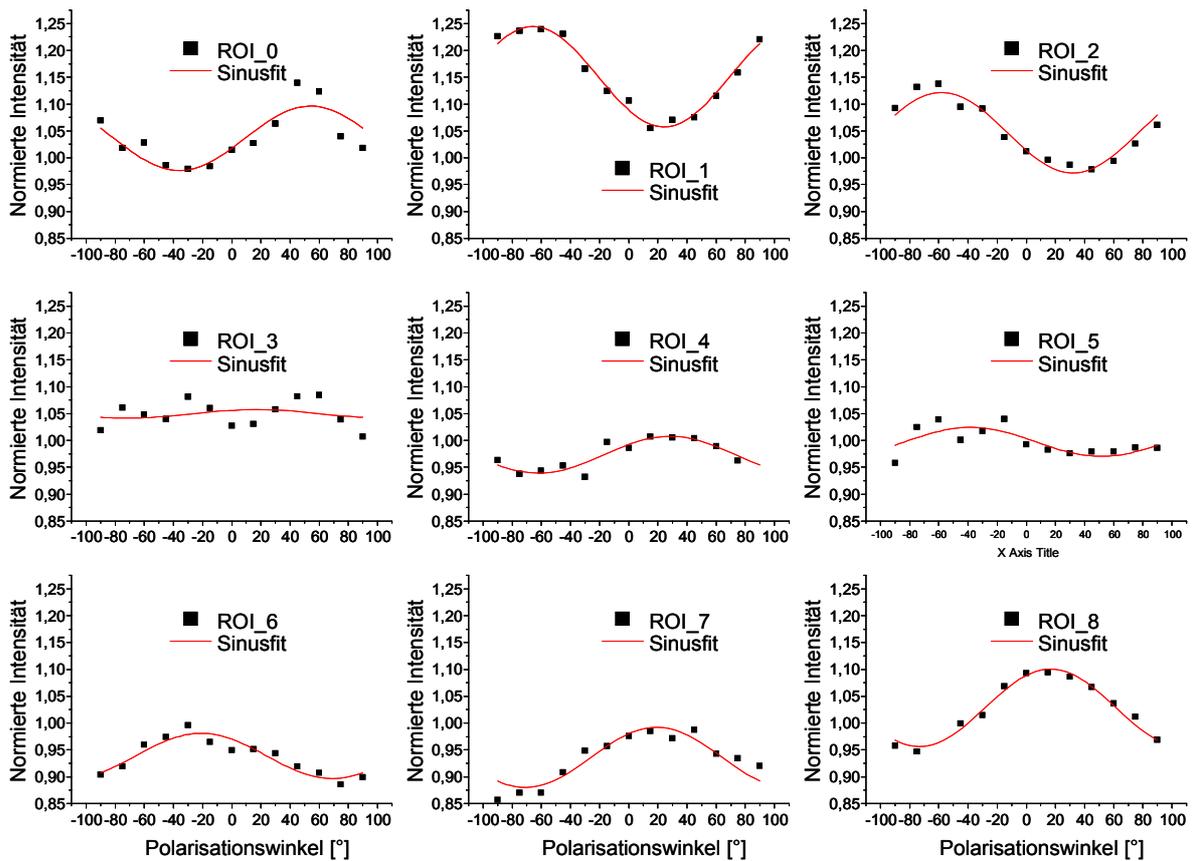


Abb. 4-38: Intensitäten der verschiedenen ROI im Dentinschliff DS1_L; Die erfassten Messwerte (schwarze Quadrate) wurden jeweils nach einer Sinusfunktion interpoliert (rote Kurve). Für ROI_3 besteht kein sinnvolles Maximum. Die Winkel, bei denen Maxima oder Minima auftreten, beziehen sich auf den Polarisationswinkel des Lasers. Die Längsachse der Probe lag senkrecht zur Null-Stellung der Polarisation (s. Abb. 3-24).

Die Ergebnisse der Interpolation wie der Polarisationswinkel beim Intensitätsmaximum und die Amplitude der Sinusfunktion für die längs bzw. quer geschnittene Proben werden in Tabelle 4.9 und Tabelle 4.10 zusammengefasst. Der Polarisationswinkel des Intensitätsmaximums entspricht der Orientierung der Kollagenfasern unter Berücksichtigung der Untersuchungsposition der Probe. Die Amplitude der Sinusfunktion ist ein Maß für die Stärke der Ausrichtung („Grad der Ausrichtung“), das untereinander vergleichbar wird, wenn die Amplitude mit dem Intensitätsmittelwert normiert wird.

DS1_L	Kollagenorientierung [°]	Amplitude ± Standardabweichung	Mittelwert der normierten Intensität ± Standardabweichung	„rho“
ROI 0	60,5 ± 5,2	0,11 ± 0,01	1,036 ± 0,008	0,11
ROI 1	-65,2 ± 1,5	0,20 ± 0,01	1,151 ± 0,003	0,17
ROI 2	-57,1 ± 2,3	0,13 ± 0,01	1,047 ± 0,004	0,12
ROI 3	24,7 ± 2,7	0,02 ± 0,03	1,049 ± 0,007	0,02
ROI 4	34,1 ± 4,3	0,06 ± 0,01	0,973 ± 0,004	0,06
ROI 5	-41,5 ± 7,6	0,03 ± 0,01	0,997 ± 0,005	0,03
ROI 6	-20,5 ± 3,6	0,08 ± 0,01	0,939 ± 0,004	0,09
ROI 7	19,1 ± 3,9	0,12 ± 0,01	0,936 ± 0,005	0,13
ROI 8	22,7 ± 1,6	0,15 ± 0,01	1,028 ± 0,003	0,15

Tabelle 4.9: Zusammenfassung der Daten für die Probe DS1_L, die aus der Sinus-Interpolation der normierten Intensitäten ermittelt werden: Orientierung der Kollagenfasern bei Maximum der Intensität, „rho“ als relatives Maß der Stärke der Ausrichtung ermittelt aus Amplitude der Sinusfunktion bezogen auf den Mittelwert der normierten Intensität

DS1_Q	Kollagenorientierung [°]	Amplitude ± Standardabweichung	Mittelwert der normierten Intensität ± Standardabweichung	„rho“
ROI 0	85,5 ± 5,2	0,11 ± 0,01	1,336 ± 0,008	0,08
ROI 1	102,2 ± 1,5	0,15 ± 0,01	1,151 ± 0,003	0,13
ROI 2	124,1 ± 2,3	0,06 ± 0,01	1,103 ± 0,004	0,05
ROI 3	-51,7 ± 2,7	0,10 ± 0,02	1,045 ± 0,007	0,10
ROI 4	-48,1 ± 4,3	0,02 ± 0,01	0,947 ± 0,004	0,02
ROI 5	-46,5 ± 7,6	0,01 ± 0,01	0,978 ± 0,005	0,01
ROI 6	69,7 ± 3,6	0,07 ± 0,01	1,063 ± 0,004	0,07
ROI 7	-63,1 ± 3,9	0,06 ± 0,01	1,069 ± 0,005	0,06
ROI 8	-76,7 ± 1,6	0,07 ± 0,01	1,102 ± 0,003	0,06

Tabelle 4.10: Zusammenfassung der Daten für die Probe DS1_Q, die aus der Sinus-Interpolation der normierten Intensitäten ermittelt werden: Orientierung der Kollagenfasern bei Maximum der Intensität, „rho“ als relatives Maß der Stärke der Ausrichtung ermittelt aus Amplitude der Sinusfunktion bezogen auf den Mittelwert der normierten Intensität

Die Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierungswinkel je Untersuchungspunkt mit den lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigt Abb. 4-39. Die lokalen Orientierungen des Kollagens werden mit Hilfe kleiner roter Balken dargestellt. Ihre Orientierung in der Abb. entspricht der Orientierung der Längsachse des Kollagens in der Betrachtungsebene. Die Längen der roten Balken geben qualitativ Auskunft, wie hoch der Grad der Ausrichtung ist. Diese sind relativ für die verschiedenen Untersuchungspunkte miteinander vergleichbar. Die zum Vergleich dargestellten Ergebnisse der Ausrichtung der Mineralplättchen (blaue Balken) zeigen, dass die Ergebnisse der Mineral- und der Kollagenorientierung für den Längsschnitt (Probe DS1_L) ähnlich sind. Die Kollagenausrichtungen sind in verschiedenen Bereichen unterschiedlich stark. Diese Bereiche zeichnen sich auch durch einen höheren Ausrichtungsgrad der Mineralplättchen aus. Die Orientierungswinkel beider Dentinbestandteile sind im Längsschnitt ähnlich.

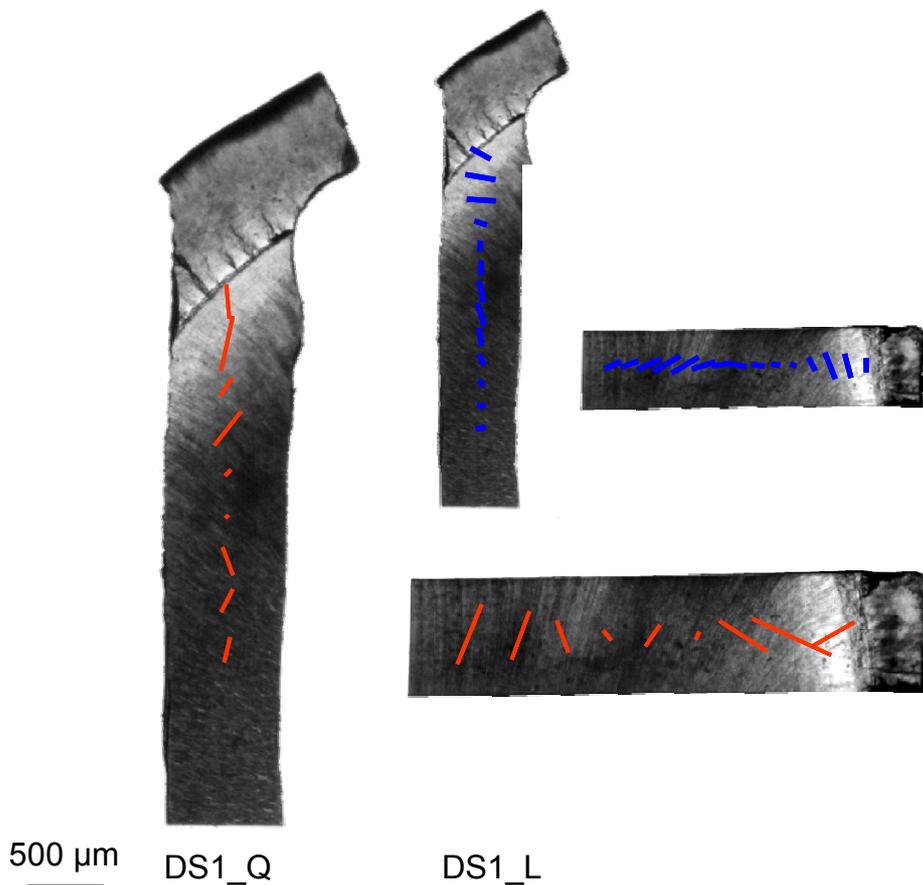


Abb. 4-39: Darstellung der Orientierungswinkel und des Ausrichtungsgrades der Kollagenfasern; Die Orientierungswinkel des Kollagens sind quantitativ als rote Balken auf die lichtmikroskopischen Aufnahmen übertragen. Die Längen der Balken geben qualitativ die Stärke der Ausrichtung an. Sie können relativ zueinander verglichen werden. Zum Vergleich sind ebenfalls die Ergebnisse der Mineralplättchenorientierung oben rechts dargestellt. Die blauen Balken stellen die lokalen Orientierungen und die Ausrichtungsgrade der Mineralplättchen dar.

In der Querschnittsprobe DS1_Q sind Bereiche im Dentin mit stärkerer Ausrichtung des Kollagens zu sehen. Diese befinden sich direkt unterhalb der DEJ. In dieser Dentinregion sind auch die Mineralplättchen stärker ausgerichtet, wobei deren Orientierungswinkel um etwa 90° zur Orientierung des Kollagens versetzt sind.

Unberücksichtigt darf beim Vergleich dieser Ergebnisse nicht bleiben, dass die zwei Untersuchungsmethoden (SAXS und Raman-Spektroskopie) unterschiedliche Untersuchungstiefen haben und so Informationen aus verschiedenen Probentiefen erbringen. Während bei der Kleinwinkelstreuung die gesamte Probendicke durchstrahlt wird, dringt bei der Raman-Methode die Strahlung des Lichts nur wenige Mikrometer tief in die Oberfläche ein. Aus der Analyse mit Kleinwinkelstreuung werden mittlere Werte von Eigenschaften über die gesamte Probendicke erhalten, wohingegen aus der Untersuchung mit Raman-Spektroskopie Informationen über lokale, oberflächennahe Eigenschaften erhalten werden.

4.3.5 Die mikroskopische Orientungsverteilung des mineralisierten Kollagens

Zur Charakterisierung der mikroskopischen Orientungsverteilung sowohl des mineralisierten als auch des demineralisierten Kollagens wurde ein Dentinlängsschnitt im Lichtmikroskop unter Verwendung polarisierten Lichts beobachtet. Durch Rotation der Probe im Strahlengang können Orientierungen des doppelbrechenden Objektes bestimmt werden. In den nachfolgenden Erläuterungen werden Rotationswinkel der Probe im Strahlengang beschrieben. Die jeweiligen Maxima und Minima der Intensitäten werden von doppelbrechenden Streuobjekten erzeugt, die in der jeweiligen Lage der Probe um 45° (und Vielfachen davon) bzw. um 0° und 90° (und Vielfachen davon) geneigt zum Polarisator liegen.

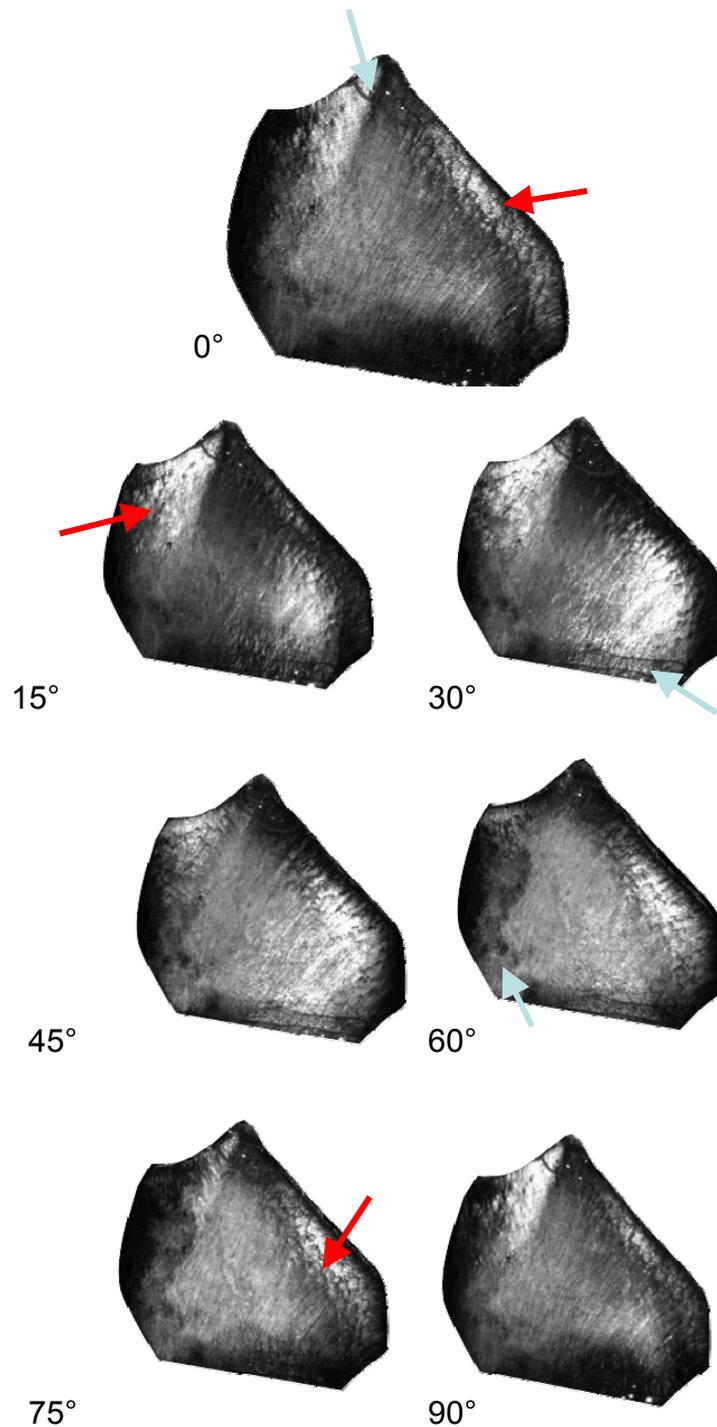


Abb. 4-40: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Probe, die mit verschiedenen Rotationswinkeln im Strahlengang gedreht wurden; Die Aufnahmen wurden hier zum besseren Vergleich in die Null-Lage zurückgedreht. Die hellblauen Pfeile markieren Artefakte, die aufgrund der Fixierung der Probe auf dem Objektträger entstanden sind. Neben den unterschiedlichen Helligkeiten bei verschiedenen Rotationswinkeln, auf die in Abb. 4-40 eingegangen wird, sind hier die – sogenannten – Halbmondfelder mit den roten Pfeilen markiert.

