

Weiche Nanomaterialien

Nanotechnologie mit weichen Materialien

I. W. Hamley*

Stichwörter:

Amphiphile · Kolloide · Nanostrukturen ·
Polymere · Selbstorganisation



*Selbstorganisation
im Nanomaßstab*

Angewandte
Chemie

Die Natur nutzt die Selbstorganisation weicher Materialien auf vielfache Weise, um Zellmembranen, Biopolymerfasern oder Viren aufzubauen. Auch der Mensch ist seit kurzem in der Lage, Materialien im Nanomaßstab zu entwickeln, entweder durch Steuerung auf atomarer oder molekularer Ebene (Top-Down) oder durch Selbstorganisation (Bottom-Up). Die Selbstorganisation weicher Materialien kann genutzt werden, um vielfältige Nanostrukturen für die verschiedensten Anwendungen herzustellen. Die Vielfalt der Strukturen erklärt sich aus den schwachen Ordnungen, die wiederum auf nichtkovalenten Wechselwirkungen beruhen. Damit kommt der thermischen Energie eine besondere Bedeutung zu, da sie Übergänge zwischen Phasen mit unterschiedlichen Ordnungen ermöglicht. Die Stärken der Selbstorganisation lassen sich für die Herstellung von Nanopartikeln und -strukturen, der Entwicklung von Nanomotoren, der Nutzung der Biomineralisation bis hin zur Entwicklung funktionalisierter Übertragungsvektoren nutzen.

1. Einleitung

In den vergangenen Jahrzehnten hat die Erforschung „weicher“ Materialien rasant zugenommen. Das Schlagwort der Nanotechnologie ist allgegenwärtig. Zusammengenommen läuten diese beiden Schlüsselbegriffe die Ära der Nanotechnologie weicher Materialien ein. So wie die Bronze- und Eisenzeit auf die Steinzeit folgten (in der auch Holz und andere Biomaterialien von Bedeutung waren), so ist das jüngste Materialzeitalter das, in dem die Menschen lernten, dem Silicium seine Geheimnisse zu entlocken, sie zu nutzen und synthetische Materialien wie die Polymere herzustellen. Nun wird eine neue Ära eingeläutet – viele meinen, dass das Biozeitalter, in dem der genetische Code und Proteinstrukturen aufgeklärt werden, uns neuartige Therapien und womöglich neuartige Lebensformen bescheren wird. Gleichzeitig sind wir allmählich in der Lage, Materialien im Nanomaßstab zu handhaben. Zum einen kann dies so geschehen, dass Atome oder Moleküle einzeln hin- und herbewegt werden. Dies ist notwendig, um nicht-periodische Strukturen zu erhalten. Wird jedoch ein bestimmtes Muster in einer Nanostruktur benötigt, bietet sich die Selbstorganisation weicher Materialien an. Jedes Jahr erfahren wir mehr über die große Zahl von Nanostrukturen, die sich durch Selbstorganisationsprozesse erhalten lassen. Wir beginnen langsam zu lernen, wie sich diese Verfahren nutzen lassen, um Materialien mit neuartigen mechanischen, optischen oder elektrischen Eigenschaften oder spezifischen Funktionalitäten herzustellen. Ganze Bauteile lassen sich so durch die Kombination selbstorganisierender Elemente mit einer geeigneten Energiequelle zusammenfügen.

Die Nanotechnologie weicher Materialien beinhaltet auch die Verwendung weicher Materialien, um daraus anorganische („harte“) herzustellen. Die Natur macht bei der Herstellung von Knochen, Zähnen oder Muschelschalen Gebrauch von solchen Verfahren. Anorganische Nanopartikel lassen sich in selbstorganisierten Nanoreaktoren wie

Micellen oder Vesikeln herstellen und sich dann in einem weiteren Selbstorganisationsschritt zu Superstrukturen zusammenfügen. Auch natürlich vorkommende Nanopartikel lassen sich durch die Selbstorganisation von Kolloiden oder Polymeren gezielt anordnen. Die Partikel lassen sich für Anwendungen in der Nanotechnologie wie Markieren („tagging“) oder Erkennung weiter funktionalisieren. Ein häufig wiederkehrendes Thema in diesem Aufsatz ist der Templat-gesteuerte Aufbau anorganischer Strukturen. Neben der Herstellung von Nanopartikeln und Nanohohlpartikeln ist der Templat-gesteuerte Aufbau von regelmäßig angeordnetem Silicat durch Kristalle oder kolloidale Solpartikel wichtig. Auch lyotrope Flüssigkristallphasen aus Tensiden oder aus Block-Copolymeren können als Template lamellarer, hexagonaler und kubischer Strukturen (bikontinuierlich oder micellar) von Silicat und anderen anorganischen Materialien herangezogen werden. Solche Strukturen haben in der Katalyse enorme Aufmerksamkeit auf sich gezogen, da es sich bei ihnen um poröse Materialien mit einer Porengröße im Bereich von Nanometern handelt (und nicht wie bei den Zeolithen von Ångström).

Eine der großen Herausforderungen der Nanotechnologie ist die Entwicklung von Nanomotoren und Antrieben. In Abschnitt 2.4 werden mehrere Strategien hierzu vorgestellt. Einige wurden durch Biomotoren oder Muskeln inspiriert (die durch die Synthese von ATP angetrieben werden), während andere auf den Konzepten der physikalischen Chemie beruhen, beispielsweise auf oszillierenden chemischen Reaktionen in einem polymeren Gel.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	1731
2. Die Grundregeln der Selbstorganisation	1732
3. Methoden zur Herstellung und Musterung von Nanopartikeln	1736
4. Templat-vermittelte Herstellung von Nanostrukturen	1742
5. Flüssigkristalline Mesophasen	1745
6. Zusammenfassung und Ausblick	1748

[*] Dr. I. W. Hamley
Department of Chemistry
University of Leeds
Leeds LS2 9JT (Großbritannien)
Fax: (+44) 113-343-6430
E-mail: i.w.hamley@chem.leeds.ac.uk

Die Selbstorganisation von Block-Copolymeren ist besonders im Hinblick auf die Anfertigung von Nanostrukturen interessant, in denen ein Block beispielsweise ein leitendes oder ein elektrolumineszierendes Polymer ist. Eine Reihe von derartigen Copolymeren mit Stab-Spiral-Motiven ist zwar bereits synthetisiert, jedoch noch nicht im Zusammenhang mit nanotechnologischen Anwendungen untersucht worden. Auch polymere ferroelektrische und wellenleitende Materialien sind auf der Basis von Block-Copolymeren vorstellbar. Ebenso denkbar sind selbstorganisierende Nanolamine mit einzigartigen Rückhalteeigenschaften. Die Anwendung dünner Filme in der Nanotechnologie ist besonders weit verbreitet und wird in Abschnitt 4.3 diskutiert. Die Nanolithographie und die Musterbildung mit Nanopartikeln oder -poren (für Membranen oder Filter) sind nur einige der Möglichkeiten.

In diesem Aufsatz werden die Prinzipien der Selbstorganisation erörtert, die der Bildung nanostrukturierter weicher Materialien zugrunde liegen, und es werden Beispiele für Anwendungen der Selbstorganisation im Nanomaßstab gegeben. Die hierfür ausgewählten Themen entsprechen den Vorlieben des Autors, Auslassungen sind somit unvermeidlich. Insbesondere haben wir auf eine Diskussion der Nanoröhren verzichtet, da es sich hierbei nach unseren Maßgaben (siehe Abschnitt 2) nicht um selbstorganisierende Systeme handelt. Anwendungen von selbstorganisierten Monoschichtstrukturen werden ebensowenig besprochen. Einige Aspekte der Bionanotechnologie werden nur kurz erwähnt, da das Hauptaugenmerk bei synthetischen Nanomaterialien liegen soll. Ebensowenig werden Konzepte der supramolekularen Chemie berücksichtigt, obwohl sie vielseitige Hilfsmittel der programmierten Selbstorganisation von Molekülen^[1] und bereits als mögliche Methoden zur Herstellung von Nanomaschinen vorgeschlagen worden sind.^[2,3]

Einige Übersichtsartikel über die Nanotechnologie weicher Materialien sind bereits erschienen. Einführende Lehrbücher zu weichen Materialien, die sich hauptsächlich mit synthetischen Systemen (Kolloiden, Polymeren, Tensiden oder Flüssigkristallen) beschäftigen, sind seit kurzem erhältlich.^[4,5] Von Niemeyer ist eine Übersicht über die Bionanotechnologie auf DNA-Basis erschienen.^[6] In einem kurzen Aufsatz über molekulare Nanotechnologie werden einige Aspekte der Selbstorganisation zum Aufbau von Nanostrukturen erwähnt.^[7] Ebenso sind Zusammenfassungen über

ausgewählte Anwendungen von Polymeren in der Nanotechnologie weicher Materialien erschienen.^[8,9] Ein guter Übersichtsartikel zum Thema Synthesemethoden von kolloidalen Nanopartikeln ist verfügbar.^[10] In der von Timp herausgegebenen Monographie über Nanotechnologie^[11] ist nur wenig über die Nanotechnologie selbstorganisierender Systeme zu finden. Ein von Deming et al.^[12] verfasstes Kapitel widmet sich einigen Aspekten der Synthese von Proteinen und Peptiden, die zur Herstellung maßgeschneiderter Nanostrukturen geeignet sind. Der Hauptteil des von Edelstein und Cammarata herausgegebenen Werkes^[13] handelt von anorganischen Materialien. Lediglich ein Kapitel ist einem begrenzten Bereich biologischer Nanomaterialien gewidmet, den magnetischen Proteinen.^[14] Der Einsatz von kolloidalen Solen in Sol-Gel-Verfahren ist in Kapitel 7 beschrieben.^[15]

Dieser Aufsatz ist wie folgt gegliedert: In Abschnitt 2 werden die Prinzipien der Selbstorganisation dargelegt. In Abschnitt 3 werden die Methoden der Selbstorganisation bei der Herstellung von Nanopartikeln sowie deren Anwendung in der Nanotechnologie besprochen. Auch Nanoobjekte werden hier kurz angesprochen. In Abschnitt 4 werden Templat-gesteuerte Methoden zur Herstellung von anorganischen Nanostrukturen zusammengefasst. Der Abschnitt 5 ist den Anwendungen lyotroper und thermotroper Flüssigkristallphasen in der Nanotechnologie gewidmet. In Abschnitt 6 wird eine Zusammenfassung und ein Ausblick gegeben.

2. Die Grundregeln der Selbstorganisation

Der Begriff Selbstorganisation ist nicht eindeutig definiert und wurde auch häufig falsch verwendet.^[16] Er bezieht sich nicht auf die Bildung einer Anordnung von Atomen oder Molekülen, sondern auf das reversible und gemeinsame Zusammenfügen vorgeformter Komponenten in eine geordnete Superstruktur. Zwei Arten der Selbstorganisation sind von Whitesides beschrieben worden.^[16] Die statische Selbstorganisation betrifft Systeme im Gleichgewicht, die keine Energie abgeben. Zwar kann zum Aufbau der Struktur Energie nötig sein, doch ist sie einmal gebildet, bleibt sie stabil. Bei der dynamischen Selbstorganisation hingegen erfolgt die Bildung von Strukturen oder Mustern unter Abgabe von Energie wie der Verlauf von Reaktionen und Diffusionsprozessen oszillierender chemischer Reaktionen. Im Mittelpunkt dieses Kapitels stehen Materialien, die durch statische Selbstorganisation Strukturen bilden, doch wird auch eine kurze Übersicht über die Möglichkeiten zur Herstellung von Nanomotoren gegeben, bei denen die dynamische Selbstorganisation eine Rolle spielt.

Die Selbstorganisation weicher Materialien beruht darauf, dass die durch Brownsche Bewegung bei Positions- oder Orientierungsänderungen der Moleküle oder Teilchen freigesetzte Energien der thermischen Energie ähneln. Die thermische Energie hat einen großen Einfluss auf weiche Materialien im Nanomaßstab, da bei ihnen schwache nicht-kovalente Bindungen gebrochen und zum Teil auch wieder geknüpft werden. Dadurch erlangt das System ein thermodynamisches Gleichgewicht, das häufig einem nicht gleichförmigen Zustand entspricht. Wegen der relativ schwachen



Ian Hamley, geboren 1965, erhielt 1987 seinen BSc von der University of Reading und 1991 seinen PhD von der University of Southampton. Anschließend war er als Royal Society Leverhulme William and Mary Postdoctoral Fellow am FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics in Amsterdam. 1992 ging er an die University of Minnesota. Er kehrte 1993 nach England als Lecturer an das Department of Physics an der University of Durham zurück. 1996 wurde er Lecturer in Physical Chemistry an der University of Leeds, wo er im Jahr 2000 zunächst zum Senior Lecturer, 2001 dann zum Reader befördert wurde.

Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen lassen sich Übergänge zwischen verschiedenen Strukturtypen leicht durch Veränderungen der äußeren Bedingungen bewerkstelligen, z.B. durch Temperaturänderungen oder durch Änderungen des pH-Werts. Durch derartige äußere Anregungen können sehr unterschiedliche Materialien entstehen, die sich im Zusammenspiel mit geeigneten Energiequellen zu nanomechanischen Systemen verbinden lassen. Es viele Phasenübergängen zwischen den unterschiedlichen Strukturen weicher Materialien; einige Beispiele werden in den nachfolgenden Abschnitten erörtert.

2.1. Nichtkovalente Wechselwirkungen

Damit die Selbstorganisation weicher Materialien möglich wird, müssen die Bindungen zwischen Molekülen schwächer sein als die kovalenten Bindungen zwischen den Atomen eines Moleküls. Zu den schwachen intermolekularen Kräften, die zur molekularen Ordnung in weichen Materialien führen, zählen Wasserstoffbrückenbindungen, koordinative Bindungen in Liganden und Komplexen, ionische und dipolare Wechselwirkungen, Van-der-Waals-Kräfte und hydrophobe Wechselwirkungen. Diese werden im Folgenden zusammengefasst.

Der hydrophobe Effekt tritt auf, wenn ein nichtpolarer Stoff in Wasser eingebracht wird. Er unterscheidet sich von den hydrophoben Wechselwirkungen, die bei der Assoziation von zwei nichtpolaren Teilchen im Wasser auftreten.^[17] Der hydrophobe Effekt wird gewöhnlich als eine regelmäßige Anordnung von Wassermolekülen um ein nicht assoziiertes hydrophobes Molekül beschrieben. Diese Anordnung führt zu einer Abnahme der Entropie. Der Entropieverlust kann wettgemacht werden, wenn die hydrophoben Moleküle zu Micellen assoziieren: Die „geordnete Wasserstruktur“ wird aufgebrochen, und somit nimmt die Entropie wieder zu. Die mit einer Entmischung von Wasser und gelöstem Stoff einhergehende Enthalpieänderung sollte hierbei durch die Entropiezunahme aufgewogen werden, damit die freie Gibbs-Energieänderung der Micellenbildung negativ wird. Das Modell des „strukturierten Wassers“ basiert auf einer gerichteten Anordnung von Wassermolekülen um die Moleküle eines in das Wasser eingebrachten Stoffs. Nach einem alternativen Modell entsteht der Aufwand an freier Energie, die beim Einbringen eines nichtpolaren Stoffes in das Wasser aufgebracht werden muss, dadurch, dass zwischen den kleinen Wassermoleküle ein geeignete Hohlraum nur schwierig zu finden ist. Dill et al. meinen dagegen, dass die Zusammenhänge noch um einiges komplizierter sind, da der hydrophobe Effekt auch von der Größe und der Form des gelösten Stoffs abhängt.^[17]