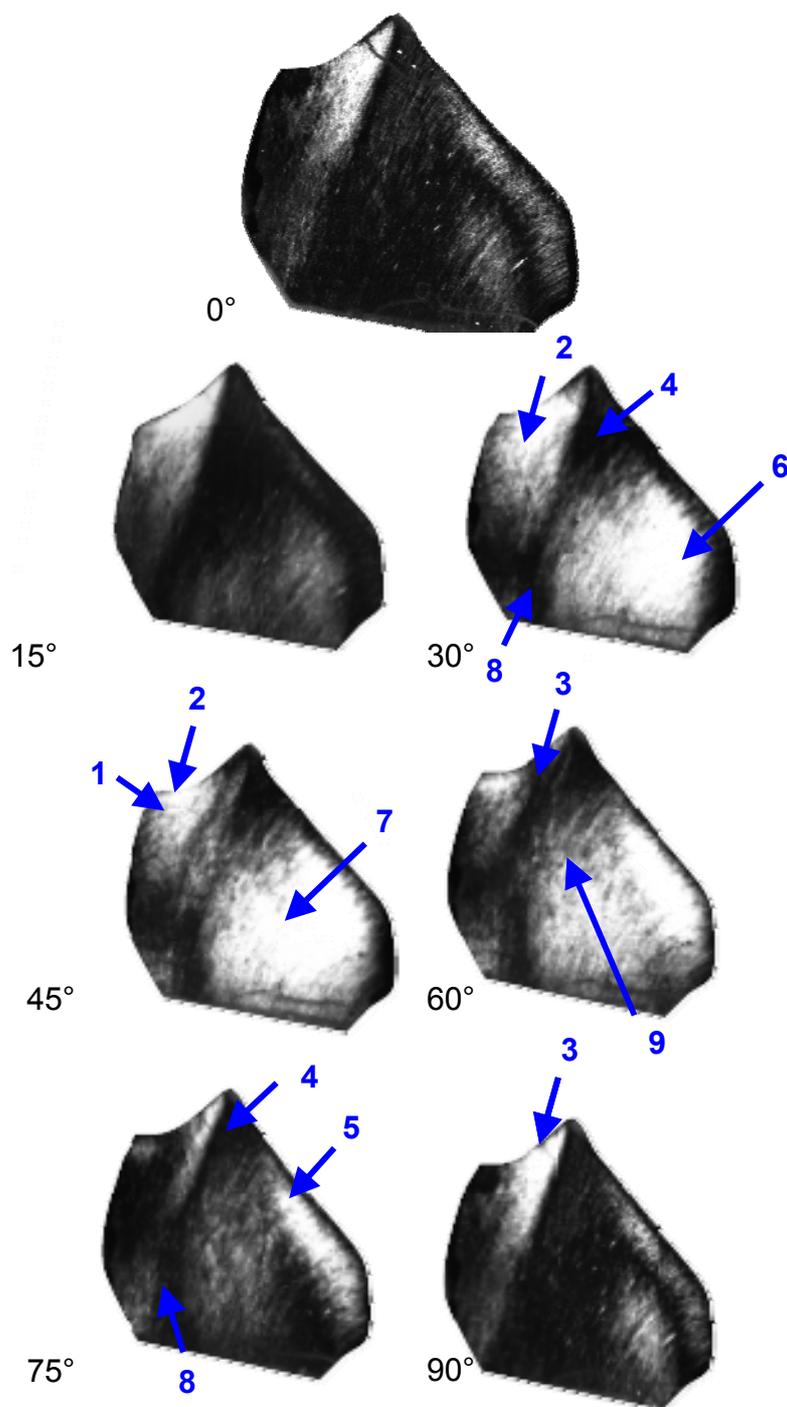


Abb. 4-41: Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der demineralisierten Probe, die mit verschiedenen Rotationswinkeln im Strahlengang gedreht wurden; Die Aufnahmen wurden hier zum besseren Vergleich in die Null-Lage zurückgedreht. Diese Aufnahmen sind kontrastreicher als die in Abb. 4-40. Die blauen Pfeile markieren Maxima oder Minima der mit den Ziffern markierten Regionen, die analysiert wurden.

Polarisationsmikroskopische Aufnahmen mit niedriger Auflösung, die einen Gesamtüberblick über die Probe im polarisierten Licht ermöglichen, werden in Abb. 4-40 und Abb. 4-41 gezeigt. Die Aufnahmen der unbehandelten Probe zeichnen sich – im Unterschied zu den Aufnahmen der mineralisierten Probe – durch einen

geringeren Kontrast aus. Dieser wurde nicht durch Bildverarbeitung erzeugt, da jede Aufnahme unter den gleichen Bedingungen aufgenommen und bearbeitet wurde, sondern entsteht aufgrund der gegenteiligen Überlagerung der doppelpositiven Polarisation der Kollagenfasern und der negativen Polarisation der Kalziumhydroxylapatit-Teilchen.

Die Aufnahmen werden hier in die Null-Lage zurückgedreht gezeigt, um den Vergleich zwischen den verschiedenen Rotationswinkeln zu erleichtern. Entsprechend der Wirkungsweise der Polarisationsmikroskopie ist die Aufnahme bei einem Rotationswinkel von 90° identisch mit der bei 0° .

Die Aufnahmen der unbehandelten Probe (Abb. 4-40) und der demineralisierten Probe (Abb. 4-41) zeigen – abgesehen von der Stärke des Kontrastes – gleiche helle bzw. dunkle Regionen bei den jeweils gleichen Rotationswinkeln, auf die später eingegangen wird.

Zusätzlich zeigt aber die unbehandelte Probe im polarisierten Strahlengang bogenförmige Verdunkelungen oder Aufhellungen, die visuell erhaben oder vertieft erscheinen. Diese Merkmale werden in der Literatur als Halbmondfelder beschrieben [85, 86, 100].

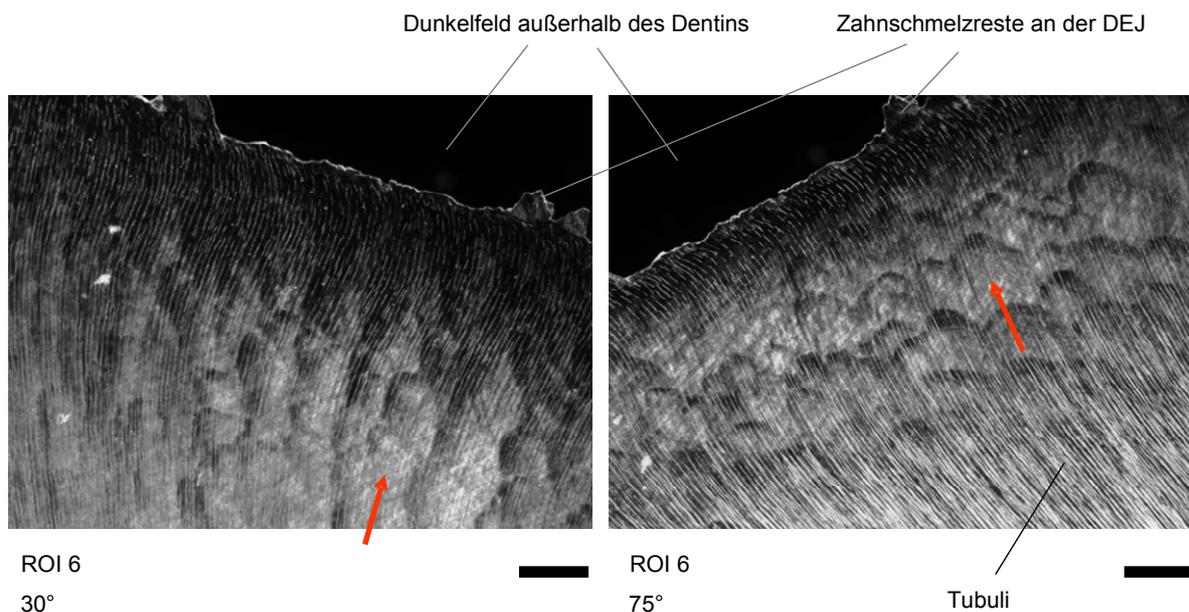


Abb. 4-42: Vergrößerte Aufnahme der unbehandelten Dentinprobe der untersuchten Region 6 im Strahlengang um 30° und 75° gedreht (Differenz: 45°). Die roten Pfeile markieren die bogenförmigen Aufhellungen. Die Tubuli sind in diesen Regionen nur unscharf zu erkennen, wogegen sie im dunklen Bereich als feine Linien sichtbar sind. Der Fokus beider Aufnahmen war identisch, wie an der scharfen DEJ (äußere Probengrenze) zu sehen ist. Beide Skalenbalken entsprechen $100\ \mu\text{m}$.

Bei Winkelunterschieden von 45° unterscheiden sich gleiche Bögen durch hellen und dunklen Kontrast (s. Abb. 4-42). Dies ist in der vergrößerten Aufnahme (Abb. 4-42) der Dentinprobe nahe der DEJ (ROI6) zu sehen. Die Aufnahmen zeigen die

wie im Strahlengang gedrehte Position (nicht auf Null-Lage zurückgedreht). Einzelne Bögen erstrecken sich bis zu einer Weite von 100 μm .

Die Bögen der Halbmondfelder erscheinen bei unterschiedlichen Rotationswinkeln zum Teil in unterschiedlichen Regionen. Die Zusammenfassung in Abb. 4-43 zeigt, dass die Bögen bei unterschiedlichen Rotationswinkeln dennoch in die gleiche Richtung des Zahnes weisen und zwar in Richtung zur okklusalen DEJ (im Bild nach oben).

Da diese Halbmondfelder in demineralisierten Proben im Strahlengang polarisierten Lichts nicht sichtbar sind, müssen sie auf den anorganischen Bestandteil des Dentins, des Hydroxylapatit, zurückzuführen sein. Es kann festgestellt werden, dass die sogenannten Halbmondfelder lokal ausgerichteten mineralisierten Regionen des Dentins entsprechen.

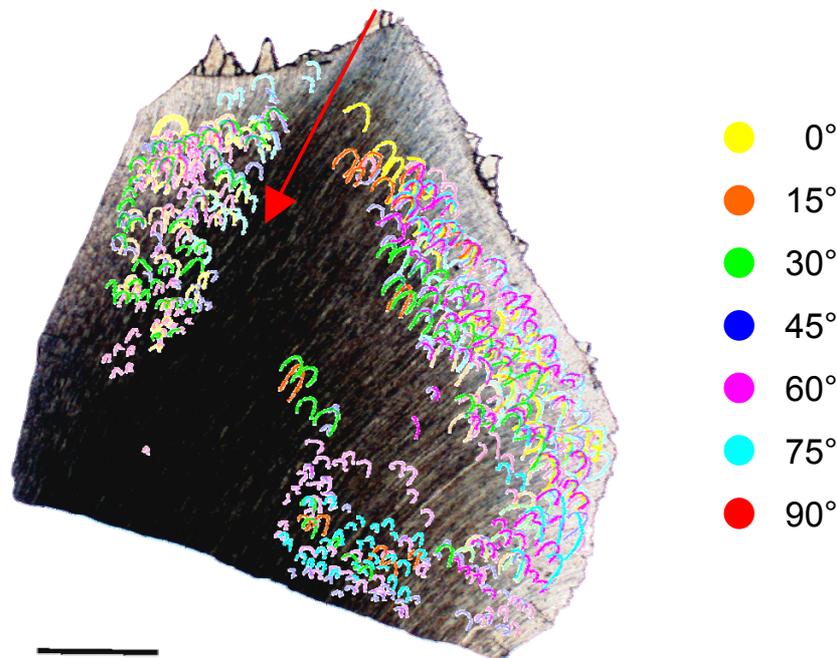


Abb. 4-43: Übertragung der bogenförmigen Muster, die bei verschiedenen Rotationswinkeln bestimmt wurden, auf eine lichtmikroskopische Aufnahme; Die Farben zeigen, bei welchem Rotationswinkel entsprechende Halbmondfelder sichtbar waren. Links im Bild sind die Bögen auch teilweise ohne polarisiertes Licht erkennbar. Die Region ROI3 (hier mit einem roten Pfeil markiert) weist keine Halbmondfelder auf.

Die demineralisierte Probe zeigt einen stärkeren Kontrast und keine bogenförmigen Kontrastmuster. Der stärkere Kontrast im Vergleich zur mineralisierten Probe liegt vor, weil nun nur noch das Kollagen mit seiner positiven Eigen- und Formdoppelbrechung besteht. Im mineralisierten Dentin wird dieser Kontrast durch das Vorhandensein des negativ doppelbrechenden Minerals geschwächt.

Die Dentinprobe zeigt mit den aufgehellten und dunklen Regionen stärker ausgerichtete Bereiche, die auch in der unbehandelten Probe sichtbar sind. Allerdings ist

die Analyse dieser Aufnahmen wegen des höheren Kontrastes genauer. Durch Analyse der Intensitätswerte in den verschiedenen Dentinregionen kann die Orientierung ermittelt werden. Diese Ergebnisse sind in Abb. 4-45 zusammen gefasst. Wie in 2.2.4 beschrieben wurde, entspricht bei bevorzugter Ausrichtung der doppelbrechenden Objekte die Variation der Intensität einer Sinusfunktion. Für jede Region kann nun die Orientierung sowie qualitativ und relativ zueinander der Grad der Ausrichtung bestimmt werden. Zur besseren Übersicht wird in Abb. 4-44 die Lage der ROI im Dentinschliff gezeigt.

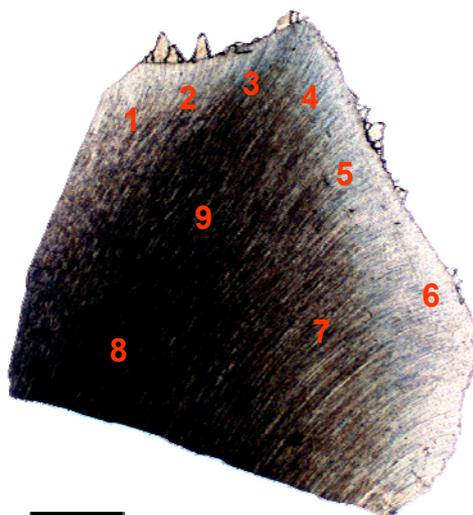


Abb. 4-44: Lage der untersuchten Regionen in Dentinschliff, Skalenbalken: 500 μm

Die Intensitätskurven in Abb. 4-45 zeigen, dass in den Regionen ROI 2, 3, 6 und 7 eine stärkere Ausrichtung, hingegen in den Regionen 5 und 9 eine schwache Ausrichtung und in Region 1 eine sehr schwache Orientierung vorliegt. In den Regionen 4 und 8 liegt keine Orientierung in der Betrachtungsebene vor. Die angegebenen Winkel geben die Veränderung der Intensität in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der Drehung der Probe im Strahlengang an. Das bedeutet, dass beim Maximum der Intensität die doppelbrechenden Kollagenfasern im Winkel von $45^\circ \pm 90^\circ$ zum Polarisator geneigt in der Betrachtungsebene liegen (s. Abb. 2-16).

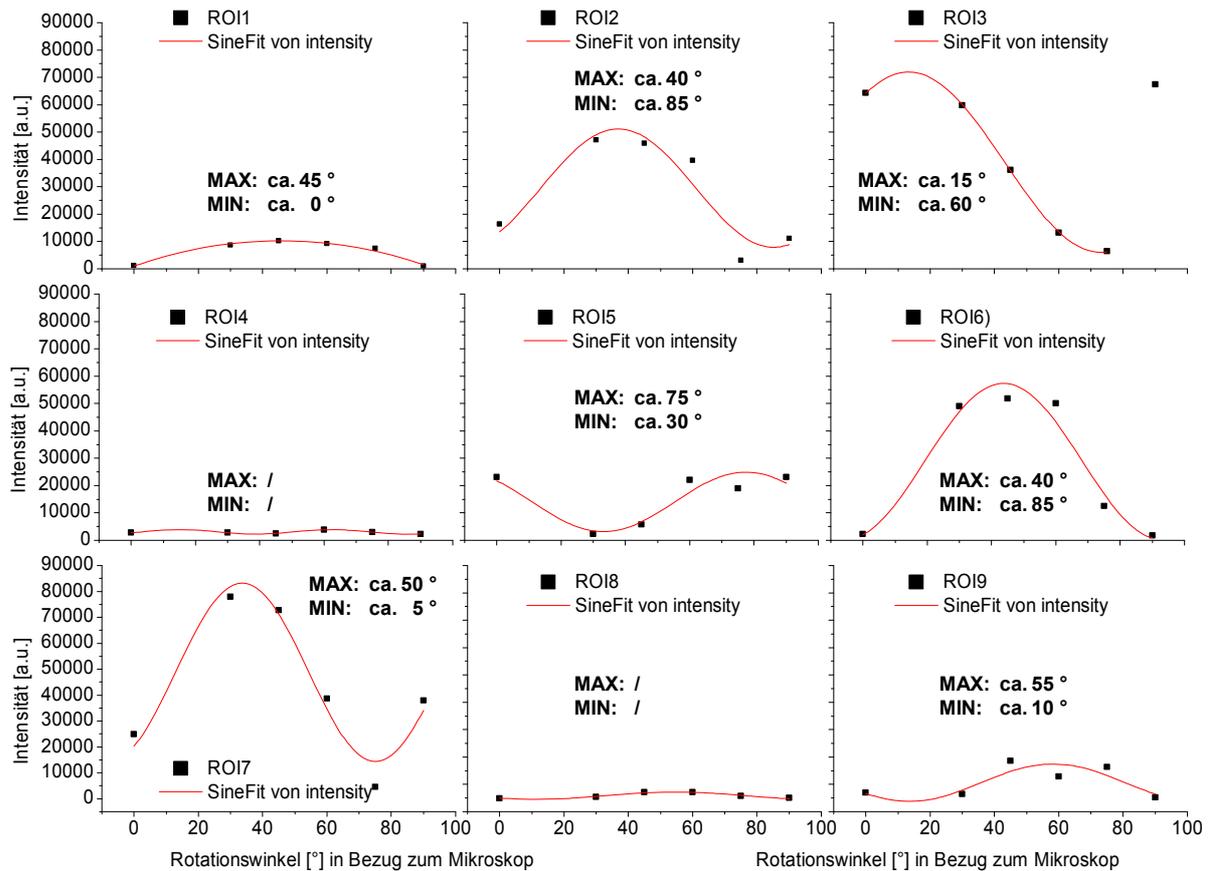


Abb. 4-45: Intensitäten der verschiedenen ROI in Dentinschliff; Die gesammelten Messwerte (schwarze Quadrate) wurden jeweils nach einer Sinusfunktion interpoliert (rote Kurve). In den jeweiligen Diagrammen sind die ermittelten Maxima und Minima notiert. Für ROI4 und ROI6 bestehen keine sinnvollen Maxima. Die Winkel, bei denen Maxima oder Minima auftreten, beziehen sich auf das Koordinatensystem des Mikroskops (Probenhalter). Die Beschriftungen der des Koordinatensystems befinden sich unten bzw. links. Die Skaleneinteilung ist in allen Diagrammen gleich.

Mit der Protokollierung der Lage der Probe kann nun die Ausrichtung der Kollagenfasern bestimmt werden. Die Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierung mit einer lichtmikroskopischen Aufnahme zeigt Abb. 4-46. Es ist zu beachten, dass mit der Polarisationsmikroskopie nicht zwischen senkrecht aufeinander stehenden Ausrichtungen unterschieden werden kann, da das Maximum der Helligkeit bei Winkel von $45^\circ \pm 90^\circ$ sowie Auslöschung bei $0^\circ \pm 90^\circ$ zum Polarisator auftritt. Deshalb symbolisieren in Abb. 4-46 gekreuzte Balken die ermittelten Orientierungswinkel des Kollagens in der Dentinprobe parallel zur Betrachtungsebene. Die Größe der Markierungen gibt einen qualitativen Überblick über den Grad der Ausrichtung. Die Regionen, in denen keine Orientierung in der Betrachtungsebene festgestellt werden konnte, werden durch gefüllte Kreise markiert. Es kann allerdings eine Orientierung der Kollagenfasern senkrecht zur Betrachtungsebene nicht ausgeschlossen werden.

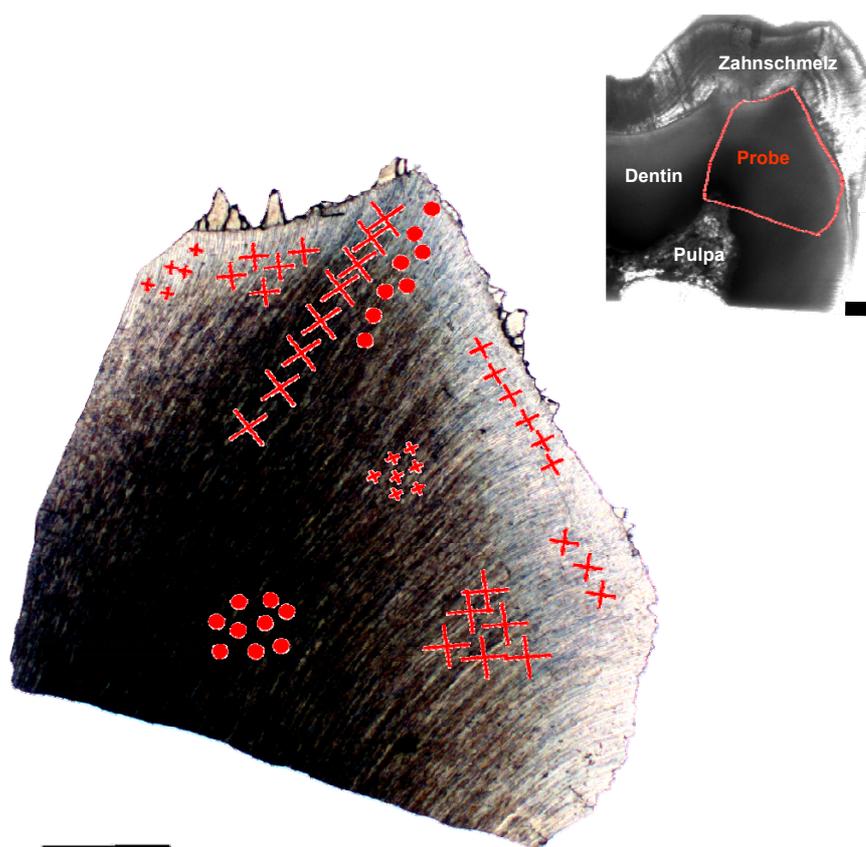


Abb. 4-46: Überlagerung der schematischen Darstellung der ermittelten Orientierungen der Kollagenfasern mit einer lichtmikroskopischen Aufnahme des Dentinschnittes (Transmissionsmodus, ohne gekreuzte Polarisatoren); Die gekreuzten Balken stellen die zwei ermittelten möglichen Orientierungen dar. Die Größe der Markierung gibt qualitativ den Ausrichtungsgrad an. Regionen ohne bevorzugte Orientierung der Kollagenfasern in der Betrachtungsebene werden mit gefüllten Kreisen markiert. Oben rechts wird die Lage der Probe im Zahnschnitt gezeigt. Die jeweiligen Skalenbalken entsprechen 500 µm.

Es wird deutlich, dass im Dentin Regionen mit bevorzugter Ausrichtung der Kollagenfasern vorhanden sind. Sie können unter den Höckern und unterhalb der DEJ lokalisiert werden.

4.3.6 Bewertende Diskussion

Die Ausrichtung und Orientierung der Kompositbestandteile im Dentin, den mineralisierten kollagenen Fasern, ist von großem Interesse, um das langlebige Verhalten des Zahnes mit einer anisotropen Struktur, die von den Tubuli bestimmt wird, zu klären.

So wird in den publizierten Dokumentationen über die Ausrichtung des mineralisierten Kollagens oft Bezug zu den Tubuli genommen [1, 4, 21]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Ausrichtungen und Orientierungen der Mineralplättchen mittels Kleinwinkelstreuung – also deren Flächennormale in der Untersuchungsebene liegt

– , die Orientierungen der c-Achse des Kalziumhydroxylapatitkristalle mit Weitwinkelstreuung sowie die Orientierung des Kollagens mittels Polarisationsverfahren untersucht. Wie in 4.2.3 erläutert, kann davon ausgegangen werden, dass die Ergebnisse durch Analyse der Kleinwinkelstreuung auf die Struktureigenschaften der Mineralplättchen des Intertubulärdentins zurückzuführen sind. Diese Mineralplättchen sind intrafibrillär – wie in den anderen knochenähnlichen Materialien wie mineralisierten Sehnen, Knorpel und im Knochen selbst – mit ihrer Längsachse, die gleichzeitig der kristallografischen c-Achse entspricht, parallel der Längsachse der Kollagenfasern ausgerichtet [17, 18, 28, 29]. Darüber hinaus liegen sie interfibrillär vor [30, 101].

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass in großen Regionen des Dentins unterschiedlicher Zähne weniger als 20 % der Mineralplättchen ausgerichtet sind. Partiiell liegen sie aber stärker ausgerichtet vor; in diesen Regionen kann der ρ -Parameter bis zu 0,4 betragen. Diese Ergebnisse sind mit vorherigen Ergebnissen von Tesch und andere [32] vergleichbar und liegen deutlich unter den Werten, die für Faserknochen und mineralisierte Sehnen berichtet werden [80, 84, 102]. Auch wenn bisher – im Wesentlichen auf der Arbeit von Tesch [32] beruhend – das Vorkommen von stärker ausgerichteten Regionen im Dentin bekannt war, wurden diese bisher nicht bezüglich ihrer Lage im Zahn näher beschrieben. Aufgrund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit können diese partiellen Regionen im Dentin nun genau benannt und lokalisiert werden. Die Orientierung ist sowohl bei schwacher als auch bei stärkerer Ausrichtung von dem Verlauf der Tubuli unabhängig, sondern von der jeweiligen Lage im Zahn abhängig. Unterhalb der Dentinhöcker diagonal zur Längsachse gibt es stärker ausgerichtete Bereiche, in denen die Mineralplättchen beinahe parallel zur Tubuliverlaufsrichtung orientiert sind. Dabei stehen die Orientierungen der Mineralplättchen beider gegenüberliegender Zahnseiten ungefähr senkrecht aufeinander. Weitere stärker ausgerichtete Regionen werden seitlich, zervikal im Dentin lokalisiert. Dort sind die Mineralplättchen beinahe senkrecht zur Verlaufsrichtung der Tubuli orientiert. Der Orientierungswinkel entspricht ungefähr dem Orientierungswinkel der Mineralplättchen, die unterhalb des Höckers der gegenüberliegenden Seite orientiert sind (s. Abb. 4-26). Dies wurde auch kürzlich in Arbeiten anderer Autoren gezeigt [103].

Für die Bewertung der Orientierung der Mineralplättchen ist die zweidimensionale Betrachtung nicht ausreichend. Mittels Kleinwinkelstreuung wird die Orientierung der Mineralfläche, die senkrecht in der Analyseebene steht, bestimmt sowie mittels Weitwinkelstreuung wird die Orientierung der c-Achse der Mineralkristalle, die parallel der Längsachse der Mineralplättchen verläuft, ermittelt. Da beide Charakteristika senkrecht sowohl im realen als auch im reziproken Raum zueinander stehen, kann mit der Bestimmung beider Ausrichtungen die räumliche

Anordnung der Mineralpartikel bestimmt werden. Die Ergebnisse der Analysen der dreidimensionalen Ausrichtung haben bestätigt, dass sowohl die genannten zufälligen als auch die bevorzugten Orientierungen in den jeweiligen Dentinregionen im gesamten Raum vorliegen. Dabei sind diese bevorzugten Orientierungen im dreidimensionalen Raum nicht gleichmäßig ausgerichtet, sondern verfügen auch in der dritten Dimension über ein Maximum des Ausrichtungsgrades. Die maximalen Ausrichtungsgrade liegen für gegenüberliegende Seiten nicht in einer Ebene.

Während bis zu maximal ca. 40 % der Mineralplättchen in der jeweiligen Untersuchungsebene orientiert sein können, beträgt der maximale Ausrichtungsgrad der c-Achse des Hydroxylapatits maximal ca. 0,25. Dabei entsprechen die Regionen mit einer stärkeren Ausrichtung der c-Achse der Apatitkristalle, den Regionen mit der stärkeren Ausrichtung der Mineralplättchen. Die geringeren Werte des Ausrichtungsgrades der c-Achse der Mineralien im Vergleich zum Ausrichtungsgrad der Mineralplättchen werden von zufällig orientierten Mineralpartikeln und aus der Ebene herausgedrehten Mineralplättchen verursacht.

Es konnte gezeigt werden, dass die Orientierung des mineralisierten Kollagens mit den Orientierungsrichtungen der Mineralplättchen übereinstimmt. Insbesondere unterhalb der Höcker sowie am seitlichen, zervikalen Dentin konnte die Orientierung des Kollagens nachgewiesen werden. Somit belegen auch diese Ergebnisse, dass die mittels Kleinwinkelstreuung ermittelte Orientierungsverteilung auf das Intertubulärdentin zurückzuführen ist. Allerdings konnte nicht quantitativ geklärt werden, ob der Ausrichtungsgrad $\rho < 0,4$ von der schwachen Ausrichtung der Mineralplättchen in den Kollagenfasern selbst oder von der Absenkung dieses mittleren Wertes aufgrund der zufälligen Anordnung der interfibrillären Mineralpartikel verursacht wird.

Zusammenfassend kann die Anordnung des mineralisierten Kollagens als in großen Regionen isotrop allerdings mit spezifischen Ausrichtungsbereichen beschrieben werden, die strangartig diagonal in Längsrichtung von den Höckern in Richtung Pulpa und im seitlichen Dentin zervikal als äußerer Ring verlaufen. Dabei unterscheiden sich verschiedene Zähne nur hinsichtlich der Breite dieser ausgerichteten Dentinbereiche.

Die vorwiegend isotrope Verteilung des Minerals im intertubulären Dentin kann erklären, dass mechanische Untersuchungen von menschlichen Dentinproben in Millimetergröße keine Anisotropie zeigten [19, 51].

Diese Ausrichtung des Dentins ist Zeugnis der Anpassung an die mechanische Belastung. Neben der elastischen Kompensation der Druckspannung und des Übergangs der elastischen Dehnungsenergie vom Zahnschmelz auf das Dentin [35, 43] (s. Kap. 4.2.3) wird ein weiteres Modell der Spannungsübertragung in der

Literatur okklusal über die Dentinhöcker, diagonal in Richtung Pulpa verlaufend sowie zervikal auf das seitliche Dentin beschrieben [104].

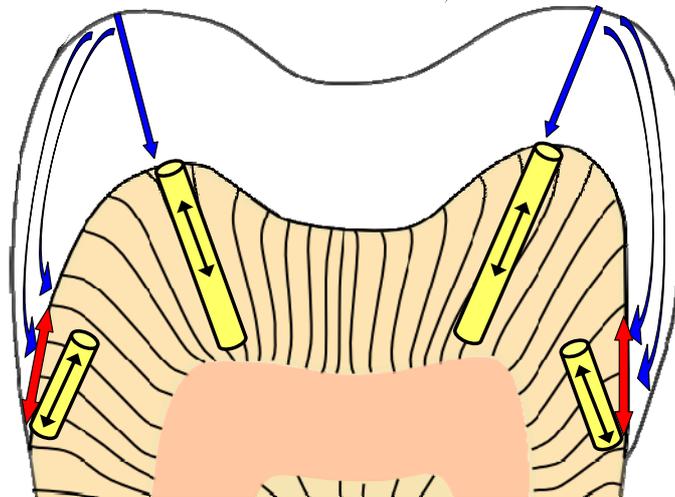


Abb. 4-47: Schematische Darstellung der Übertragung der Druckspannung auf das Dentin; Die blauen Pfeile sind modifizierte Darstellungen nach Yettram [104] der Druckspannungsübertragung. Die gelben Zylinder stellen die Bereiche und Orientierung der stärker ausgerichteten mineralisierten Kollagenfasern dar. Die roten Pfeile markieren die Dehnungs- spannungen an den Seiten eines Körpers, der unter Druckspannung steht.

Dieses Modell ist in Abb. 4-47 modifiziert dargestellt. Während die diagonal in Längsrichtung ausgerichteten Kollagenfasern so die größte Steifigkeit gegen Druckspannung bieten [2, 54], gewährleisten die seitlichen Kollagenfasern einerseits mit ihren Orientierungen ein elastisches Verhalten gegen die seitlich auftreffende Druckspannung (blaue Pfeile) und andererseits Festigkeit gegenüber auftretende Zugspannung in vertikaler Richtung (rote Pfeile), die aus dem unter makroskopischer Drucklast stehenden Körper resultiert.