Wasserstoffbrückenbindungen sind insbesondere in biologischen Systemen von großer Bedeutung, da viele Proteinstrukturen in wässriger Lösung durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Natürlich beruht auch die Existenz des Lebens wie wir es kennen auf Wasserstoffbrückenbindungen, durch die H₂O in seiner flüssigen Form stabilisiert wird. In Proteinen verstärken die Wasserstoffbrücken zwischen den N-H- und den C=O-Gruppen, die vier

Aminosäuregruppen voneinander entfernt sind, die Bildung der α -Helix. Genauso lassen Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Peptidketten β -Faltblattstrukturen entstehen. Kollagenfasern enthalten dreifach helical gewundene Proteine, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Auch das Faltungsmuster von Proteinen ist durch interne Wasserstoffbrücken geprägt. Je geringer die Zahl der Wasserstoffbrücken im gefalteten Protein, desto größer ist seine freie Energie und desto geringer ist seine Stabilität. Der Grund, warum die Natur sich in diesem Ausmaß auf Wasserstoffbrücken stützt, hängt mit der Stärke dieser Bindung zusammen. Wasserstoffbrücken sind schwächer als kovalente Bindungen (Erstere etwa 20 kJ mol⁻¹, Letztere etwa 500 kJ mol⁻¹), sodass sich Superstrukturen ohne chemische Reaktionen durch Selbstorganisation erzeugen lassen. Auf der anderen Seite sind Wasserstoffbrückenbindungen stark genug, um die Strukturen, sobald sie einmal gebildet sind, zusammenzuhalten.

Kombiniert man die molekulare Erkennung zwischen künstlichen Rezeptoren und ihren Gästen mit den Prinzipien der Selbstorganisation, kann man Nanostrukturen im Selbstaufbau erhalten.^[18] Verschiedene Arten von nichtkovalenten Wechselwirkungen, darunter Wasserstoffbrückenbindungen, Donor-Acceptor-Wechselwirkungen und Metallkomplexierung, lassen sich in der supramolekularen Chemie nutzen. Viele Methoden wurde bei der Entwicklung von Rezeptoren für ionische oder molekulare Gäste eingesetzt. Die Verwendung von Cyclodextrinen als Wirte beim Transport von Wirkstoffen oder Pestiziden ist eine andere wichtige Anwendung. Nähere Details würden den Rahmen dieses Kapitels sprengen, doch sind weiterführende Informationen in der Literatur zu finden.^[1,19]

Die Stabilisierung kolloidaler Dispersionen gegen Aggregation (ein Phänomen, das man im irreversiblen Fall Koagulation, im reversiblen Fall Ausflockung nennt), spielt in unserem täglichen Leben etwa bei Nahrungsmitteln und Pflegeprodukten eine bedeutende Rolle. Häufig handelt es sich bei den Systemen um eine Öl-in-Wasser-Dispersion, die sich durch den Zusatz von grenzflächenaktiven Stoffen, wie Amphiphile oder Proteine, stabilisieren lassen. Diese reichern sich an der Öl-Wasser-Grenzfläche an und stabilisieren die Emulsionen, indem sie die Grenzflächenspannung herabsetzen. Darüber hinaus verhindert die größere Starrheit und die Elastizität der gebildeten Membran auch das Zusammenfallen der Emulsionstropfen. Kolloidale Sole dieser Art findet man z. B. in Farben und Pasten, die auch im Hinblick auf eine längere Lagerhaltung stabilisiert werden müssen. Dies lässt sich auf verschiedene Weisen erreichen. Beispielsweise kann man bei geladenen Kolloidpartikeln in einem Elektrolyt-Medium die Balance zwischen den abstoßenden elektrostatischen und den anziehenden Van-der-Waals-Kräften, die beide zur Gesamtpotentialenergie des Systems beitragen, so einstellen, dass bei einer Aggregation eine Energiebarriere überwunden werden muss. Eine weitere Methode, um Aggregationen zu verhindern, ist die sterische Stabilisierung. Bei diesem Verfahren bringt man langkettige Moleküle an den kolloidalen Partikeln an und erzeugt so zwischen sich annähernden Ketten abstoßende Wechselwirkungen. Die Kettenmoleküle können entweder chemisorbiert (im Fall

langkettiger Fettsäuremoleküle) oder, was häufiger genutzt wird, auf einem Polymer adsorbiert werden. Im Unterschied zur Ladungsstabilisierung funktioniert die sterische Stabilisierung auch in nichtwässrigen Milieus und über einen breiten Bereich von Partikelkonzentrationen. Die Wahl und die Konzentration des Polymers ist bei der sterischen Stabilisierung von besonderer Bedeutung, da sich bei zu niedriger Konzentration die Polymerketten an zwei (oder mehrere) Partikel anheften können und es so zu einer „Brückenbindungs-Ausflockung“ (bridging flocculation) kommt. Bei zu hohen Polymerkonzentrationen hingegen und wenn das Polymer nicht adsorbiert ist, kann eine „Ausschluss-Ausflockung“ (depletion flocculation) auftreten. Dieser Mechanismus wurde erstmals von Asakura und Oosawa beschrieben.^[20] Die Polymere können die Partikel nicht durchdringen und sind aus der unmittelbaren Zone um die Partikel ausgeschlossen. Sind die Partikel nahe beieinander, überlappen die jeweiligen Ausschlusszonen, und die Verteilung der Polymere in der Lösung wird entropisch begünstigt. Der osmotische Druck des Lösungsmittels aus den Zwischenräumen der Partikel führt zu einer Anziehung zwischen ihnen und damit zur Ausflockung. Liegt die Konzentration der Kolloidpartikel in einem Bereich, in dem sie durchschnittlich weiter als ein Radius voneinander entfernt sind und ist die Polymerkonzentration hoch, so kann es zur Ausschluss-Ausflockung kommen.^[21] Um in dieser Situation die Partikel zusammenzubringen, müsste man das Polymer aus der Lösung „herausmischen“. Das jedoch bedeutet einen Anstieg der freien Energie, sodass die effektive Wechselwirkung zwischen den Partikeln abstoßend ist.

2.2. Intermolekulares Packungsverhalten

Bei hohen Konzentrationen führt die Packung eines Block-Copolymers oder eines niedermolaren amphiphilen Moleküls in Lösung zur Bildung lyotroper Flüssigkristallphasen, beispielsweise kubisch gepackten sphärischen Micellen, hexagonal gepackten zylindrischen Micellen, Lamellen oder bikontinuierlichen Phasen. Welche Phase sich bildet, hängt von der Krümmung der Grenzfläche zwischen dem oberflächenaktiven Stoff und dem Wasser ab. Ein Ansatz zum Verständnis lyotroper Phasen besteht darin, die freie Energie der gekrümmten Grenzfläche zu berechnen. Die Krümmung wird durch Differentialanalyse untersucht,^[22] wobei Details der molekularen Organisation nicht berücksichtigt werden. In einem anderen Ansatz wird die Grenzflächenkrümmung durch molekulare Packungsparameter beschrieben.^[23] Wir wollen nun diese beiden Ansätze etwas genauer betrachten.^[4]

Nach dem Modell der Grenzflächenkrümmung eines kontinuierlichen Films aus einem grenzflächenaktiven Stoff nutzen wir Erkenntnisse aus der differentialgeometrischen Betrachtung von Oberflächen. Eine Oberfläche kann an jedem Punkt P durch zwei fundamentale Krümmungen beschrieben werden: durch eine mittlere Krümmung oder durch eine Gauß-Krümmung. Beide Krümmungen sind durch die Hauptkrümmungen $c_1 = 1/R_1$ und $c_2 = 1/R_2$ definiert, wobei R_1 und R_2 die Radien dieser Krümmungen sind. Die

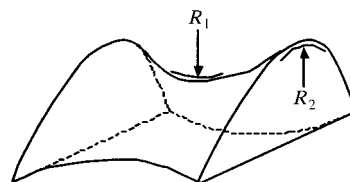


Abbildung 1. Die Hauptkrümmungsradien einer Sattelfläche.

mittlere Krümmung ist $H = (c_1 + c_2)/2$, während die Gauß-Krümmung definiert ist als $K = c_1 c_2$.