5 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Dentin ist ein knochenähnliches Material, das sich evolutionär durchgesetzt hat und in der Fauna in verschiedenen Zahnformen vorkommt. Dabei besteht das Dentin unterschiedlicher Säugetierarten aus den gleichen Materialbestandteilen, dem Kollagen und den karbonisierten Kalziumhydroxylapatitpartikeln, die ein komplexes Netzwerk bilden und ähnlichen strukturellen Bestandteilen wie den Tubuli, die anisotrop das Dentingewebe durchziehen. Zum Verständnis der Langlebigkeit und der Funktion des Kompositmaterials ist die Kenntnis von dessen Mikrostruktur entscheidend, die wie anzunehmen ist, im Dentin an die zyklische mechanische Belastung angepasst ist. Ebenso können mit diesem Wissen die Restauration von Zähnen und die Fertigung von Ersatzbauteilen wie künstlichen Kronen und Implantaten, der natürlichen Bauweise angepasst und verbessert werden.

Der Literaturüberblick in Kapitel 2 zeigt, dass, obwohl sehr umfangreiche Daten über die Dentinstruktur und die mechanischen Eigenschaften vorliegen, der bisherige Kenntnisstand über die Mikrostruktur nicht ausreichend ist, die Beziehung zwischen den Eigenschaften und der Struktur zu verstehen.

In der vorliegenden Arbeit wurde Dentin von menschlichen Molaren untersucht, um die Volumenanteils- und Größenverteilung der mineralischen Komponente sowie die Ausrichtung der mineralisierten Kollagenfasern zu untersuchen. Ein Großteil der Untersuchungen wurde mittels Kleinwinkelstreuung durchgeführt. Diese Untersuchungen beruhen auf Erfahrungen und Anwendungen dieser Methode, die für Knochen und andere knochenähnliche Materialien in früheren Arbeiten dokumentiert sind [70, 72]. Für Dentin wurde diese Methode bisher selten genutzt [21, 32, 82], so dass in der vorliegenden Arbeit diese Untersuchungen vervollständigt und systematisiert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Ergebnisse dieser Methode aus der Streuung der Röntgenstrahlung an den Mineralplättchen des intertubulären Dentins resultieren.

Die vorliegenden Ergebnisse belegen, dass – entgegen der anisotropen Verteilung der Tubuli und des Peritubulärdentins – das intertubuläre Dentin selbst in großen Regionen isotrop verteilt ist. Allerdings sind die wenigen anisotropen Materialcharakteristika, wie die geringer mineralisierte äußere Dentinschicht, der Größengradient der Mineralplättchen sowie die ausgerichteten Bereiche des mineralisierten Kollagens (strangartig diagonal zur Längsrichtung des Zahnes und ringförmig am seitlichen Dentin), entscheidend für die Adaption der mechanischen Belastung. Die Ergebnisse zeigen, dass diese strukturelle Anpassung nicht vom Verlauf der Tubuli abhängig ist.

Obwohl die vorliegende Arbeit die Einsicht in die Mikrostruktur vertieft, muss festgestellt werden, dass diese Erkenntnisse lediglich durch Untersuchungen an

Molaren gewonnen wurden. Eine nächste Aufgabe kann sein, diese Charakteristika am Dentin anderer Zahntypen zu bestätigen. Außerdem konnten einige Differenzen bezüglich der Vergleichbarkeit der Ergebnisse, die mittels SAXS und Raman-Spektroskopie ermittelt wurden, nicht vollständig geklärt werden.

Des Weiteren muss darauf hingewiesen werden, dass in dieser Arbeit Kronendentin untersucht wurde. Dokumentierte Ergebnisse der Ausrichtung des mineralisierten Kollagens im Wurzeldentin [20] widersprechen den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen über die Lageabhängigkeit der Ausrichtung zunächst nicht.

Die gewonnenen Erkenntnisse können nun in Untersuchungen bezüglich des mechanischen Verhaltens vertieft werden. Dazu können mechanische Tests an vollständig erhaltenen Zähnen als auch an Zahnkronen in Verbindung mit einer mathematischen Modellierung der Spannungsverteilung (beispielweise mittels eines Finite-Elements-Modells) weitere Erkenntnisse zur Funktion des Dentins erbringen.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Schematische Darstellung eines Längsschnitts eines Zahnes, nicht maßstabsgerecht.....	4
Abb. 2-2:	Lichtmikroskopische Aufnahme (Reflexionsmodus) eines Querschliffs, okklusal	5
Abb. 2-3:	Lichtmikroskopische Aufnahme (Transmissionsmodus) eines Kronendentinlängsschliffs, zervikal; Skalenbalken: 25 μm	6
Abb. 2-4:	Schematische Darstellung eines Dentinausschnitts (längs) eines reifen Zahnes mit Zahnschmelz (oben), der Pulpa (unten) und unterschiedlichen Dentinstrukturen	11
Abb. 2-5:	Rückstreuelektronenmikroskopische Aufnahme eines koronalen Dentinquerschnitts	12
Abb. 2-6:	Schematische Darstellung der Röntgenstreuung an einer Probe	14
Abb. 2-7:	Schematische Darstellung der Beugung am Kristallgitter	15
Abb. 2-8:	Schematische Darstellung der Beugung am Partikel (oder Hohlraum)	16
Abb. 2-9:	Schematische Darstellung der Röntgenstreuung in einem Zweiphasensystem.	17
Abb. 2-10:	Schematische Darstellung des reziproken Körpers eines realen Streuobjektes	18
Abb. 2-11:	Kleinwinkelstreubild und schematische Darstellung der eindimensionalen SAXS-Kurve $I = f(q)$	20
Abb. 2-12:	Schematische Darstellung des Porod-Plots.....	21
Abb. 2-13:	Schematische Darstellung des Kratky-Plots	22
Abb. 2-14:	Kleinwinkelstremuster und schematische Darstellung der eindimensionalen SAXS-Kurve $I = f(\chi)$	23
Abb. 2-15:	Schematische Darstellung der Klein- und Weitwinkelstreuung am Hydroxylapatitplättchen.....	25
Abb. 2-16:	Schematische Darstellung der Lichtintensität in einem Polarisationsmikroskop mit einer polarisierenden Probe im Strahlengang (links) und dem zugehörigen Intensitätsdiagramm (rechts).....	29
Abb. 3-1:	Schematische Darstellung der Probenpräparation	33
Abb. 3-2:	Schematischer Längsschnitt durch Probe und Objektträger während der Präparation	34
Abb. 3-3:	Okklusalsicht auf den Molaren m1 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf den daraus entstandenen Schnitt, Reflexionsmodus	34

Abb. 3-4:	Okklusalsicht auf den Molaren m2 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf die daraus entstandenen Schnitte, Reflexionsmodus	35
Abb. 3-5:	Okklusalsicht auf den Molaren m3 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf den daraus entstandenen Schnitt, Reflexionsmodus	35
Abb. 3-6:	Okklusalsicht auf den Molaren m4 mit den Richtungsbezeichnungen der Zahnseiten und lichtmikroskopische Längssicht auf die daraus entstandenen Schnitte, Reflexionsmodus	35
Abb. 3-7:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der vier streifenförmigen Proben für die Messungen am Laborgerät (einschließlich der verwendeten Bezeichnung) mit der schematischen Darstellung der Längs- und Querschnitte im Vergleich	36
Abb. 3-8:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus an der Strahlrohreinheit μ Spot	37
Abb. 3-9:	Schematische Darstellung, wie entlang der Verlaufsrichtung der Tubuli (gebrochene Pfeile) untersucht wurde	38
Abb. 3-10:	Schematische Darstellung der Untersuchungspositionen in den jeweiligen Zähnen, die mit Synchrotron-Röntgenstrahlung untersucht wurden.....	39
Abb. 3-11:	Typisches Streubild von Dentin aus einer Messung an der μ Spot-Strahlrohreinheit (BESSY II) mit den simultanen Klein- und Weitwinkelreflexen	40
Abb. 3-12:	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus am SAXS-Laborgerät, Ansicht von oben	41
Abb. 3-13:	Lichtmikroskopische Aufnahmen der vier streifenförmigen Proben für die Messungen am Laborgerät.....	41
Abb. 3-14:	Schematische Darstellung der Veränderung der Strahlweges in der Probe bei Rotation einer nicht-zylindrischen Probe	42
Abb. 3-15:	Beispiel einer radialen Verteilungskurve des (002)-Peaks zur Kalibrierung	43
Abb. 3-16:	Typischer Verlauf einer Intensitätsmesskurve mittels Photodiode an der μ Spot-Strahleinheit (BESSY II).....	44
Abb. 3-17:	Radiale Verteilungsfunktion eines Kleinwinkelstreubildes von Dentin mit Guinier- Porod- und Bragg-Bereich	46
Abb. 3-18:	Porod-Plot einer radialen Intensitätsverteilung von Dentin mit gefittetem Porod-Bereich	47
Abb. 3-19:	Kratky-Plot einer radialen Intensitätsverteilung von Dentin.....	47

Abb. 3-20:	Schematische Darstellung der neun verschiedenen Strahlmittelpunktpixel anhand der starken Vergrößerung von Abb. 3-11	48
Abb. 3-21:	Azimuthale Verteilungskurve eines Streumusters.....	49
Abb. 3-22:	Ausgangsschnitt und präparierte Schliffprobe für die polarisationsmikroskopischen Untersuchungen.....	51
Abb. 3-23:	Messpositionen der Proben DS1-Querschnitt und –Längsschnitt, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurden.	53
Abb. 3-24:	Schematische Darstellung der Lage der Probe im Strahlengang des Raman-Mikroskops.....	54
Abb. 3-25:	Typisches Raman-Spektrum des Dentins.....	54
Abb. 4-1:	Dentinschnitte m1 (links) und m2_3, deren Röntgenstrahlanalyse für die Bestimmung des Mineralvolumenanteils und der linearen Absorptionskoeffizienten genutzt wurde	56
Abb. 4-2:	Rekonstruktionsbilder des Längsschnittes m1	57
Abb. 4-3:	Örtliche lineare Absorptionskoeffizienten μ (bei $E = 15 \text{ keV}$) in Bezug zur Lage im Dentin.....	58
Abb. 4-4:	Linearer Absorptionskoeffizient des Dentins.....	59
Abb. 4-5:	Verteilungskurven der mit verschiedenen Energien ermittelten linearen Absorptionskoeffizienten μ des Zahnschmelzes des Molaren m1	61
Abb. 4-6:	Vergleich der ermittelten mittleren linearen Absorptionskoeffizienten μ für Dentin und Zahnschmelz mit dokumentierten Ergebnissen der Autoren J. H. Kinney u. a. sowie S. R. Stock u. a. [98, 99].....	62
Abb. 4-7:	Farbiger Konturplot der örtlichen Mineralvolumenanteile $\Phi(x,y)$ von zwei Dentin-Längsschnitten zweier Zähne	63
Abb. 4-8:	Verteilung des Mineralvolumenanteils Φ im Dentin im Molaren m1	64
Abb. 4-9:	Örtliche Mineralvolumenanteile Φ der Probe m1 für zervikales Dentin.....	66
Abb. 4-10:	Rückstreuелеktronenmikroskopische Aufnahmen von Dentin der Probe DS1_Q.	67
Abb. 4-11:	Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Tubuli an der Pulpa.....	68
Abb. 4-12:	Farbige Konturdarstellungen der T-Parameter [nm] von vier Zähnen in fünf Längsschnitten.....	72
Abb. 4-13:	T-Parameter der Molaren m1, m2 und m3.....	73
Abb. 4-14:	Vergleich der T-Mittelwerte des hochauflösend analysierten zervikalen Dentins dreier verschiedener Zähne m1, m2 und m3 in Abhängigkeit vom Abstand der DEJ.....	74

Abb. 4-15:	Mittlere T-Parameter von jeweils zwei Dentinlängs- (oben) und -querschnitten (unten).....	76
Abb. 4-16:	Farbige Konturdarstellung der W-Parameter für die Dentinschnitte m1 und m2_3	78
Abb. 4-17:	Die Dicke der Mineralplättchen in der Probe m1 für zervikales Dentin.....	79
Abb. 4-18:	Grad der Ausrichtung ρ der Mineralplättchen und deren Orientierung in den Dentinschnitten m1 (a), m2_3 (b), m3 (c), m4_1 (d) und m4_2 (e)	85
Abb. 4-19:	Lichtmikroskopische Aufnahmen im Transmissionsmodus des Dentinschnittes m1	86
Abb. 4-20:	Ausrichtungsgrad und Orientierungswinkel der Mineralplättchen im m1 in Bezug zur Tubuliverlaufsrichtung.....	87
Abb. 4-21:	Grad der Ausrichtung ρ der Mineralteilchen im Dentin des Molaren m1 im Vergleich zur Lage im Dentin	88
Abb. 4-22:	Vergleich der Mittelwerte des Ausrichtungsgrade ρ und der Orientierungswinkel der Mineralpartikel des hochauflösend gemessenen zervikalen Dentins dreier verschiedener Zähne m1, m2 und m3 in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ.....	90
Abb. 4-23:	Radiale Verteilung der Intensität $I(q)$ der Weitwinkelstreuung	91
Abb. 4-24:	Farbige Konturgrafik des Grades der Ausrichtung ρ und der Orientierungswinkel der Mineralien längs der kristallografischen c-Achse im Dentinschnitt m1.....	92
Abb. 4-25:	Farbiger Konturplot der lokalen Differenzen zwischen den Ausrichtungsgraden der Mineralien längs der c-Achse und der Mineralplättchen	93
Abb. 4-26:	Vergleich der Orientierungswinkel der Mineralplättchen (a), die aus den SAXS-Streumuster analysiert wurden, und der Orientierungswinkel der Mineralien entlang der c-Achse (b), die aus den Analysen der Diffraktionsmuster der Gitterebene (002) bestimmt wurden	94
Abb. 4-27:	Farbige Konturgrafik zur Darstellung der Unterschiede der Orientierungswinkel, die für die Mineralplättchen mittels SAXS und für die c-Achse, die mittels WAXS ermittelt wurden	95
Abb. 4-28:	Teilausschnitt des Konturplots des Ausrichtungsgrades und der Orientierung der Mineralplättchen aus Abb. 4-18a	96
Abb. 4-29:	Variation der Ausrichtungsgrade und der Orientierung der Mineralplättchen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der Probe während der Untersuchung	97
Abb. 4-30:	Veränderung der Ausrichtungsgrade und der Orientierung der Mineralplättchen in Abhängigkeit vom Rotationswinkel der	

	Probe während der Untersuchung in Regionen mit mittlerem Ausrichtungsgrad	98
Abb. 4-31:	Zweidimensionale Ansichten des reziproken Isointensitäts-Teilkörpers der Mineralplättchen in der Region „Max2“	99
Abb. 4-32:	Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierung und des Ausrichtungsgrades der Mineralplättchen in einem Dentinlängsschnitt, der bei unterschiedlichen Rotationswinkeln analysiert wurde	100
Abb. 4-33:	Überlagerung der schematischen Darstellung der Orientierung und des Ausrichtungsgrades der Mineralplättchen in einem Dentinquerschnitt, der bei unterschiedlichen Rotationswinkeln analysiert wurde	100
Abb. 4-34:	Mittlere Werte des Ausrichtungsgrades ρ der Mineralplättchen jeweils zweier Längs- und Querschnittproben, die bei variierenden Rotationswinkeln analysiert wurden	101
Abb. 4-35:	Vergleich eines typischen Längsschnitts des Kronendentins mit einem streifenförmigen Längsschnitt und den jeweiligen Orientierungswinkeln und Ausrichtungen der Mineralplättchen.....	102
Abb. 4-36:	Typische Raman-Spektren des untersuchten Dentins.....	103
Abb. 4-37:	Messpositionen (markiert mit kleinen Quadraten) der Proben DS1-Quer- und DS1-Längsschnitt, die mit Raman-Spektroskopie untersucht wurden	104
Abb. 4-38:	Intensitäten der verschiedenen ROI im Dentinschliff DS1_L	104
Abb. 4-39:	Darstellung der Orientierungswinkel und des Ausrichtungsgrades der Kollagenfasern	106
Abb. 4-40:	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Probe	108
Abb. 4-41:	Polarisationsmikroskopische Aufnahmen der demineralisierten Probe.....	109
Abb. 4-42:	Vergrößerte Aufnahme der unbehandelten Dentinprobe der untersuchten Region 6 im Strahlengang um 30° und 75° gedreht (Differenz: 45°).....	110
Abb. 4-43:	Übertragung der bogenförmigen Muster, die bei verschiedenen Rotationswinkeln bestimmt wurden, auf eine lichtmikroskopische Aufnahme	111
Abb. 4-44:	Lage der mit PLM untersuchten Regionen in Dentinschliff	112
Abb. 4-45:	Intensitäten der verschiedenen ROI in Dentinschliff	113
Abb. 4-46:	Überlagerung der schematischen Darstellung der ermittelten Orientierungen der Kollagenfasern mit einer lichtmikroskopischen Aufnahme des Dentinschnittes (Transmissionsmodus, ohne gekreuzte Polarisatoren).....	114