Die Krümmungsradien eines Ausschnitts einer Sattelfläche (Teil eines Films aus einem oberflächenaktiven Stoff in einer bikontinuierlichen kubischen Struktur) sind in Abbildung 1 dargestellt. Ganz ähnliche Definitionen lassen sich für andere Oberflächenarten wie die in Micellen auftretenden konvexen oder konkaven Oberflächen finden. Um die Vorzeichen der Krümmungsradien zu definieren, muss zunächst die Normale der Oberfläche an einem Punkt P bestimmt werden. Diese ist konventionsgemäß als positiv definiert, wenn die Oberfläche am Punkt P nach außen gerichtet ist. In Abbildung 1 ist c_1 negativ und c_2 positiv.

Es sollte beachtet werden, dass „Randeffekte“ in länglichen Micellen, in denen die Tenside sich zu einer Art Kappe zusammenlagern und so Ellipsoide oder sphärozyklindrischen Strukturen bilden, nicht berücksichtigt werden. Eine solche Molekülanordnung wird jedoch Auswirkungen sowohl auf die mittlere als auch auf die Gaußsche Krümmung haben, deren Ausmaß vom Oberflächenverhältnis von Kappe und röhrenförmigen Teilen der Micelle abhängen. Die elastische freie Energiedichte, die einer gegebenen Krümmung der Oberfläche zuzuordnen ist, enthält bei kleinen Deformationen die anteilige Summe aus der mittleren und der Gaußschen Krümmung. Das Modell der Grenzflächenkrümmung ist hier besonders nützlich, da es die elastischen Module κ und $\bar{\kappa}$ der mittleren bzw. der Gaußschen Krümmung definiert. Diese sind messbar (z. B. durch Lichtstreuung) und charakterisieren die Flexibilität eines Oberflächenfilms. Ungeladene Oberflächenfilme haben typischerweise elastische Energien von $F_{el} \leq k_B T$ und sind damit recht flexibel. k_B = Boltzmann-Konstante.

Eine alternative Beschreibung lyotroper Mesophasen in konzentrierten Lösungen beruht auf der Packung von Molekülen. Dabei bestimmt die effektive Fläche einer Kopfgruppe a relativ zur Länge eines hydrophoben Schwanzteils eines gegebenen Moleküls die Grenzflächenkrümmung. Die effektive Fläche der Kopfgruppe (im Prinzip eine molekulare Querschnittsfläche) wiederum ergibt sich aus einem Gleichgewicht zwischen den hydrophoben Kräften der Schwanzteile des oberflächenaktiven Stoffs, die die treibenden Kräfte zur Aggregation der Moleküle sind (und a vermindern), und dem Bestreben der Kopfgruppen, ihren Kontakt mit dem Wasser zu maximieren (und daher a vergrößern). Das Gleichgewicht zwischen diesen beiden entgegengesetzt wirkenden Kräften ergibt eine für die Kopfgruppe ideale Fläche, a , bei der die Wechselwirkungsenergie minimal ist.

Durch einfache geometrische Überlegungen lassen sich Packungsparameter definieren, deren Größe die bevorzugte Form eines Aggregats vorgibt. Im Falle einer sphärischen

Micelle kann gezeigt werden,^[4] dass die folgende Bedingung gilt: $V/la \leq 1/3$, wobei V das Molekylvolumen und l die Länge des hydrophoben Schwanzteils ist (die sich leicht berechnen lässt). Der Term $N_s = V/la$ wird als Packungsparameter oder als kritischer Packungsparameter des oberflächenaktiven Stoffs bezeichnet.^[24] Anhand dieses Parameters lässt sich die effektive Fläche der Kopfgruppe a abschätzen (oder umgekehrt). Der kritische Packungsparameter ist konzentrationsabhängig, da er die Änderungen von a (weniger jedoch von V) mit wechselnden Lösungsmittelmengen widerspiegelt.

So wie man sich vorstellen kann, dass sich sphärische Micellen aus der Packung von Kegeln (d.h. dem effektiven molekularen Volumen) konstruieren lassen, kann man auch die Entstehung von anderen Aggregatformen aus der Packung von Kegelstümpfen oder Zylindern annehmen.

Das Modell der Oberflächenpackung und das Modell der Grenzflächenkrümmung sind miteinander verwandt. Eine Abnahme des kritischen Packungsparameters entspricht einer Zunahme der mittleren Krümmung. Mithilfe des Packungsparameters wurden auch die Stabilitäten von Packungen mit komplizierteren Strukturen, z. B. bikontinuierliche kubische Phasen, erklärt. Hierbei ist die Packungseinheit eine Art Keil, und somit in grober Näherung ein Oberflächenelement mit einer sattelförmigen Krümmung (Abbildung 1). Es ist ferner möglich, unterschiedliche Strukturen sowohl durch verschiedene Gaußsche als auch durch verschiedene mittlere Krümmungen zu beschreiben.

2.3. Selbstorganisation in biologischen Systemen

Das Verständnis der Proteinfaltung ist eine der großen wissenschaftlichen Herausforderungen, insbesondere der Biophysik und der Biochemie. Obwohl viele Fortschritte bei der Modellierung der Proteinfaltung gemacht wurden (Über-sichten siehe Lit. [25–27]), gibt es keine Einigkeit darüber, welche die beste Methode ist. Die meisten Methoden basieren auf einer Energiehyperfläche der Proteinfaltung. Das Problem liegt darin, dass es sich dabei um eine zerklüftete Oberfläche handelt, auf der es viele lokale Minima gibt. Es ist häufig sehr schwierig, die treibenden Kräfte zu berechnen, die zu einer Stabilisierung der ursprünglichen Struktur und zu einer Art Trichter auf der freien Energiehyperfläche führen. Viele Minimalmodelle beruhen auf Computersimulationen von Teilchen in einem Gitter und sind dementsprechend grob vereinfachend.^[26,28] Zur Entwicklung vollständig atomarer Modelle scheint es noch ein weiter Weg zu sein. Analytische Methoden modellieren die freie Energiehyperfläche auf der Grundlage eines willkürlichen Energiemodells. Die neueste dieser Methoden analysiert die konformativen Änderungen eines zufällig ausgewählten Heteropolymers mit den Prinzipien eines Spin-Glases.^[29–31] Auch an Methoden, die gemittelte Felder heranziehen und die auf Replika-Methoden basieren, wird weiter gearbeitet. Ein gewisses Verständnis der Konformations-Dynamik von Proteinen ergibt sich aus gerichteten Moleküldynamik-Simulationen, in denen Monte-Carlo-Methoden und Moleküldynamik-Trajektorien verwendet werden.^[32]

Die DNA wird eine wichtige Komponente in vielen Strukturen und Funktionseinheiten der Nanobiotechnologie sein. Der Entwicklung von Computern auf DNA-Basis wird derzeit erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt.^[33] Ein möglicher Weg dahin^[34] geht von einzelnen DNA-Strängen aus, die an einen Silicium-Chip angebracht sind. Rechenoperationen werden ausgeführt, indem bestimmte DNA-Stränge an zuge-setzte DNA-Moleküle koppeln. Auch vielschrittige Rechen-aufgaben können mit dieser Methode gemeistert werden.^[34] In diesem Fall kodieren die DNA-Stränge alle möglichen Werte der Variablen. Man setzt komplementäre DNA-Stränge zu, die sich nur an solche DNA-Stränge anlagern, die eine Lösung für einen Teilschritt der Rechenaufgabe ermöglichen. Zurückbleibende Einzelstränge werden abgetrennt. Dieser Prozess wird für jeden einzelnen Rechenschritt wiederholt und die DNA, die dann zurückbehalten wird, wird (über eine PCR-Verstärkung) abgelesen und entspricht der gesuchten Lösung (dargestellt in binärer Form, wobei die Binärzahl einer Sequenz aus acht Nucleotiden besteht). Der DNA-gesteuerte Aufbau von Proteinen unter Verwendung von Oligonucleotiden, die mit Streptavidin terminiert sind, bietet weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten.^[35] Mit dieser Methode lassen sich laterale Anordnungsmuster verschiedener Arten biotinylierter Makromoleküle konstruieren.^[35,36]

Die Ladungen der DNA wurden dazu herangezogen, Metallionen zu binden, die wiederum zu Nanopartikeln aggregieren können. So wurden Silberionen als Kristallisationskeime zur Abscheidung von Silber in Form von Nano-drähten genutzt.^[37] Positiv geladene C_{60} -Fullerenderivate sind auch an DNA kondensiert worden.^[38] Das geladene DNA-Gerüst diente Nanopartikeln aus CdS als Templat.^[39] Ausgehend von DNA-verbrücktem CdS und löslicher DNA als Analyt konnten Anordnungen aus DNA-funktionalisiertem CdS Schicht für Schicht auf einer Goldelektrode angebracht werden. Die beiden an CdS-Nanopartikel bindende Oligonucleotide sind zu den Enden der zu analysierenden DNA komplementär.^[40] Es wurde auch über die Herstellung von Nanoobjekten^[41] und -gerüsten^[42] aus drei- und viergliedrigen synthetischen DNA-Molekülen berichtet. Die Verwendung von Nanopartikeln mit markierter DNA bei der Sequenzierung von Genen wird in Abschnitt 3.2 erörtert. Verschiedene Übersichtsartikel zum Einsatz der DNA in der Nanotechnologie sind kürzlich erschienen.^[35,43]

Vesikeln, die aus Lipiden gebildet werden (so genannte Liposomen) sind geeignete Modellsysteme für Zellmembranen. Der Einbau kanalbildender Proteine (Porine) in die Lipiddoppelschicht wird seit vielen Jahren untersucht.^[44–48] Synthetische Modellsysteme bezogen auf die Struktur und Funktion wurden empfohlen.^[49,50] Vesikeln lassen sich aus Lipiddoppelschichten relativ einfach erhalten.^[4] Block-Copolymere bilden Vesikeln, die sich polymerisieren lassen,^[51] was offensichtliche Vorteile bei Verkapselungen oder Einschlüssen bringt. Über den Einbau kanalbildender Proteine in planar polymerisierte Triblock-Copolymer-Membranen ist berichtet worden.^[52,53] Diese Konzepte ermöglichen weitere Fortschritte auf den Gebieten des Wirkstofftransports und der Nanoreaktoren mit biomimetischen Strukturen. Vor kurzem sind Latexmischungen mit einer in Abhängigkeit

vom pH-Wert quellbaren, porösen Kernschale entwickelt worden.^[54,55] Diese Systeme funktionieren analog der vom pH-Wert abhängigen Porenöffnung der Proteinhülle des Augenbohnen-Chlorosemosaik-Virus (cowpea chlorotic mosaic virus).^[56] Durch eine geeignete Funktionalisierung der Oberfläche lassen sich die Erkennungsfähigkeiten von Doppelschichten so verbessern, wie es für den Wirkstoff-Transport notwendig ist. Ein Modellsystem für die Erkennung ist der Biotin-Streptavidin-Komplex, dessen freie Bindungsenergie in der Größenordnung einer kovalenten Bindung liegt.^[57,58]

2.4. Nanomotoren

Ein Kernelement jeder Nanomaschine ist ein Nanomotor. Derzeit werden viele Ansätze untersucht, um einen solchen Nanomotor zu konstruieren. Der einfachste Weg besteht darin, Miniaturversionen von Motoren der makroskopischen Welt zu bauen, jedoch sind die Möglichkeiten, derartige Strukturen zu verkleinern wegen Energieverlusten durch Reibung begrenzt.^[2,59] Alternative Strategien heben darauf ab, die Motoren biologischer Systeme (Biomotoren) oder einfache, durch chemische Gradienten oder Konzentrationsunterschiede angetriebene „Motoren“ wie oszillierende Gele zu imitieren. Wir beschränken uns an dieser Stelle auf Nanomotoren, die auf der Grundlage weicher Materialien konstruiert werden. Übersichten über die umfangreiche Literatur, die sich mit molekularen Nanomotoren beschäftigt, sind an anderer Stelle erschienen.^[60,61]

Betrachtet man zunächst biologische Motoren als Modelle für künstliche, so lassen sich zwei Klassen definieren. In der ersten wirken Proteine wie Kinesin, Dynein und Myosin als lineare Schienen. In der zweiten Klasse der rotatorischen Motoren treffen wir auf den gut untersuchten ATP-Synthase-Komplex und bakterielle Flagellenmotoren. Der Protonengradient innerhalb der Mitochondrien treibt die Synthese von ATP durch ATPase an. Letztere ist ein aus mehreren Untereinheiten bestehendes Transmembranprotein mit einer komplizierten Struktur aus einer Spindel, an die sechs alternierende kugelförmige Proteine (vom α -, β -Typ) angebracht sind. Die Spindelaufhängung rotiert in einer Art Hülse, die aus sechs Kopien eines Bindungsproteins aufgespannt wird. Die Rotation der Spindel bewirkt Änderungen in der Bindung von ADP, sodass die Synthese von ATP katalysiert wird.^[62]

Die Bewegung von Geißeln in Eukaryonten (z.B. der Geißel der Spermien) und Cilien beruht darauf, dass Subfasern aus Mikrotubuli-Bündeln aneinander vorbeigleiten.^[62] Lineare Gleitbewegungen sind auch die Ursache der Muskelkontraktion. In beiden Fällen wird die Bewegung durch eine ATPase angetrieben, die als Transformator dient, der die Energie aus der Hydrolyse von ATP zu ADP in mechanische Energie umwandelt.

So wie die ATP-Synthese durch einen Konzentrationsgradienten angetrieben wird, nutzen auch künstliche Motoren chemische Ungleichgewichte. Nach diesem Prinzip lassen sich auch einfachere Systeme als die natürlichen entwickeln. So lässt sich ein Minimalsystem konstruieren, das den Kon-

zentrationgradienten eines gelösten Stoffes entlang einer Lipidvesikel nutzt und wie eine osmotische Pumpe arbeitet.^[63] Die Lipiddoppelschicht wirkt wie eine osmotische Membran, die den Durchgang von Wassermolekülen, nicht jedoch den der Moleküle des gelösten Stoffes ermöglicht. In einem Milieu mit hohem osmotischem Druck schrumpfen die Vesikeln und bleiben in homogener Lösung statisch. Ist jedoch ein Konzentrationsgradient vorhanden, beobachtet man eine gerichtete Bewegung entlang des Gradienten.^[63] Auch bei Flüssigkeiten in Kapillaren können Bewegungen in eine Richtung erzwungen werden, wenn ein Temperaturgradient angelegt wird. Ein neuartiges Konzept zur Steuerung fluider Bewegungen in Mikrokapillaren bedient sich optischer Fallen für Kolloid-Partikel, sodass die Konstruktion von Pumpen und Ventilen möglich wird.^[64] Die Dimension der Partikel liegt derzeit in der Größenordnung von Mikrometern, und es wäre eine sensationeller Durchbruch, wenn sich dieses Konzept durch kleinere Teilchen und kürzere Wellenlängen auch auf die Nanodimension ausweiten ließe. Andere Systeme beruhen auf dem Marangoni-Effekt.^[4] Wegen dynamischen Änderungen der Oberflächenspannung bewegen sich oberflächenaktive Stoffe in Regionen höherer Oberflächenspannung hinein (oder aus Regionen niedriger Oberflächenspannung heraus), um den ursprünglichen Spannungszustand wiederherzustellen.^[65] Nach diesem Prinzip funktionieren „Boote“ aus Campher, die sich auf der Wasseroberfläche hin- und herbewegen. Die Grundlagen dieser Bewegung wurde bereits vor über hundert Jahren erklärt,^[66] doch wurde das System als einfaches Analogon künstlicher Motoren erneut untersucht.^[67,68]