Abb. 4-47: Schematische Darstellung der Übertragung der
Druckspannung auf das Dentin..... 117

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Lage- und Richtungsbezeichnungen an Zähnen	3
Tabelle 2.2:	Zusammenfassung der für diese Arbeit wichtigsten Dentin- namen und deren Bedeutung	8
Tabelle 4.1:	Mittelwerte und Standardabweichungen der linearen Absorp- tionskoeffizienten von Dentin	60
Tabelle 4.2:	Mittelwerte und Standardabweichungen der linearen Absorptionskoeffizienten vom Zahnschmelz.....	62
Tabelle 4.3:	Mittelwerte und Standardabweichungen der örtlichen Mineralvolumenanteile im Dentin der verschiedenen Proben.....	65
Tabelle 4.4:	Mittlere Radien des Peritubulärdentins und Tubuli in einem Kronendentinquerschnitt und das daraus berechnete Volumenverhältnis zwischen Peritubulär- und Intertubulärdentin	68
Tabelle 4.5:	Gemittelte Werte der T-Parameter, die pro Zahn (m1 bis m3) in jeweils Linienscans pro Zahnseite im zervikalen Dentin ermittelt wurden.	75
Tabelle 4.6:	Mittelwerte der T-Parameter von je zwei Längs- und Querschnitten für unterschiedliche Strahleinfallswinkel in Abhängigkeit vom Abstand zur DEJ	76
Tabelle 4.7:	Vergleich der Mittelwerte der T-Parameter aus den verschiedenen Zähnen	77
Tabelle 4.8:	Anteil des Peritubulärdentins am Kleinwinkelstreusignal für den Molar m1 in verschiedenen Entfernungen von der DEJ.....	80
Tabelle 4.9:	Zusammenfassung der Daten für die Probe DS1_L, die aus der Sinus-Interpolation der normierten Intensitäten (Raman) ermittelt werden	105
Tabelle 4.10:	Zusammenfassung der Daten für die Probe DS1_Q, die aus der Sinus-Interpolation der normierten Intensitäten (Raman) ermittelt werden	105

Anhang A – Excel-Makros

Excel-Makro zur Berechnung des T-Parameters

```

Public name_tooth As String
Public file_name As String
Public file_counter_start As
String
Public file_counter_end As
String
Public name_EB As String
Public counter_name As Integer
Public ordner1 As String
Public cle As Integer
'counter-loop-each
Public T
Sub loop_Saxs_porod()
' porod Makro
' Tastenkombination: Strg+p
'Porod P (intercept)
'Slope
'Kratky Integral(Fläche)
'T
'corrected for BESSY-data 08-
07-25: limit for Porod:
20<q^4<100
'corrected 08 - 10 - 09 für
m4_2 angepasst
'transmission
'trapezoids
'optimiert für einen sehr
langen Scan
'immer überprüfen, ob Anstieg
und P für den gesamtem Bereich q^4
von 20 bis 100 berechnet wird
'optimiert für 325 Bins
'Eingabe des Dateibereiches
(Zähler)
'Festlegen, welcher Zahn unter-
sucht wurde
'name_tooth = InputBox("Name of
the discovered tooth (note the
syntax: mX_Y)")
name_tooth = "m4_2"
'Eingabe, wie die Datei heißt,
manchmal von Namen des Zahn ver-
schieden
'file_name = InputBox("How are the
Chi-files called, only the first
part? (note the syntax: mX_Y)")
file_name = "Tooth_S194_"
'file_counter_start = Input-
Box("start counter for XLS-Files")
file_counter_start = 2062
'file_counter_end = InputBox("end
counter for XLS-Files")
file_counter_end = 2064 '3123

'Eingabe des Zähler der EB-Datei
(es wird vorausgesetzt, dass der
Datei-Stamm der gleiche, wie bei
den anderen Mess-Dateien ist
'counter_EB = Input-
Box("Counter of the EB-File (note
the syntax: X)")
name_EB = "EB_MW"
'Bildung eines neuen Arbeitsblat-
tes, in das die T-Parameter
kopiert werden sollen
Set NewBook = Work-
books.Add
With NewBook
.SaveAs File-
name:"F:\Anke\sample_molar\BESSY_
090813\T-parameter" & "\" &
name_tooth & "_all_T.xls"
End With
'Umbenennen des Datenblattes
Sheets(1).Select
Sheets(1).Name = "collec-
tion"
Range("A1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"File_counter"
Range("B1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"T"
Workbooks(name_tooth &
"_all_T.xls").Save
cle = 2
'counter_name = InputBox("Zähler
der zu analysierenden Datei"
For counter_name =
file_counter_start To file_
counter_end
'Festlegen, welche Datei in wel-
chem Ordner hier berechnet werden
soll
ordner1 =
"F:\Anke\sample_molar\BESSY_090813
\MARccd_azimuthal_radial\radial\"
'Öffnen der jeweiligen Datei
Workbooks.OpenText File-
name:= _
"W:\AM\sample_molar\BESSY_090813\M
ARccd_azimuthal_radial\radial\" &
file_name & counter_name &
".chi_rad" _
, Origin:=437,
StartRow:=1,
DataType:=xlDelimited, TextQuali-
fier:= _
xlDoubleQuote, Consecu-
tiveDelimiter:=True, Tab:=True,
Semicolon:=False, _
Comma:=False, Space:=True,
Other:=False, Field-
Info:=Array(Array(1, 1), _
Array(2, 1), Array(3, 1)),
TrailingMinusNumbers:=True
'Öffnen des EB
Workbooks.Open File-
name:=ordner1 & name_EB & ".xls"
Workbooks(name_EB &
".xls").Sheets(name_EB).Activate
Columns("A:C").Select
Selection.Copy

Workbooks(file_name &
counter_name &
".chi_rad").Activate
Columns("G:G").Select
ActiveSheet.Paste
Application.CutCopyMode =
False
Workbooks(name_EB &
".xls").Close
'Finden q=q(Porod) für I_2
Range("E1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "find
qPorodmin for I-2"
Range("E5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(RC[-3]>R43C1,IF(R[-
1]C[-3]<R43C1,RC[-3],""),"")"

Selection.AutoFill Destinati-
on:=Range("E5:E329"),
Type:=xlFillDefault
'Umbenennen des datablattes
Sheets(1).Select
Sheets(1).Name = "data"
'Transmissionswert eingeben
Range("A37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Transmission"

Workbooks.Open
"F:\Anke\sample_molar\BESSY_090813
\Transmission\Trans_" & name_tooth
& ".xls"
Sheets("Trans").Activate
Cells.Find(counter_name,
LookIn:=xlValues, LookAt:= _
xlPart, SearchOr-
der:=xlByColumns,
SearchDirection:=xlNext, Match-
Case:= _
False, SearchFor-
mat:=False).Activate
'Aktive Zelle keine Reihe und eine
Spalte nach rechts verschieben:
bedeutet nur die Aktivierung wird
verschoben
ActiveCell.Offset(0,
1).Activate
ActiveCell.Copy
Workbooks(file_name &
counter_name &
".chi_rad").Activate
Sheets("data").Activate
Range("A38").Select
ActiveSheet.Paste
Workbooks("Trans_" &
name_tooth & ".xls").Close
'untere Grenze für Trendfit aus
Porod-Plot eingeben
Range("A40").Select
With Work-
sheets("data").Range("A40")
.Value = "Limit for Porod
q4min"
.Characters(18,
1).Font.Superscript = True
.Characters(19,
3).Font.Subscript = True
End With
Range("A41").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "20"
'entspricht q(min)
Range("A42").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"equivalent to qPorodmin"

Range("A43").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-
2]C^(1/4)"
Selection.NumberFormat =
"0.00"
'entspricht datapunkt
Range("A44").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"equivalent to data point"
Range("A45").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=((R[-4]C^(1/4))-R[-40]C[1])/R[-
27]C+1"

```

Anhang – Excel-Makros

```

        Selection.NumberFormat = "0"
'obere Grenze für Fitting eingeben
(mit den entsprechenden q-Werten)
        Range("A47").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Limit for Porod q4max"
        Range("A48").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "100"
        Range("A49").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"equivalent to qPorodmax"
        Range("A50").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-
2]C^(1/4)"
        Range("A51").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"equivalent to data point"
        Range("A52").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=((R[-4]C^(1/4))-R[-47]C[1])/R[-
34]C+1"
'Kopieren X-Werte (Gradzahlen) für
um EB und Transmission korrigierte
Werte
        Range("B5:B329").Select
        Selection.Copy

        Range("K5").Select
        ActiveSheet.Paste
        Range("K1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "cor-
rected by Transmission and EB"
'Werte mit EB und Transmission
korrigieren
        Range("L5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=(1/R38C1)*RC[-9]-(RC[-3])"
        Range("L5").Select
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("L5:L329"),
Type:=xlFillDefault
        Range("L5:L329").Select
'Berechnung neuer x- und y-Werte
für Porod-Plot
        Range("M1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Porod"
        Range("N2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q4"
        Range("N4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q4"
        Range("O2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"I*q4"
        Range("O4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"I*q4"
        Range("N5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=RC[-3]^4"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("N5:N329"),
Type:=xlFillDefault
        Range("O5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=RC[-1]*RC[-3]"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("O5:O329"),
Type:=xlFillDefault
'Berechnung für Kratky-Plot
        Range("Q1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Kratky"
        Range("Q2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q"
        Range("Q4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q"
        Range("B5:B329").Select
        Selection.Copy
        Range("Q5").Select
        ActiveSheet.Paste
        Range("R1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "for
I-0"
        Range("R2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "(I-
ILaue)*q^2"
        Range("R4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "(I-
ILaue)*q^2"
        Range("R5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=(RC[-6]-R15C1)*RC[-1]^2"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("R5:R329"),
Type:=xlFillDefault
'Summe Trapezlängen bis q(porod)
        Range("S1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "for
I-1"
        Range("S2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"((Ii*q^2)+(Ii+1*q^2))/2 until
qPorodmin"
        Range("S4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"((Ii*q^2)+(Ii+1*q^2))/2 until
qPorodmin"
        Range("S5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(RC[-2]<R43C1,(ABS(RC[-
1]+R[1]C[-1])/2),"")"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("S5:S403"),
Type:=xlFillDefault
'Finde Steigung im Porod-Bereich
        Range("U1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "Sta-
tistic for Porod-Plot, see below"
        Range("U2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "data
points"
        Range("V2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "in-
tercept"
        Range("W2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"slope in Porod region"
        Range("U30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "data
points for statistic"
        Range("U35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "31"
        Range("U36").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "32"
        Range("U35:U36").Select
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("U35:U130"),
Type:=xlFillDefault
        Range("V30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "in-
tercept"
        Range("W30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"slope in Porod region"
        Range("V35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=INTERCEPT(RC[-7]:R130C15,RC[-
8]:R130C14)"
        Range("W35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=SLOPE(RC[-8]:R130C15,RC[-
9]:R130C14)"
        Range("V35:W35").Select
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("V35:W181"),
Type:=xlFillDefault
        Range("Y30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"slope for slope"
        Range("Y35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=SLOPE(RC[-2]:R[9]C[-2],RC[-
4]:R[9]C[-4])"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("Y35:Y178"),
Type:=xlFillDefault
        Range("AA30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "co-
eff. of determination r^2"
        Range("AA35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=RSQ(RC[-12]:R130C[-12],RC[-
13]:R130C[-13])"
        Range("AA35").Select
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("AA35:AA178"),
Type:=xlFillDefault
        Range("AC29").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "Cal-
culation for limit qPorodmin"
        Range("AC30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "in-
tercept"
        Range("AE30").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"slope"
        Range("AC35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(RC[-15]>R41C1,IF(R[-
1]C[-15]<R41C1,RC[-7],""),"")"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("AC35:AC130"),
Type:=xlFillDefault
        Range("AE35").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(RC[-17]>R41C1,IF(R[-
1]C[-17]<R41C1,RC[-8],""),"")"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("AE35:AE130"),
Type:=xlFillDefault
'Werte für Trendlinie aus ermit-
telten Laue und P
        Range("AG1").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Trend in Porod region"
        Range("AG2").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q4"
        Range("AG4").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 = "q4"
        Range("N5:N329").Select
        Selection.Copy
        Range("AG5").Select
        Selection.PasteSpecial Pas-
te:=xlPasteValuesAndNumberFormats,
Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False,
Transpose:=False
        Range("AH5").Select
        ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=R12C1+R15C1*RC[-1]"
        Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("AH5:AH329"),
Type:=xlFillDefault
'P und Laue in erste Spalte
        Range("A11").Select

```

```

ActiveCell.FormulaR1C1 = "Intercept=P"
Range("A12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=MAX(R35C[28]:R130C[28])"
Range("A14").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "slope=ILaue"
Range("A15").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=MAX(R35C[30]:R130C[30])"
'weitere Zwischenergebnisse aus
Kratky sowie Endergebnis T-
Parameter
Range("A17").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "delta q"
Range("A18").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "(R329C[1]-R[-13]C[1])/(R[-14]C[1]-1)"
Range("A20").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Sum of ((Ii*qi^2)+(Ii+1*qi+1^2))/2 until qPorodmin (Kratky)"
Range("A20").AddComment
Range("a20").Comment.Visible = False
Range("a20").Comment.Text
Text:="sum of length of trapezoids"
Range("A21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=SUM(R[-16]C[18]:R[383]C[18])"
Range("A24").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "I-0"
Range("A25").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-20]C[16]*R[-20]C[17]/2"
Range("A27").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "I-1"
Range("A28").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-10]C*R[-7]C"
Range("A30").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "I-2"
Range("A31").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-19]C/MAX(R[-26]C[4]:R329C[4])"
Range("A33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "T-Parameter"
Range("A34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=4*(R[-9]C+R[-6]C+R[-3]C)/PI()/R[-22]C"
'T und name_counter in Collect-Datei kopieren
Workbooks(name_tooth & "_all_T.xls").Activate
Sheets("collection").Select
'...und füge Counter (Messpunkt) ein
Cells(cle, 1).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = counter_name
'Auslesen des Rho
T = Workbooks(file_name & counter_name & ".chi_rad").Sheets("data").Range("A34").Value
'und einfügen in erste leere Zelle in Spalte B
Workbooks(name_tooth & "_all_T.xls").Activate
Sheets("collection").Select
Cells(cle, 2).Activate

ActiveCell.FormulaR1C1 = T
Workbooks(name_tooth & "_all_T.xls").Save
'Speichern und schließen der Datei
Workbooks(file_name & counter_name & ".chi_rad").Activate
'ActiveWorkbook.SaveAs FileFormat:=xlNormal
ActiveWorkbook.SaveAs FileFormat:=xlNormal, Password="", WriteResPassword="", _ReadOnlyRecommended:=False, CreateBackup:=False
Workbooks(name_tooth & "_00" & counter_name & "_T-Parameter.xls").Close
cle = cle + 1
Next counter_name
End Sub