Ein besonders attraktives künstliches Motorsystem nutzt oszillierende chemische Reaktionen, um Änderungen im Volumen eines Polymergels herbeizuführen. Yoshida et al. erzeugten mithilfe der Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion ein oszillierendes Redoxpotential.^[69,70] Dieses wurde mit dem bekanntesten Polymergel gekoppelt, das einen Phasenübergang mit Volumenänderung aufweist – wässriges Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM). Das PNIPAM war zuvor durch den kovalenten Einbau von Ruthenium-*tris*(2,2'-bipyridin)-Einheiten modifiziert worden, die die Katalysatoren der BZ-Reaktion sind. Auf diese Weise wurden die Oszillationen der BZ-Reaktion auf das periodische Quellen und Schrumpfen des Gels übertragen, das auf die Änderungen der Ladung der Rutheniumkomplexe anspricht. Nach dem gleichen Konzept wurden Oszillationen des pH-Wertes während der Landolt-Reaktion dazu genutzt, Volumenänderungen eines wässrigen Polymethacrylsäuregels herbeizuführen.^[71]

3. Methoden zur Herstellung und Musterung von Nanopartikeln

3.1. Nanopartikel durch Polymerisation von Micellen und Vesikeln

Die Herstellung von Nanopartikeln bestimmter Größe, Form und Funktion ist eine der großen Herausforderungen der Nanotechnologie.^[72–74] Mehrere traditionelle Verfahren

zur Herstellung von Nanopartikeln sind bekannt. Kugelförmige Nanopartikel lassen sich durch Feinmahlen herstellen;^[75] dieses Verfahren kommt beispielsweise bei der Herstellung von Nanopartikeln aus Eisenoxid für ferrofluide Dispersionen^[76] oder bei der Produktion von Nanopartikeln aus Zinkoxid für Sonnenschutzmittel zum Einsatz.^[73] Mit Kolloid-Verfahren^[10,15,77] lassen sich Nanopartikel herstellen, die in ihrer Form und ihrer Größenverteilung wesentlich einheitlicher sind als jene, die durch Mahlen erhalten werden. Metall- und Metalloxid-Nanopartikel sind in micellaren Nanoreaktoren hergestellt worden. Dabei werden zum Beispiel Salze selektiv im Innern einer Micelle eingeschlossen und anschließend reduziert oder oxidiert.^[78–90] Solche Nanopartikel lassen sich in der Katalyse, als Separationsmedien, zum Markieren von Biopolymeren sowie als Licht emittierende Halbleiterquantenpunkte (CdS) einsetzen. In einem guten Übersichtsartikel zum Thema „Nanopartikel aus Block-Copolymer-Micellen“ werden mehrere dieser Anwendungen diskutiert.^[91]

Vor kurzem wurde gezeigt, dass sich Nanopartikel aus Metall mithilfe der Selbstorganisation von Block-Copolymeren auf einer Oberfläche ausrichten lassen. Zwei Wege sind dabei beschrieben worden. Zum einen erfolgte die Bildung von Nanopartikeln im Innern von Micellen in einer Lösung^[89,91,92], aus der sich anschließend die Partikel auf einem festen Substrat abscheiden lassen.^[93] Zum anderen gelang die direkte Ausrichtung von Partikeln auf einer Oberfläche durch selektives Beschichten. Beispiele für die Ausrichtung von Nanopartikeln auf der Oberfläche eines Diblock-Copolymers nach dem zweiten Verfahren sind in Abbildung 2 dargestellt.^[94,95]

Nanokapseln, d.h. schalenförmige Partikel mit einem Innenhohlraum, lassen sich auf verschiedene Weise herstellen, unter anderem durch das Vernetzen von Schalen der Copolymer-Vesikeln.^[51] Eine Gruppe um Möhwald berichtete über ein alternatives Verfahren, bei dem sie mehrere

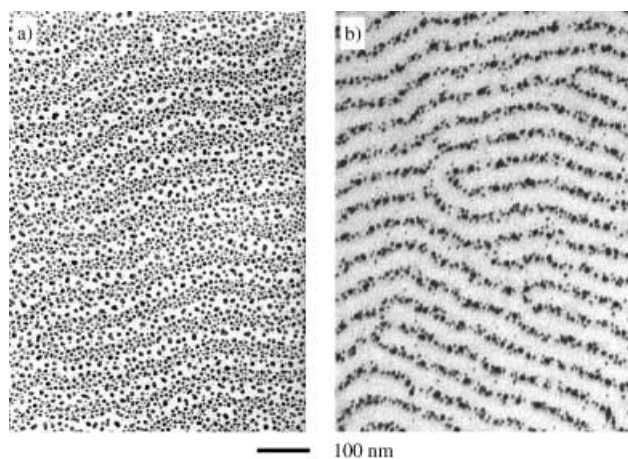


Abbildung 2. Beispiele für Anordnungen von a) Nanopartikeln und b) Nanodrähten, die durch ein streifenförmiges Templatmuster auf der Oberfläche eines Diblock-Copolymers aus Polystyrol-Polymethylmethacrylat durch Dampfabscheidung von Gold erhalten wurden. Das Gold belegt selektiv die Polystyrol-Domänen.^[94,95] Abdruck mit Genehmigung von W. A. Lopes und Nature.

Schichten eines Polyelektrolyten um einen kolloidalen Kern legten, den sie anschließend auflösen konnten.^[96–98] Biologische Partikel wie das Apoferritin und das Augenbohnen-Chlorosemosaik-Virus, die auch hohle, füllbare Innenräume aufweisen, werden in den Abschnitten 3.6 und 2.3 besprochen.

3.2. Funktionalisierte Nanopartikel

Funktionalisierte Nanopartikel werden weitreichend eingesetzt werden, z.B. in der Katalyse oder als Biomarker. Protein-funktionalisierte Nanopartikel aus Gold werden bereits seit einiger Zeit als Marker für Biomoleküle verwendet und können auch in einer „Genkanone“ dazu verwendet werden, DNA zu übertragen. Einzelheiten zu funktionalisierten Nanopartikeln und zu ihrem Einsatz in den Biowissenschaften sind in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[6]

Anordnungen von Nanopartikeln lassen sich durch das Verfahren der Dip-Pen-Nanolithographie realisieren. So lassen sich beispielsweise magnetische Nanopartikel zu strukturierten Anordnungen mit hohem Anwendungspotenzial für magnetische Speichermedien zusammenfügen.^[99] Bei der Dip-Pen-Nanolithographie^[100] werden Nanotropfen einer „Tinte“ (z. B. 16-Mercaptohexadecansäure) in nanometergroßer Auflösung mit der Spitze eines Kraftmikroskops (AFM) auf einem Substrat chemisorbiert (Abbildung 3). Im

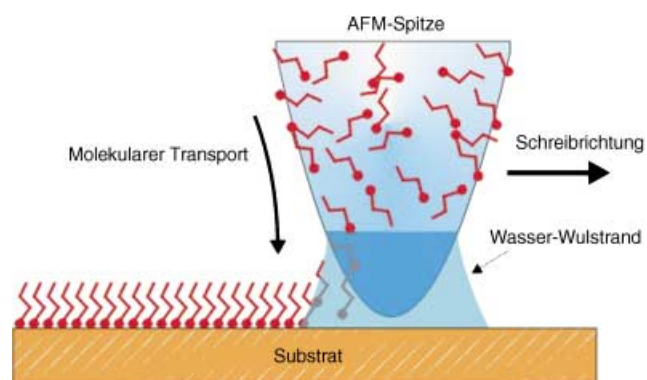


Abbildung 3. Schematische Darstellung der Dip-Pen-Lithographie.^[100] AFM = Kraftmikroskop. Abdruck mit Genehmigung von Science. Copyright ©1999 AAAS.