```

Excel-Makro zur Berechnung des ρ -Parameters

```

Public name_tooth As String
Public file_name As String
Public file_counter_start As Integer
Public file_counter_end As Integer
Public name_EB As String
Public counter_loop_nineth As Integer
Public counter_loop_each As Integer
Public counter_name As Integer
Public x As Integer
Public y As Integer
Public cl_e As Integer
Public cl_2 As Integer
Public cl_10 As Integer
Public ordner1 As String
Public rho As String
Public orient1 As String
Public delta_chi As String
Public delta_amplitude_min As String
Public delta_FWHM As String
Public clg As Integer
Sub Schleife_neunmal_Messreihe_Smooth40()
'Eingabe des Dateibereiches (Zähler)
'Festlegen, welcher Zahn untersucht wurde
name_tooth = InputBox("Name of the discovered tooth (note the syntax: mX_Y)")
'Eingabe, wie die Datei heißt, manchmal von Namen des Zahn verschieden
file_name = InputBox("How are the Chi-files called, only the first part? (note the syntax: mX_Y)")
file_counter_start = InputBox("start counter for Chi-Files")
file_counter_end = InputBox("end counter for Chi-Files")
'Eingabe des Zählers der EB-Datei (es wird vorausgesetzt, dass bei den anderen Mess-Dateien ist
name_EB = InputBox("Name of the EB-File (note the syntax: X)")
counter_loop_nineth = 2
counter_loop_each = 2
'Damit der ständige Wechsel nicht gesehen wird
Application.ScreenUpdating = False

'Bildung eines neuen Arbeitsblattes, in das die Auswahlkriterien (Differenzen der Minima in Winkel und Amplitude)
Set NewBook = Workbooks.Add
With NewBook
.SaveAs File-
name:="C:\Documents and Settings\Maerten\My Documents\BESSY_250708\MARccd_azimuthal_radial\" & name_tooth & "\" & name_tooth & "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.xls"
End With

'Umbenennen des Datenblattes
Sheets(1).Select
Sheets(1).Name = "collection"
Range("A1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "File_counter"
Range("B1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "X-Center"
Range("C1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Y-Center"
Range("D1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Rho"
Range("E1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Orientation"
Range("F1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "delta_chi"
Range("G1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Difference to 180 degree"
Range("H1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Delta intensity minima"
Range("I1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Delta estimated FWHM"
Range("J1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "best rank"
Range("K1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "best X"
Range("L1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "best Y"
Columns("A:L").Select
Selection.ColumnWidth = 13.14
Columns("D:H").Select
Selection.NumberFormat = "0.0000"
Columns("E:G").Select
Selection.NumberFormat = "0.0"
Columns("I:I").Select
Selection.NumberFormat = "0.0"
Range("A1:L1").Select
Selection.AutoFilter
Workbooks(name_tooth & "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.xls").Close SaveChanges:=True
'counter_name = InputBox("Zähler der zu analysierenden Datei")
For counter_name = file_counter_start To file_counter_end
Select Case counter_name
Case 12 To 26: counter_name = 27
Case 76 To 92: counter_name = 93
Case 146 To 158: counter_name = 159
Case 213 To 224: counter_name = 225
Case 280 To 290: counter_name = 291
Case 346 To 355: counter_name = 356
Case 413 To 422: counter_name = 423
Case 481 To 489: counter_name = 490
Case 2574, 2639, 2640: counter_name = counter_name + 1
Case 2705, 2706: counter_name = 2707
Case 2770 To 2772: counter_name = counter_name + 1
End Select
clg = 1
'Bildung eines weiteren neuen Arbeitsblattes, in das die geglätteten Kurven zur Gegenüberstellung kopiert werden sollen
Set NewBook = Workbooks.Add
With NewBook
.SaveAs File-
name:="C:\Documents and Settings\Maerten\My Documents\BESSY_250708\MARccd_azimuthal_radial\" & name_tooth & "\" & name_tooth & "_00" & counter_name & "_allGraphs_SM40.xls"
End With
'Umbenennen des Datenblattes
Sheets(1).Select
Sheets(1).Name = "collection"
Workbooks(name_tooth & "_00" & counter_name & "_allGraphs_SM40.xls").Close SaveChanges:=True
'Festlegen, welche BC-Koordinaten genutzt wurden
For x = 1506 To 1508
For y = 1516 To 1518
'Festlegen, welche Datei in welchem Ordner hier berechnet werden soll
ordner1 = "C:\Documents and Settings\Maerten\My Documents\BESSY_250708\MARccd_azimuthal_radial\" & name_tooth & "\azimuthal"
'Öffnen der jeweiligen Datei
Workbooks.OpenText Filena-
me:=ordner1 & "\" & x & "_" & y & "\" & file_name & x & "_" & y & "_" & counter_name & ".chi_az" _
, Origin:=xlMSDOS,
StartRow:=1, DataTy-
pe:=xlDelimited, TextQualifier:= _
xlDoubleQuote, ConsecutiveDelim-
iter:=True, Tab:=True,
Semicolon:=False, _
Comma:=False, Space:=True,
Other:=False, Field-
Info:=Array(Array(1, 1), _
Array(2, 1), Array(3, 1)),
DecimalSeparator:=",", Thou-
sandsSeparator:=",", _
TrailingMinusNumbers:=True
'C:\Documents and Set-
tings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimuthal_radial\m1_3\azimuthal\EB\m1_3_p1_1512_1521_350.chi_az

'Importieren des EB
Range("E1").Select
With Active-
Sheet.QueryTables.Add(Connection:=
"TEXT;C:\Documents and Set-
tings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimuthal_radial\" & name_tooth &

```

Anhang – Excel-Makros

```

"\azimuthal\" & "EB\" & name_EB &
x & "_" & y & "_chi_az" _
, Destination:=Range("E1")
.Name = name_EB & ".chi_az"
.FieldNames = True
.RowNumbers = False
.FillAdjacentFormulas = False
.PreserveFormatting = True
.RefreshOnFileOpen = False
.RefreshStyle = xlInsertDelete-
Cells
.SavePassword = False
.SaveData = True
.AdjustColumnWidth = True
.RefreshPeriod = 0
.TextFilePromptOnRefresh = False
.TextFilePlatform = 850
.TextFileStartRow = 1
.TextFileParseType = xlDelimited
.TextFileTextQualifier = xlTex-
tQualifierDoubleQuote
.TextFileConsecutiveDelimiter =
True
.TextFileTabDelimiter = False
.TextFileSemicolonDelimiter =
False
.TextFileCommaDelimiter = False
.TextFileSpaceDelimiter = True
.TextFileColumnDataTypes = Ar-
ray(1, 1, 1)
.TextFileTrailingMinusNumbers =
True
.Refresh BackgroundQuery:=False
End With
'Umbenennen des Datenblattes
Sheets(1).Select
Sheets(1).Name = "data"
'Rho-Parameter in erster Reihe

Range("A12").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Area_peaks"
Range("A13").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=R[353]C[19]"
Range("A16").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Area_random"
Range("A17").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=R[349]C[22]"
Range("A20").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Rho-
Parameter"
Range("A21").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"A(Peak)/A(total)"
Range("A22").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-
9]C/(R[-9]C+R[-5]C)"
Range("A24").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Ori-
entation in real lattice"
Range("A25").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(ABS(180-(R5C33-
R6C33))<10,R5C33,IF(ABS(180-
(R6C33-R7C33))<10,R6C33,R5C33))"
Range("A26").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(ABS(180-(R5C33-
R6C33))<10,R6C33,IF(ABS(180-
(R6C33-R7C33))<10,R7C33,R6C33))"
Range("A30").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Dif-
ference between angle of
orientation"

Range("A31").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=TRUNC(IF(ABS(180-(R5C33-
R6C33))<10,ABS(R5C33-
R6C33),IF(ABS(180-(R6C33-
R7C33))<10,ABS(R6C33-
R7C33),ABS(R5C33-R6C33)),2)"
Range("A33").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Dif-
ference between amplitude of the
minima"
Range("A34").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=TRUNC(IF(ABS(180-(R5C33-
R6C33))<10,ABS(R5C34-
R6C34),IF(ABS(180-(R6C33-
R7C33))<10,ABS(R6C34-
R7C34),ABS(R[-29]C34-R6C34))),2)"
Range("A36").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Dif-
ference between FWHM"
Range("A37").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "=R[-
32]C[44]"
'Transmissionswert eingeben durch
Suche in Transmissionsdatei
Range("A39").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"Transmission"
Workbooks.Open "C:\Documents
and Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\Transmission\Tr
ans_" & name_tooth & ".xls"
Cells.Find(counter_name,
LookIn:=xlValues, LookAt:= _
xlPart, SearchOr-
der:=xlByColumns,
SearchDirection:=xlNext, Match-
Case:= _
False, SearchFor-
mat:=False).Activate
'Aktive Zelle keine Reihe
und eine Spalte nach rechts ver-
schieben: bedeutet nur die
Aktivierung wird verschoben
ActiveCell.Offset(0, 1).Activate
ActiveCell.Copy
Workbooks(file_name & x & "_" & y
& "_" & counter_name &
".chi_az").Activate
Sheets("data").Activate
Range("A40").Select
ActiveSheet.Paste

Workbooks("Trans_" & na-
me_tooth & ".xls").Close
'Workbooks(file_name & x & "_"
& y & "_" & counter_name &
".chi_az").Activate
'Sheets("data").Activate
'Range("A42").Select
'ActiveSheet.Paste
'Workbooks("monitor_" & na-
me_tooth & ".xls").Close
Workbooks(file_name & x & "_"
& y & "_" & counter_name &
".chi_az").Activate
Sheets("data").Activate
'Range("A40").Select
'ActiveCell.FormulaR1C1 =
Application.InputBox("Input trans-
mission value ")
'Kopieren X-Werte (Gradzahlen)
für um EB und Transmission korri-
gierte Werte
Range("B5:B364").Select
Selection.Copy

Range("I5").Select
ActiveSheet.Paste
Range("I1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "cor-
rected by Transmission and EB "
'Werte mit EB und Transmission
korrigieren
Range("J5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=(1/R40C1)*RC[-7]-(RC[-3])"
Range("J5").Select
Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("J5:J364"),
Type:=xlFillDefault
'Werte nach unten kopieren,
damit für das Glätten besser dar-
auf zugegriffen werden kann
Range("J5:J364").Select
Selection.Copy
Range("I365").Select
Selection.PasteSpecial Pas-
te:=xlPasteValuesAndNumberFormats,
Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False,
Transpose:=False
'Kopieren X-Werte (Gradzahlen)
für Glättung
Range("B5:B364").Select
Selection.Copy

Range("L5").Select
ActiveSheet.Paste
Range("L1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"smoothed value by averaging"
'für's Glätten die korrigier-
ten Werte (einschließlich Winkel)
nach unten kopieren, um Glätten
einfacher formulieren zu können
Range("I5:J364").Select
Selection.Copy
Range("I365").Select
Selection.PasteSpecial Pas-
te:=xlPasteValuesAndNumberFormats,
Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False,
Transpose:=False

'Glätten durch gleitenden
Durchschnitt -20,+20 Werte voll-
ständig
'Aktivieren wenn kein Beamstop
Range("M5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=AVERAGE(R[340]C[-3]:R[380]C[-
3])"
Range("M5").Select
Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("M5:M185"),
Type:=xlFillDefault
Range("M5:M185").Select
Range("M186").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=AVERAGE(R[-20]C[-3]:R[20]C[-3])"
Range("M186").Select
Selection.AutoFill Destina-
tion:=Range("M186:M364"),
Type:=xlFillDefault
'Finde Minima-Werte
Range("O1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Find
Minima"
Range("Q1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Av-
erage of Minima"

```



```

2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
    Ran-
ge("A07").Select
    Active-
Cell.FormulaR1C1 = _
        "=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-2]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A08").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-2]C<>0,R[-3]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Case Is >= 10
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben verschieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A07").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-2]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Case Is >= 8
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben verschieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
    Ran-
ge("A05").Select
    Active-
Cell.FormulaR1C1 = _
        "=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
    Ran-
ge("A06").Select
    Active-
Cell.FormulaR1C1 = _
        "=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"

```

```

2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Case Is < 8
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
End Select
If
    Application.WorksheetFunction.CountBlank(Range("A05:A0364")) > 356 Then
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0),ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)+1,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)-1,ROUND(RC[-26],1),0)"
Selection.AutoFill Destination:=Range("A05:A0364"), Type:=xlFillDefault
Range("A05:A0364").Select
Selection.Copy
Range("A05").Select
Selection.PasteSpecial Paste:=xlPasteValuesAndNumberFormats, Operation:=_ xlNone, SkipBlanks:=False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.Sort Key1:=Range("A05"), Order1:=xlDescending, Header:=xlGuess, OrderCustom:=1, MatchCase:=False, Orientation:=xlTopToBottom, DataOptions1:=xlSortNormal
Range("A01").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "x-Value for estimated FWHM"
LetzteZeile = ActiveSheet.Cells(Rows.Count, 40).End(xlUp).Row
Do While LetzteZeile >= 7
If Cells(LetzteZeile, 40).Value > 0 Then
Range("A0" & LetzteZeile).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(RC[-1]+R5C40=360,RC[-1]+R5C40=361,RC[-1]+R5C40=362),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
Exit Do
Else
LetzteZeile = LetzteZeile - 1
End If
Loop
Select Case LetzteZeile
Case Is >= 12
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben verschieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _

```

```

    "=IF(OR(R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[3]C<>0,R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
    Ran-
ge("A05").Select
    Active-
Cell.FormulaR1C1 = _
        "=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A07").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-2]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Case Is >= 10
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben verschieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(OR(R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1])) ,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
    "=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])) ,ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Case Is >= 8
    Active-
Cell.Offset(-1, 0).Activate 'die Aktivierung nach oben verschieben

```

```

Active-
Cell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-1]))),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))"
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Case Is < 8
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Case Is < 8
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
End Select
End If
Application.WorksheetFunction.CountBlank(
Range("A05:A0364")) > 356 Then
Range("A15").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0),ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)+1,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)-1,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)+2,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)-2),ROUND(RC[-26],1),0)"
Selection.AutoFill Destination:=Range("A15:A1364"),
Type:=xlFillDefault
Range("A15:A1364").Select
Selection.Copy
Range("A15").Select
Selection.PasteSpecial
Paste:=xlPasteValuesAndNumberFormats, Operation:=_
xlNone, SkipBlanks:=False, Transpose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.Sort Key1:=Range("A15"),
Order1:=xlDescending,
Header:=xlGuess, _
OrderCustom:=1, MatchCase:=False,
Orientation:=xlTopToBottom, _
DataOption1:=xlSortNormal
Range("A1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "x-Value
for estimated FWHM"
LetzteZeile = Active-
Sheet.Cells(Rows.Count,
40).End(xlUp).Row

Do While LetzteZeile >= 7
If Cells(LetzteZeile, 40).Value >
0 Then
Range("A0" & LetzteZeile).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(RC[-1]+R5C40=360,RC[-1]+R5C40=361,RC[-1]+R5C40=362),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))"
Exit Do
Else
LetzteZeile = LetzteZeile - 1
End If
Loop
Select Case LetzteZeile
Case Is >= 12
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben ver-
schieben
Active-
tiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[3]C<>0,R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1]))"
Range("A05").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Range("A06").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0),ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)+1,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)-1,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)+2,ROUND(RC[-25],0)=ROUND(R5C37,0)-2),ROUND(RC[-26],1),0)"
Selection.AutoFill Destination:=Range("A15:A1364"),
Type:=xlFillDefault
Range("A15:A1364").Select
Selection.Copy
Range("A15").Select