Anschluss daran werden oberflächenbehandelte, mit einer Schicht aus geladenen Tensiden umhüllte Fe_3O_4 -Nanopartikel aus der Lösung auf die geladenen Tintenflecken aufgebracht, sodass definierte Anordnungen von Punkten und Streifen entstehen.^[99] Das Prinzip der Dip-Pen-Nanolithographie kann vom seriellen Druck auch auf den Paralleldruck ausgedehnt werden, wenn mehrere Schreiber (d.h. AFM-Spitzen) verwendet werden.^[101] Ebenso lässt sich die Methode natürlich auch auf andere Materialien, beispielsweise Proteine, ausdehnen, die sich auf der Monoschicht einer Tinte adsorbieren lassen.^[102] Man nimmt an, dass solche Proteinanordnungen Anwendung beim Rastern von Titerplatten bei Immunassays oder in der Proteomforschung finden werden.

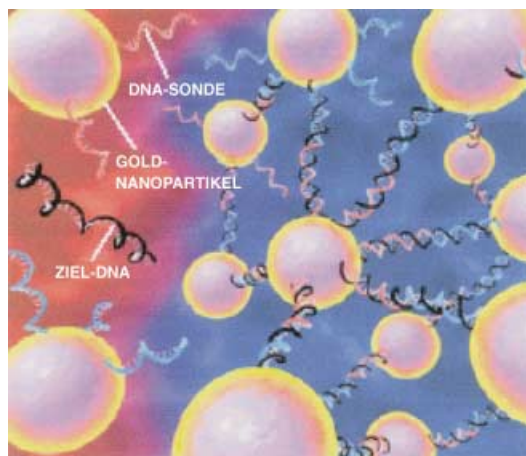


Abbildung 4. DNA-funktionalisierte Gold-Nanopartikel zur Erkennung von Gensequenzen (entnommen aus Scientific American, September 2001, S. 63). Abdruck mit Genehmigung.

Funktionalisierte Nanopartikel werden für viele biotechnologischen Anwendungen benötigt. Wie in Abbildung 4 gezeigt, wurde bereits eine Methode zum Aufspüren spezifischer Gene entwickelt, die beim Screening von Genen Verwendung finden könnte.^[103,104] Zunächst wird die Sequenz der Basen der Ziel-DNA bestimmt. Dann werden zwei Sorten Goldpartikel angefertigt – an eine Sorte wird DNA angebracht, die an das eine Ende der Ziel-DNA bindet. Die andere Sorte ist mit DNA versehen, die komplementär zum anderen Ende der Ziel-DNA ist. Die Nanopartikel werden in Wasser dispergiert. Wird die Ziel-DNA zugegeben, bindet sie beide Nanopartikelsorten zu einem Aggregat zusammen. Die Bildung eines solchen Aggregats führt zu einer Veränderung der Lichtstreuung und somit zu einer Farbänderung der Lösung, die leicht wahrnehmbar ist. Dieses Verfahren wurde zum elektrischen Nachweis von DNA weiterentwickelt.^[105] Das Prinzip ähnelt dem des auf Farbänderung beruhenden Systems. Die Unterschiede bestehen darin, dass das eine Ende der Ziel-DNA an ein kurzes Fang-Oligonucleotid bindet, das an die Oberfläche einer Mikroelektrode angebracht wurde, und das andere Ende an ein Oligonucleotid bindet, das an einem Au-Nanopartikel haftet. Durch die Bindung der Ziel-DNA wird der Raum zwischen zwei Elektroden durch den Au-Nanopartikel verbrückt, sodass dieser Vorgang entweder durch Kapazitäts- oder Leitfähigkeitsmessungen detektiert werden kann. In der Praxis wurde die Empfindlichkeit dieser Methode durch die Abscheidung von Silber auf den Nanopartikeln erhöht. Anordnungen mehrerer Elektrodenpaare wurden so zusammengestellt, dass man „DNA-Chips“ erhielt, bei denen jedes Paar einen anderen Oligonucleotidstrang trägt.

3.3. Kolloidale Nanokristalle

Es besteht ein großes Interesse an Kristallen mit photonischen Bandabständen, da mit diesen Materialien das Einfangen von Photonen und die Steuerung der stimulierten Lichtemission gelingt sowie verlustfreie Wellenleiter kon-

struieren lassen sollten. Ein Kristall mit photonischen Bandabständen, auch photonischer Kristall genannt, zeigt eine periodische Variation seiner dielektrischen Eigenschaften. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem solchen Kristall entspricht der von Elektronen in einem Halbleiter. Es gibt daher Bandabstände, die in bestimmten Frequenzintervallen die Photonen ausbreitungsmodi ausschließen. Im Prinzip können dreidimensionale Kristalle einen unüberwindbaren Bandabstand haben, bei dem die Photonen ausbreitung in alle drei Raumrichtungen in der aus der Festkörperphysik bekannten Brillouin-Zone unterbunden ist. Das Hauptaugenmerk bei dreidimensionalen (3D) Strukturen lag bislang auf den flächenzentriert kubischen (fcc) Struktur, da die Brillouin-Zonen dieser Gitter näherungsweise sphärisch sind und die Bildung eines unüberwindbaren photonischen Bandabstands dadurch bevorzugt sein könnte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bei einem fcc-Kristall aus kugelförmigen Kolloiden (Opal-Struktur) unabhängig vom dielektrischen Kontrast niemals ein unüberwindbarer Bandabstand auftreten kann.^[106,107] Inverse Strukturen hingegen (kugelförmige Luftporen in einem kontinuierlichen Festkörper) sind vielversprechend, da Rechnungen darauf hindeuten, dass ein unüberwindbarer 3D-Bandabstand möglich sein sollte.^[107] Es ist sogar gezeigt worden, dass man ein schaltbares Material mit einem photonischen Bandabstand herstellen kann, wenn die Luftporen mit nematischen Flüssigkristallen umhüllt werden.^[108] Die justierbare Lokalisierung des Lichts oder der Wellenleitung gelingt durch die elektrooptischen Eigenschaften der Flüssigkristalle, die sich mithilfe eines elektrischen Feldes in einer bestimmten Orientierung relativ zum Kristallgitter ausrichten lassen.

Um einen 3D-Bandabstand zu erhalten müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum einen müssen die Kolloidpartikel eine niedrige Polydispersität aufweisen, um einen kubischen Kristall zu erzeugen. Zum anderen müssen die Defekte in dem kubischen Kristall minimiert werden. Zur Herstellung makroskopischer kolloidaler Kristalle sind mehrere Strategien verfolgt worden. Eine häufig verwendete Methode beruht auf der Sedimentation der Teilchen unter dem Einfluss der Schwerkraft. Nachteilig ist dabei, dass die auf diese Weise erhaltenen Proben fast immer polykristalline Domänen aufweisen.^[109] Bei anderen Verfahren nutzt man Oberflächen als Template, um gezielt Anordnungen herzustellen. So erhält man beispielsweise durch das Beschichten planarer Substrate im Rotationsverfahren hochgeordnete Monoschichten.^[110] Auch Strömungs-induzierte (flow-induced) Anordnungsverfahren sind untersucht worden.^[111] Bei der konvektiven Selbstorganisation werden Kristalle durch schnelles Verdampfen eines Lösungsmittels strukturiert angeordnet.^[112] In einem verwandten Verfahren nutzt man das gesteuerte Entfernen des Substrats aus einer kolloidalen Lösung (wie bei der Abscheidung von Langmuir-Blodgett-Filmen). Dabei wird der Meniskus einer Lösung langsam entlang des Substrats bewegt. Laterale Kapillarkräfte am Meniskus induzieren die Kristallisation von kleinen sphärischen Partikeln, wodurch hochgeordnete Kristallfilme entstehen.^[113,114] Die konvektive Strömung verhindert dabei eine Sedimentation und versorgt den sich bewegenden Meniskus ständig mit Partikelnachschub. Genau genommen reicht

bereits ein gesteuerter Verdampfungsprozess aus, um Filme definierter Dicke und hoher Ordnung bis in den Zentimeterbereich hinein zu erhalten.^[109] Van Blaaderen et al. nutzten einen epitaktischen Wachstumsmechanismus an einem lithographisch geätzten Polymersubstrat für Templat-unterstütztes Kristallwachstum.^[115] Löcher, die gerade groß genug waren, um genau einen Kolloid-Partikel aufzunehmen, wurden rechteckig angeordnet. Das gesteuerte schichtweise Wachstum auf diesem Templat wurde durch die langsame Sedimentation der verwendeten Silicat-Kugeln erreicht. Auch die Bildung hochgeordneter Kristall-Monoschichten aus geladenen Kolloid-Partikeln, die auf der Oberfläche gegensätzlich geladener Tensidvesikel treiben, konnte gezeigt werden.^[116]