```

Anhang – Excel-Makros

```
Selection.PasteSpecial
Paste:=xlPasteValuesAndNumberForma
ts, Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False, Trans-
pose:=False
Application.CutCopyMode = False
Selection.Sort Key1:=Range("AN5"),
Order1:=xlDescending,
Header:=xlGuess, _
OrderCustom:=1, MatchCase:=False,
Orientation:=xlTopToBottom, _
DataOption1:=xlSortNormal
Range("AN1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "x-Value
for estimated FWHM"
LetzteZeile = Active-
Sheet.Cells(Rows.Count,
40).End(xlUp).Row
Do While LetzteZeile >= 7
If Cells(LetzteZeile, 40).Value >
0 Then
Range("AO" & LetzteZeile).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(RC[-1]+R5C40=360,RC[-
1]+R5C40=361,RC[-
1]+R5C40=362),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-
1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-
2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-
1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
Exit Do
Else
LetzteZeile = LetzteZeile - 1
End If
Loop
Select Case LetzteZeile
Case Is >= 12
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben ver-
schieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-
1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-
2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-
1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC
[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-
2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-
1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[3]C<>0,R[2]C<>0,R[1]C<>0
),0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-
1]=R[-2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-
2]C[-1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-
1])))"
Range("AO5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-
1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Range("AO6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-
1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-
2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("AO7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-
2]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-
1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-
2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("AO8").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
```

```
"=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-2]C<>0,R[-
3]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-
1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-
2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Case Is >= 10
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
'die Aktivierung nach oben ver-
schieben
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C<>0,0,IF(RC[-1]=R[-1]C[-
1]-1,IF(RC[-1]=R[-2]C[-1]-
2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-
1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
ActiveCell.Offset(-1, 0).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[2]C<>0,R[1]C<>0),0,IF(RC
[-1]=R[-1]C[-1]-1,IF(RC[-1]=R[-
2]C[-1]-2,0,ABS(RC[-1]-R[-2]C[-
1])),ABS(RC[-1]-R[-1]C[-1])))"
Range("AO5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-1,IF(R[2]C[-
1]=RC[-1]-2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1]))"
Range("AO6").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(R[-1]C<>0,0,IF(R[1]C[-1]=RC[-
1]-1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-
2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
Range("AO7").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(R[-1]C<>0,R[-
2]C<>0),0,IF(R[1]C[-1]=RC[-1]-
1,IF(R[2]C[-1]=RC[-1]-
2,0,ABS(R[2]C[-1]-RC[-
1])),ABS(R[1]C[-1]-RC[-1])))"
End Select
End If
```

```
Range("AO5:A0364").Select
Selection.Copy
Range("AQ5").Select
Selection.PasteSpecial Pas-
te:=xlPasteValuesAndNumberFormats,
Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False, Trans-
pose:=False
Application.CutCopyMode =
False
Selection.Sort Key1:=Range("AQ5"),
Order1:=xlDescending,
Header:=xlGuess, _
OrderCustom:=1, Match-
Case:=False,
Orientation:=xlTopToBottom, _
DataOption1:=xlSortNormal
Range("AS1").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = "Differ-
ence of the estimated FWHM"
Range("AS5").Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=ABS(RC[-2]-R[1]C[-2])"
'Rho, Orientierung und Differenzen
in Datei kopieren
Workbooks.Open "C:\Documents
and Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimutha
l_radial\" & name_tooth & "\" &
name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls"
Sheets("collection").Select
cle = counter_loop_each
cl2 = counter_loop_nineth
cl10 = counter_loop_nineth + 8
'...und füge Counter (Messpunkt)
ein
Cells(cle, 1).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 =
counter_name
'...und füge X-Wert des ange-
wandten BC ein
Cells(cle, 2).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = x
'...und füge Y-Wert des ange-
wandten BC ein
Cells(cle, 3).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = y
'Auslesen des Rho
rho = Workbooks(file_name & x &
"_" & y & "_" & counter_name &
".chi_az").Sheets("data").Range("A
22").Value
'und einfügen in erste leere Zelle
in Spalte D
Workbooks(name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
Sheets("collection").Select
Cells(cle, 4).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = rho
'Auslesen der Orientierung
orient1 = Workbooks(file_name & x
& "_" & y & "_" & counter_name &
".chi_az").Sheets("data").Range("A
25").Value
'und einfügen in erste leere Zelle
in Spalte E
Workbooks(name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
Sheets("collection").Select
Cells(cle, 5).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = orient1
```

```
'Auslesen der Differenzen der
Minima (Auswahlkriterium für
BC) (Winkeldifferenz)
    delta_chi = Work-
books(file_name & x & "_" & y &
 "_" & counter_name &
 ".chi_az").Sheets("data").Range("A
31").Value
'und einfügen in entsprechende
Reihe der Spalte F
Workbooks(name_tooth &
 "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
Sheets("collection").Select

Cells(cle, 6).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = delta_chi
Cells(cle, 7).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=ABS(RC[-1]-180)"
'Auslesen der Differenzen der
Minima (Auswahlkriterium für BC)
(Amplitudendifferenz)
    delta_amplitude_min = Work-
books(file_name & x & "_" & y &
 "_" & counter_name &
 ".chi_az").Sheets("data").Range("A
34").Value

'und einfügen in erste leere
Zelle in Spalte H
Workbooks(name_tooth &
 "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
Sheets("collection").Select

Cells(cle, 8).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 = del-
ta_amplitude_min

'Auslesen der Differenzen der
FWHM (Auswahlkriterium für BC)
    delta_FWHM = Work-
books(file_name & x & "_" & y &
 "_" & counter_name &
 ".chi_az").Sheets("data").Range("A
37").Value
'und einfügen in erste leere Zelle
in Spalte I
Workbooks(name_tooth &
 "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
Sheets("collection").Select
Cells(cle, 9).Activate
ActiveCell.FormulaR1C1 =
delta_FWHM

Cells(cle, 10).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = _
"=IF(OR(RC[-3]>20,RC[-
1]>40),1000,RANK(RC[-3],R" & c12 &
"C7:R" & c110 &
"C7,1)+(2*(RANK(RC[-2],R" & c12 &
"C8:R" & c110 & "C8,1)))+RANK(RC[-
1],R" & c12 & "C9:R" & c110 &
"C9,1))"
Cells(cle, 11).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(AND(RC[-1]=MIN(R" & c12 &
"C10:R" & c110 & "C10),COUNTIF(R"
& c12 & "C10:R" & c110 &
"C10,MIN(R" & c12 & "C10:R" & c110
& "C10)=1),RC[-9],IF((AND(RC[-
1]=MIN(R" & c12 & "C10:R" & c110 &
"C10),RC[-3]=MIN(R" & c12 & "C8:R"
& c110 & "C8))),RC[-9],""))"
Cells(cle, 12).Select
```

```
ActiveCell.FormulaR1C1 =
"=IF(AND(RC[-2]=MIN(R" & c12 &
"C10:R" & c110 & "C10),COUNTIF(R"
& c12 & "C10:R" & c110 &
"C10,MIN(R" & c12 & "C10:R" & c110
& "C10)=1),RC[-9],IF((AND(RC[-
2]=MIN(R" & c12 & "C10:R" & c110 &
"C10),RC[-4]=MIN(R" & c12 & "C8:R"
& c110 & "C8))),RC[-9],""))"
Workbooks(name_tooth &
 "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Close SaveChanges:=True
'Spalten in "Graph-Datei" kopieren
Workbooks.Open "C:\Documents
and Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimutha
l_radial\" & name_tooth & "\" &
name_tooth & "_00" & counter_name
& "_allGraphs_SM40.xls"
Workbooks(file_name & x & "_" & y
& "_" & counter_name &
 ".chi_az").Activate
Sheets("data").Select
Range("L5:M364").Copy
Workbooks(name_tooth & "_00" &
counter_name &
 "_allGraphs_SM40.xls").Sheets("col-
lection").Activate
Cells(2, clg).Select
Selection.PasteSpecial Pas-
te:=xlPasteValuesAndNumberFormats,
Operation:= _
xlNone, SkipBlanks:=False,
Transpose:=False
'Finden Zelle für Namen (zuge-
höriger BC)
Cells(1, clg + 1).Select
ActiveCell.FormulaR1C1 = x & "_" &
y
'Zwischenablage leeren
'Clipboard.Clear 'Zwischenablage
leeren
Application.CutCopyMode = False
Workbooks(name_tooth & "_00" &
counter_name &
 "_allGraphs_SM40.xls").Close Save-
Changes:=True

Sheets("Graph_data_corrected_smooth
hed").Activate
'Speichern und schließen der
Datei

ActiveWorkbook.SaveAs File-
name:="C:\Documents and
Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimutha
l_radial\" & name_tooth &
"\azimuthal\" & file_name & x &
 "_" & y & "_00" & counter_name &
 "_SM40.xls"

ActiveWindow.Close

counter_loop_each = coun-
ter_loop_each + 1
clg = clg + 2
Next y
Next x
'hier if cells(cl2,10) und
cells(cl2,11) = "" oder 0 then
smooth 60
'soll heißen, wenn für diesen
Datenpunkt kein eindeutiger BC
gefunden wurde, dann soll stärker
geglättet werden (+20 und -20)
oder wenn die Abweichung zwischen
```

```
nun und vorher gefundenen BC zu
groß, dann soll auch stärker ge-
glättet werden und alle Daten in
die entsprechende Reihe der
"allBC_SM40_60-Datei" eingefügt
werden
Workbooks.Open "C:\Documents and
Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimutha
l_radial\" & name_tooth & "\" &
name_tooth &
 "_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls"
Sheets("collection").Select
If Applicati-
on.WorksheetFunction.Min(Range("G"
& c12 & ":G" & c12 + 8)) > 10 Then
'wenn Differenz des Abstandes der
Minima größer als 190 odr kleiner
als 170
Application.Run
"loop_rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf Applicati-
on.WorksheetFunction.Min(Range("I"
& c12 & ":I" & c12 + 8)) > 20 Then
'wenn Differenz der Weite der
Amplitude zu groß
Application.Run
"loop_rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf Applicati-
on.WorksheetFunction.CountIf(Range
("J" & c12 & ":J" & c12 + 8),
1000) > 5 Then 'wenn Differenz der
Amplituden der Minima zu groß
Application.Run
"loop_rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf Applicati-
on.WorksheetFunction.CountBlank(Ra-
nge("K" & c12 & ":K" & c12 + 8)) >
8 Then 'wenn kein BC gefunden
wurde
Application.Run
"loop_rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf Applicati-
on.WorksheetFunction.Max(Range("K"
& c12 & ":K" & c12 + 8)) > 0 Then
'wenn Unterschiede zum vorherigen
BC zu groß
If c12 > 2 Then
If
Abs(Application.WorksheetFunction.
Max(Range("K" & c12 & ":K" & c12 +
8))) - Applica-
tion.WorksheetFunction.Max(Range("
K" & c12 - 9 & ":K" & c12 - 1))) >
1 Then
Application.Run
"loop_rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf
Abs(Application.WorksheetFunction.
Max(Range("K" & c12 & ":K" & c12 +
8))) - Applica-
tion.WorksheetFunction.Max(Range("
K" & c12 - 9 & ":K" & c12 - 1))) <
1 Then
End If
End If
ElseIf Applica-
tion.WorksheetFunction.Max(Range("
L" & c12 & ":L" & c12 + 8)) > 0
Then
If c12 > 2 Then
```

```
If
Abs(Application.WorksheetFunction.
Max(Range("L" & c12 & ":L" & c12 +
8)) - Application.
WorksheetFunction.Max(Range("
L" & c12 - 9 & ":L" & c12 - 1))) >
1 Then
Application.Run
"loop_Rho_orient.xls!Untermakro_Sc
hleife_neunmal_Messreihe_Smooth60"
ElseIf
Abs(Application.WorksheetFunction.
Max(Range("L" & c12 & ":L" & c12 +
8)) - Application.
WorksheetFunction.Max(Range("
L" & c12 - 9 & ":L" & c12 - 1))) <
1 Then
End If
End If
End If
'Workbooks(name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Close SaveChanges = True
counter_loop_nineth = coun-
ter_loop_nineth + 9
Next counter_name
Workbooks.Open "C:\Documents and
Settings\Maerten\My Docu-
ments\BESSY_250708\MARccd_azimutha
l_radial\" & name_tooth & "\" &
name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls"
Sheets("collection").Activate
Windows(name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Activate
ActiveWindow.SplitRow = 1
ActiveWindow.Panes(1).Activate
Range("A1:L1").Select
Workbooks(name_tooth &
"_allRho_allOrient_allBC_SM40_60.x
ls").Close SaveChanges = True
Set NewBook = Workbooks.Add
With NewBook
.SaveAs File-
name:="U:\BESSY_250708\" &
name_tooth & "_" & fi-
le_counter_start & "_" &
file_counter_end & ".xls"
End With
Workbooks(name_tooth & "_" &
file_counter_start & "_" & fi-
le_counter_end & ".xls").Close
End Sub
```

Anhang B – Schulungen und Veröffentlichungen

Schulungsteilnahmen

- Minerva School and Student Symposium, 29. Mai bis 2. Juni 2007, Berlin
- 1st School and workshop on X-ray micro and nanopores: instruments, methodologies and applications, 11. bis 17. Juni 2007, Erice, Italien
- BioAmorPhys – the Max-Planck summer school on Amorphous Solids in Physics and Biology, 1. bis 3. Juni, 2009, Neuhardenberg

Präsentationen (Poster) und Preise

- 14th International Symposium on Dental Morphology, 27. bis 30. August, 2008, Greifswald
X-ray scattering findings in human tooth dentin
- Materials science and Engineering, 1. bis 4. September 2008, Nürnberg
Human tooth dentin mineral structural characterization by small angle X-ray scattering
- Gordon Research Conference, Biomineralization, 10. bis 15. August 2008, New London, Koautor
Collagen Fibril Orientation Imaging by Polarized Raman Spectroscopy
- BioAmorPhys – the Max-Planck summer school on Amorphous Solids in Physics and Biology, 1. bis 3. Juni, 2009, Neuhardenberg
Mineral characteristics of human crown dentin
- 44th meeting of the IADR-Continental European Division (CED), 9. bis 12. September 2009, München
Structural characterization of mineral in human dentine
- XIV International Conference on Small-Angle Scattering, 13. bis 18. September, 2009, Oxford, UK
SAXS studies of human tooth dentine: analysis of a spatially inhomogeneous and varying bio-material
➤ *Prize for Best Poster in the category Application in Life sciences*

Publikationen

- Märten A, et al., On the mineral in collagen of human crown dentine, *Biomaterials* (2010), doi:10.1016/j.biomaterials.2010.03.030

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet habe. Vorveröffentlichungen von Teilen der Arbeit sind gemäß §5 Abs. 1.6 der Promotionsordnung im Anhang aufgeführt. Weiterhin versichere ich, weder anderweitig die Promotionsabsicht erklärt noch ein Promotionseröffnungsverfahren eröffnet zu haben. Ebenso erkläre ich, dass ich die Dissertation oder Teile davon noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Weiner, H. D. Wagner. The material bone: Structure mechanical function relations. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 271-298.
- [2] P. Fratzl. Ed. *Collagen: Structure and mechanics*, Springer, New York **2008**.
- [3] O. Paris, C. H. Li, S. Siegel, G. Weseloh, F. Emmerling, H. Riesemeier, A. Erko, P. Fratzl. A new experimental station for simultaneous x-ray microbeam scanning for small- and wide-angle scattering and fluorescence at bessy ii. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, S466-S470.
- [4] A. Nanci, A. R. Ten Cate. Eds., *Ten cate's oral histology : Development, structure, and function*, Mosby, St. Louis, Mo **2003**.
- [5] P. Zaslansky. in *Collagen: Structure and mechanics*, (Ed: P. Fratzl), Springer, New York **2008**, 421-446.
- [6] S. J. Jones, A. Boyde. in *Dentin and dentinogenesis*, Vol. 1 (Ed: A. Linde), CRC Press, Boca Raton, Fla. **1984**, 81-134.
- [7] R. Garberoglio, M. Brannstrom. Scanning electron-microscopic investigation of human dentinal tubules. *Arch. Oral. Biol.* **1976**, *21*, 355-362.
- [8] G. W. Marshall, Jr. Dentin: Microstructure and characterization. *Quintessence Int.* **1993**, *24*, 606-617.
- [9] D. H. Pashley, R. M. Carvalho. Dentine permeability and dentine adhesion. *J. Dent.* **1997**, *25*, 355-372.
- [10] E. Johansen, H. F. Parks. Electron-microscopic observations on soft carious human dentin. *J. Dent. Res.* **1961**, *40*, 235-&.
- [11] D. J. S. Hulmes, T. J. Wess, D. J. Prockop, P. Fratzl. Radial packing, order, and disorder in collagen fibrils. *Biophys. J.* **1995**, *68*, 1661-1670.
- [12] I. Jäger, P. Fratzl. Mineralized collagen fibrils: A mechanical model with a staggered arrangement of mineral particles. *Biophys. J.* **2000**, *79*, 1737-1746.
- [13] E. Beniash, W. Traub, A. Veis, S. Weiner. A transmission electron microscope study using vitrified ice sections of predentin: Structural changes in the dentin collagenous matrix prior to mineralization. *J. Struct. Biol.* **2000**, *132*, 212-225.
- [14] J. C. Elliott. *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Vol. 18, Elsevier, Amsterdam, New York **1994**.
- [15] J. C. Elliott. in *Reviews in mineralogy and geochemistry, phosphates : Geochemical, geobiological, and materials importance*, Vol. 48 (Eds: M. J. Kohn, J. F. Rakovan, J. M. Hughes), Mineralogical Society of America, Washington, D.C. **2002**, 427-453.
- [16] R. Z. Legeros. Apatites in biological-systems. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **1981**, *4*, 1-45.
- [17] E. Johansen, H. F. Parks. Electron microscopic observations on the 3-dimensional morphology of apatite crystallites of human dentine and bone. *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **1960**, *7*, 743-&.
- [18] W. J. Landis, M. J. Song, A. Leith, L. Mcewen, B. F. Mcewen. Mineral and organic matrix interaction in normally calcifying tendon visualized in 3 dimensions by high-voltage electron-microscopic tomography and graphic image-reconstruction. *J. Struct. Biol.* **1993**, *110*, 39-54.
- [19] N. E. Waters. in *The mechanical properties of biological materials*, (Eds: J. F. V. Vincent, J. D. Currey), Cambridge University Press, Cambridge **1980**, 99-136.

- [20] R. Z. Wang, S. Weiner. Human root dentin: Structural anisotropy and vickers microhardness isotropy. *Connect. Tissue Res.* **1998**, *39*, 269-279.
- [21] J. H. Kinney, J. A. Pople, G. W. Marshall, S. J. Marshall. Collagen orientation and crystallite size in human dentin: A small angle x-ray scattering study. *Calcified Tissue Int.* **2001**, *69*, 31-37.
- [22] W. J. Schmidt. Einige bemerkungen zur arbeit von proell und diener "Über den feinebau gesunder und kranker zähne". *Cell Tissue Res.* **1934**, *20*, 798-802.
- [23] I. R. H. Kramer. The distribution of collagen fibrils in the dentine matrix. *Brit. Dent. J* **1951**, *91*, 3-7.
- [24] F. Weidenreich. Über den bau und die entwicklung des zahnbeins in der reihe der wirbeltiere (knochenstudien. Iv. Teil). *Anat. Embryol.* **1925**, *76*, 218-260.
- [25] N. W. Johnson, D. F. G. Poole. Orientation of collagen fibres in rat dentine. *Nature* **1967**, *213*, 695-&.
- [26] A. Linde. *Dentin and dentinogenesis*, CRC Press, Boca Raton, Fla. **1984**.
- [27] L. C. Bonar, S. Lees, H. A. Mook. Neutron-diffraction studies of collagen in fully mineralized bone. *J. Mol. Biol.* **1985**, *181*, 265-270.
- [28] J. Moradian-Oldak, S. Weiner, L. Addadi, W. J. Landis, W. Traub. Electron imaging and diffraction study of individual crystals of bone, mineralized tendon and synthetic carbonate apatite. *Connect. Tissue Res.* **1991**, *25*, 219-228.
- [29] W. Traub, T. Arad, S. Weiner. 3-dimensional ordered distribution of crystals in turkey tendon collagen-fibers. *Proc. Nati. Acad. Sci. USA* **1989**, *86*, 9822-9826.
- [30] A. A. Doktorov, Y. I. DenisovNikolskii, B. A. Zhilkin. Structural organization of the bone mineral. *Bull. Exp. Biol. Med.* **1996**, *122*, 1244-1248.
- [31] W. J. Schmidt, A. Keil. Carl Hanser Verlag, München **1958**, 45-127.
- [32] W. Tesch, N. Eidelman, P. Roschger, F. Goldenberg, K. Klaushofer, P. Fratzl. Graded microstructure and mechanical properties of human crown dentin. *Calcified Tissue Int.* **2001**, *69*, 147-157.
- [33] G. W. Marshall, Jr., S. J. Marshall, J. H. Kinney, M. Balooch. The dentin substrate: Structure and properties related to bonding. *J. Dent.* **1997**, *25*, 441-458.
- [34] G. W. Marshall, M. Balooch, R. R. Gallagher, S. A. Gansky, S. J. Marshall. Mechanical properties of the dentinoenamel junction: Afm studies of nano-hardness, elastic modulus, and fracture. *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *54*, 87-95.
- [35] R. Z. Wang, S. Weiner. Strain-structure relations in human teeth using moire fringes. *J. Biomech.* **1998**, *31*, 135-141.
- [36] V. Imbeni, J. J. Kruzic, G. W. Marshall, S. J. Marshall, R. O. Ritchie. The dentin-enamel junction and the fracture of human teeth. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 229-232.
- [37] S. J. Marshall, M. Balooch, S. Habelitz, G. Balooch, R. Gallagher, G. W. Marshall. The dentin-enamel junction - a natural, multilevel interface. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, *23*, 2897-2904.
- [38] S. Habelitz, S. J. Marshall, G. W. Marshall, M. Balooch. The functional width of the dentino-enamel junction determined by afm-based nanoscratching. *J. Struct. Biol.* **2001**, *135*, 294-301.

- [39] H. Fong, M. Sarikaya, S. N. White, M. L. Snead. Nano-mechanical properties profiles across dentin-enamel junction of human incisor teeth. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems* **2000**, *7*, 119-128.
- [40] C. P. Lin, W. H. Douglas, S. L. Erlandsen. Scanning electron-microscopy of type-i collagen at the dentin enamel junction of human teeth. *J. Histochem. Cytochem.* **1993**, *41*, 381-388.
- [41] K. S. Lester, A. Boyde. The question of von korff fibres in mammalian dentin. *Calcif. Tiss. Res.* **1968**, *1*, 273-287.
- [42] C. P. Lin, W. H. Douglas. Structure-property relations and crack resistance at the bovine dentin-enamel junction. *J. Dent. Res.* **1994**, *73*, 1072-1078.
- [43] P. Zaslansky, A. A. Friesem, S. Weiner. Structure and mechanical properties of the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth: Insight into tooth function. *J. Struct. Biol.* **2006**, *153*, 188-199.
- [44] D. H. Pashley. Dentin - a dynamic substrate - a review. *Scanning Microscopy* **1989**, *3*, 161-176.
- [45] S. Zabler, H. Riesemeier, P. Fratzl, P. Zaslansky. Fresnel-propagated imaging for the study of human tooth dentin by partially coherent x-ray tomography. *Optics Express* **2006**, *14*, 8584-8597.
- [46] B. A. Gotliv, J. S. Robach, A. Veis. The composition and structure of bovine peritubular dentin: Mapping by time of flight secondary ion mass spectroscopy. *J. Struct. Biol.* **2006**, *156*, 320-333.
- [47] B. A. Gotliv, A. Veis. Peritubular dentin, a vertebrate apatitic mineralized tissue without collagen: Role of a phospholipid-proteolipid complex. *Calcified Tissue Int.* **2007**, *81*, 191-205.
- [48] L. Schroeder, R. M. Frank. High-resolution transmission electron-microscopy of adult human peritubular dentin. *Cell Tissue Res.* **1985**, *242*, 449-451.
- [49] S. R. Cohen, N. Apter, S. Jesse, S. Kalinin, D. Barlam, I. Peretz, D. Ziskind, H. D. Wagner. Afm investigation of mechanical properties of dentin. *Israel Journal of Chemistry* **2008**, *48*, 65-72.
- [50] J. H. Kinney, M. Balooch, G. M. Marshall, S. J. Marshall. A micromechanics model of the elastic properties of human dentine. *Arch. Oral. Biol.* **1999**, *44*, 813-822.
- [51] J. H. Kinney, S. J. Marshall, G. W. Marshall. The mechanical properties of human dentin: A critical review and re-evaluation of the dental literature. *Crit Rev Oral Biol Med* **2003**, *14*, 13-29.
- [52] P. Fratzl, K. Mitsos, I. Zizak. Fibrillar structure and mechanical properties of collagen. *J. Struct. Biol.* **1997**, *122*, 119-122.
- [53] K. Mitsos, G. Rapp, P. Fratzl. A new molecular model for collagen elasticity based on synchrotron x-ray scattering evidence. *Biophys. J.* **1997**, *72*, 1376-1381.
- [54] J. D. Currey, K. Brear, P. Zioupos. Dependence of mechanical-properties on fiber angle in narwhal tusk, a highly oriented biological composite. *J. Biomech.* **1994**, *27*, 885-&.
- [55] R. K. Nalla, J. H. Kinney, R. O. Ritchie. Effect of orientation on the in vitro fracture toughness of dentin: The role of toughening mechanisms. *Biomaterials* **2003**, *24*, 3955-3968.
- [56] R. Z. Wang. Anisotropic fracture in bovine root and coronal dentin. *Dental Materials* **2005**, *21*, 429-436.

- [57] R. K. Nalla, V. Imbeni, J. H. Kinney, M. Staninec, S. J. Marshall, R. O. Ritchie. In vitro fatigue behavior of human dentin with implications for life prediction. *J. Biomed. Mater. Res.* **2003**, 66A, 10-20.
- [58] J. Yan, B. Taskonak, J. J. Mecholsky. Fractography and fracture toughness of human dentin. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2009**, 2, 478-484.
- [59] R. Puxkandl, I. Zizak, O. Paris, J. Keckes, W. Tesch, S. Bernstorff, P. Purslow, P. Fratzl. Viscoelastic properties of collagen: Synchrotron radiation investigations and structural model. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B-Biological Sciences* **2002**, 357, 191-197.
- [60] H. S. Gupta, J. Seto, W. Wagermaier, P. Zaslansky, P. Boesecke, P. Fratzl. Cooperative deformation of mineral and collagen in bone at the nanoscale. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 17741-17746.
- [61] Y. Kuboki, K. Ohgushi, T. Fusayama. Collagen biochemistry of 2 layers of carious dentin. *J. Dent. Res.* **1977**, 56, 1233-1237.
- [62] T. Fusayama. 2 layers of carious dentin - diagnosis and treatment. *Operative Dentistry* **1979**, 4, 63-70.
- [63] G. Porod. Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen .1. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1951**, 124, 83-114.
- [64] G. Porod. Die rontgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden systemen .2. *Kolloid Z. Z. Polym.* **1952**, 125, 51-57.
- [65] P. Lindner, T. Zemb. Eds., *Neutrons, x-rays and light : Scattering methods applied to soft condensed matter*, Elsevier, Amsterdam; Oxford **2002**.
- [66] P. Fratzl, S. Schreiber, A. Boyde. Characterization of bone mineral crystals in horse radius by small-angle x-ray scattering. *Calcified Tissue Int.* **1996**, 58, 341-346.
- [67] W. Wagermaier, H. S. Gupta, A. Gourrier, O. Paris, P. Roschger, M. Burghammer, C. Riekkel, P. Fratzl. Scanning texture analysis of lamellar bone using microbeam synchrotron x-ray radiation. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 115-120.
- [68] O. Glatter, O. Kratky. *Small angle x-ray scattering*, Academic Press, London **1982**.
- [69] A. Gourrier, W. Wagermaier, M. Burghammer, D. Lammie, H. S. Gupta, P. Fratzl, C. Riekkel, T. J. Wess, O. Paris. Scanning x-ray imaging with small-angle scattering contrast. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, S78-S82.
- [70] P. Fratzl, H. F. Jakob, S. Rinnerthaler, P. Roschger, K. Klaushofer. Position-resolved small-angle x-ray scattering of complex biological materials. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 765-769.
- [71] G. Porod. in *Small angle x-ray scattering*, (Eds: O. Glatter, O. Kratky), Academic Press, London, New York **1982**.
- [72] S. Rinnerthaler, P. Roschger, H. F. Jakob, A. Nader, K. Klaushofer, P. Fratzl. Scanning small angle x-ray scattering analysis of human bone sections. *Calcified Tissue Int.* **1999**, 64, 422-429.
- [73] P. Fratzl, S. Schreiber, K. Klaushofer. Bone mineralization as studied by small-angle x-ray scattering. *Connect. Tissue Res.* **1996**, 34, 247-254.
- [74] P. Fratzl, N. Fratzl-Zelman, K. Klaushofer, G. Vogl, K. Koller. Nucleation and growth of mineral crystals in bone studied by small-angle x-ray-scattering. *Calcified Tissue Int.* **1991**, 48, 407-413.
- [75] O. Paris, I. Zizak, H. Lichtenegger, P. Roschger, K. Klaushofer, P. Fratzl. Analysis of the hierarchical structure of biological tissues by scanning x-ray

- scattering using a micro-beam. *Cellular and Molecular Biology* **2000**, *46*, 993-1004.
- [76] I. Zizak, O. Paris, P. Roschger, S. Bernstorff, H. Amenitsch, K. Klaushofer, P. Fratzl. Investigation of bone and cartilage by synchrotron scanning-saxs and -waxd with micrometer spatial resolution. *J. Appl. Crystallogr.* **2000**, *33*, 820-823.
- [77] P. Fratzl, N. Fratzlzelman, K. Klaushofer. Collagen packing and mineralization - an x-ray-scattering investigation of turkey leg tendon. *Biophys. J.* **1993**, *64*, 260-266.
- [78] P. Fratzl, H. S. Gupta, E. P. Paschalis, P. Roschger. Structure and mechanical quality of the collagen-mineral nano-composite in bone. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2115-2123.
- [79] P. Fratzl, M. Groschner, G. Vogl, H. Plenck, J. Eschberger, N. Fratzl-Zelman, K. Koller, K. Klaushofer. Mineral crystals in calcified tissues - a comparative-study by saxs. *J. Bone Miner. Res.* **1992**, *7*, 329-334.
- [80] H. S. Gupta, P. Roschger, I. Zizak, N. Fratzl-Zelman, A. Nader, K. Klaushofer, P. Fratzl. Mineralized microstructure of calcified avian tendons: A scanning small angle x-ray scattering study. *Calcified Tissue Int.* **2003**, *72*, 567-576.
- [81] P. Fratzl. Statistical model of the habit and arrangement of mineral crystals in the collagen of bone. *J. Stat. Phys.* **1994**, *77*, 125-143.
- [82] J. H. Kinney, J. A. Pople, C. K. H. Driessen, T. M. Breunig, G. W. Marshall, S. J. Marshall. Intrafibrillar mineral may be absent in dentinogenesis imperfecta type ii (di-ii). *J. Dent. Res.* **2001**, *80*, 1555-1559.
- [83] P. Fratzl, H. S. Gupta, O. Paris, A. Valenta, P. Roschger, K. Klaushofer. Diffracting "Stacks of cards" - some thoughts about small-angle scattering from bone. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **2005**, *130*, 33-39.
- [84] I. Zizak, P. Roschger, O. Paris, B. M. Misof, A. Berzlanovich, S. Bernstorff, H. Amenitsch, K. Klaushofer, P. Fratzl. Characteristics of mineral particles in the human bone/cartilage interface. *J. Struct. Biol.* **2003**, *141*, 208-217.
- [85] W. J. Schmidt. Polarisationsoptische erforschung des zahnbeins, i. Teil. *Colloid Polym. Sci.* **1940**, *93*, 234-242.
- [86] A. Keil. in *Philosophische Fakultät, II. Abteilung*, Zoologisches Institut, Gießen **1934**, 18.
- [87] B. G. Frushour, J. L. Koenig. Raman-scattering of collagen, gelatin and elastin. *Biopolymers* **1975**, *14*, 379-391.
- [88] A. G. Walton, M. J. Deveney, J. L. Koenig. Raman spectroscopy of calcified tissue. *Calcif. Tiss. Res.* **1970**, *6*, 162-&.
- [89] B. Z. Gevorkyan, N. E. Arnotskaya, E. N. Fyodorova. Study of the bone tissue structure by polarized laser raman-spectra. *Biofizika* **1984**, *29*, 1046-1052.
- [90] H. Tsuda, J. Arends. Raman spectroscopy in dental research: A short review of recent studies. *Adv Dent Res* **1997**, *11*, 539-547.
- [91] J. L. Katz, P. Spencer, T. Nomura, A. Wagh, Y. Wang. Micromechanical properties of demineralized dentin collagen with and without adhesive infiltration. *J. Biomed. Mater. Res.* **2003**, *66A*, 120-128.
- [92] K. A. Schulze, M. Balooch, G. Balooch, G. W. Marshall, S. J. Marshall. Micro-raman spectroscopic investigation of dental calcified tissues. *J. Biomed. Mater. Res.* **2004**, *69A*, 286-293.

- [93] R. Z. Kramer, J. Bella, P. Mayville, B. Brodsky, H. M. Berman. Sequence dependent conformational variations of collagen triple-helical structure. *Nature Structural Biology* **1999**, *6*, 454-457.
- [94] M. Kazanci, P. Roschger, E. P. Paschalis, K. Klaushofer, P. Fratzl. Bone osteonal tissues by raman spectral mapping: Orientation-composition. *J. Struct. Biol.* **2006**, *156*, 489-496.
- [95] A. Hammersley. ESRF, **2004**.
- [96] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer. *Physik für ingenieure*, Springer, Berlin **1999**.
- [97] M. Sánchez del Río, R. J. Dejus. in *Synchrotron Radiation Instrumentation: Eighth International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation*, American Institute of Physics, San Francisco, California **2004**.
- [98] J. H. Kinney, D. L. Haupt, M. Balooch, A. J. C. Ladd, J. T. Ryaby, N. E. Lane. Three-dimensional morphometry of the L6 vertebra in the ovariectomized rat model of osteoporosis: Biomechanical implications. *J. Bone Miner. Res.* **2000**, *15*, 1981-1991.
- [99] S. R. Stock, A. E. M. Vieira, A. C. B. Delbem, M. L. Cannon, X. Xiao, F. Carlo. Synchrotron microcomputed tomography of the mature bovine dentinoenamel junction. *J. Struct. Biol.* **2008**, *161*, 162-171.
- [100] W. J. Schmidt. Polarisationsoptische erforschung des zahnbeins, ii. Teil. *Colloid Polym. Sci.* **1941**, *94*, 203-226.
- [101] W. J. Landis. Mineral characterization in calcifying tissues: Atomic, molecular and macromolecular perspectives. *Connect Tissue Research* **1996**, *34*, 239-246.
- [102] W. Tesch, T. Vandenbos, P. Roschgr, N. Fratzl-Zelman, K. Klaushofer, W. Beertsen, P. Fratzl. Orientation of mineral crystallites and mineral density during skeletal development in mice deficient in tissue nonspecific alkaline phosphatase. *J. Bone Miner. Res.* **2003**, *18*, 117-125.
- [103] H. Deyhle, O. Bunk, S. Buser, G. Krastl, N. U. Zitzmann, B. Ilgenstein, F. Beckmann, F. Pfeiffer, R. Weiger, B. Müller. Bio-inspired dental fillings. *Proc. of SPIE* **2009**, *7401*, 0E1-0E11.
- [104] A. L. Yettram, K. W. J. Wright, H. M. Pickard. Finite-element stress analysis of crowns of normal and restored teeth. *J. Dent. Res.* **1976**, *55*, 1004-1011.