Wie bereits erwähnt, haben invers-opale Strukturen derzeit das große Potenzial für die Herstellung photonischer Kristalle. Die vielversprechendsten Materialien scheinen dabei bestimmte Halbleiter mit großen Bandabständen wie CdS und CdSe zu sein, da sie einen hohen Brechungsindex aufweisen und zudem im sichtbaren und im nahen Infrarot-Bereich durchlässig sind.^[117] Es konnte gezeigt werden, dass die Herstellung poröser metallischer (Gold-) Nanostrukturen in den Zwischenräumen eines kolloidalen Latexkristalls möglich ist. Dabei füllt zunächst eine Lösung von Gold-Nanopartikeln die Poren zwischen den Kolloid-Partikeln aus, bevor das Latex durch Calcinieren entfernt wird.^[118] Ein ähnliches Verfahren wurde bei der Herstellung invers-opaler Strukturen aus Titandioxid verwendet.^[119,120] Nach derselben Idee wurde nanoporöses, polykristallines Silicat hergestellt (durch CVP, chemical vapour deposition, bei niedrigem Druck abgeschieden; Abbildung 5).^[114] In einem ähnlichen Verfahren wurden Silicat-Kugeln mit Gold ummantelt (um den kolloidalen Kristall zu verstärken). Die sphärischen Partikel wurden dann in ein Becken zur stromlosen Abscheidung eingetaucht, um Metallfilme innerhalb des porösen Templates abzuschneiden. Das Silicat wird danach durch eine HF-Lösung ausgewaschen.^[121] Die hier beschriebenen Methoden sind zu einem Präzisionsverfahren zur Herstellung von Anordnungen aus hohlen (aber auch gefüllten) Kolloid-

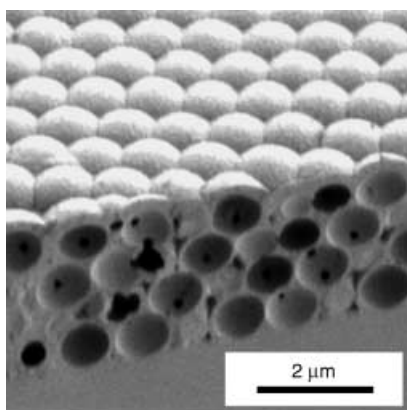


Abbildung 5. Rastertunnelmikroskop (TEM)-Aufnahme des Querschnitts eines dünnen Films von polykristallinem Silicium mit inverser opaler Struktur. Diese Struktur wurde mit 855 nm großen Silicat-Kugeln als Templaten hergestellt.^[114] Abdruck mit Genehmigung von D. J. Norris und Nature.

Partikeln aus verschiedenen keramischen und polymeren Materialien in hoher Qualität weiterentwickelt worden.^[122] Dabei wird ein hochgeordneter kolloidaler Silicat-Kristall als Templat für die Polymerisation in den Zwischenräumen verwendet.^[123] Sind die Poren miteinander verbunden, entsteht das Polymer als zusammenhängende poröse Matrix. Durch die Wahl eines geeigneten Polymers lassen sich entweder hohle oder massive Nanopartikel herstellen (Erstere wachsen aus der Polymermatrix nach innen, Letztere bilden sich innerhalb der Hohlräume).^[122] Auf diese Weise gelingt es, kolloidale Kristalle aus massiven oder hohlen TiO₂-Partikeln sowie leitfähige Polymer-Nanopartikel herzustellen. In einer Weiterentwicklung der Kolloid-Polymerisationsverfahren lassen sich definierte Wellenleiter anfertigen. Sich kreuzende Laserstrahlen wurden dazu genutzt, eine Polymerstufe innerhalb bestimmter Poren zu polymerisieren. Durch das Abtasten mit Laserstrahlen lassen sich Wellenleiter mit definierter Wegstrecke und Form herstellen.^[124]

Über die Verwendung von Mikrogelpartikeln aus PNIPAM zur Herstellung von Anordnungen aus kolloidalen Kristallen, mit denen Licht selektiv gebrochen werden kann, ist berichtet worden.^[125] In wässriger Lösung zeigt Poly(*N*-isopropylacrylamid) bei 32°C einen Volumenphasenübergang. Unterhalb dieser Temperatur sind die Gele hydratisiert und gequollen, oberhalb wird das Gel dehydratisiert und fällt zusammen. Dieser Phasenübergang wurde dazu genutzt, die Dimensionen der PNIPAM Mikrogelpartikel von 100 nm bei 40°C auf 300 nm bei 10°C zu vergrößern. Dies entspricht einer 27fachen Volumenänderung. Diese Eigenschaft lässt sich auch zur Herstellung schaltbarer, selektiv lichtbrechender Anordnungen nutzen. Unterhalb der Übergangstemperatur sind die Partikel gequollen und brechen das Licht nur geringfügig. In ihrem kompakten Zustand nimmt die Lichtbrechung jedoch deutlich zu, da der Kontrast zwischen den Partikeln und dem Medium größer wird (die Braggsche Brechungswellenlänge bleibt dabei unverändert). Partikel mit justierbaren Wellenlängen konnten hergestellt werden, indem man PNIPAM in Gegenwart von 99-nm-Partikeln aus Polystyrol polymerisiert hat.^[125] Die eingelassenen Polystyrolkugeln vollziehen das Quellen oder das Schrumpfen des PNIPAM-Hydrogels nach, sodass sich die Wellenlänge der Bragg-Beugung innerhalb des sichtbaren Bereichs des Spektrums einstellen lässt.

3.4. Selbstorganisierende anorganische Nanopartikel

In den letzten Jahren hat das Interesse an Compositmaterialien aus Polymeren, die mit plattenähnlichen Partikeln beispielsweise aus Ton gefüllt sind, enorm zugenommen. Mit derartigen Füllmaterialien lassen sich die Eigenschaften der Polymere hervorragend modifizieren, und deutliche Verbesserungen um mehrere Größenordnungen sind hinsichtlich ihrer mechanischen, thermischen und ihrer Transporteigenschaften erzielt worden. Anwendungen ergeben sich unter anderem als Packungsmaterialien mit geringer Durchlässigkeit im Bereich der Nahrungsmittel und in der Elektronik, als verstärkte Bauteile im Automobilbereich sowie als hitze- und feuerbeständige Materialien.^[126,127] Nanocomposite aus Poly-

meren und Ton haben einzigartige Eigenschaften:^[128–134] Zum einen haben sie bei gleicher mechanischer Beanspruchbarkeit ein geringeres Gewicht als konventionell gefüllte Polymere, zum anderen sind ihre mechanischen Eigenschaften zumindest prinzipiell denen der durch Fasern verstärkten Polymere überlegen, da die Verstärkung durch anorganische Schichten zweidimensional und nicht nur eindimensional erfolgt. Schließlich sind die Nanocomposite hervorragende Diffusionsbarrieren, ohne dass man auf ein mehrschichtiges Polymer zurückgreifen müsste. Sie sind daher wiederverwertbar.

Ton ist eine kolloidale Suspension plättchenförmiger Mineralpartikel mit einem hohen Streckungsgrad. Typischerweise bestehen die Tonpartikel aus Silicat-Schichten in Kombination mit Schichten aus oktaedrisch koordinierten Aluminium- oder Magnesiumatomen.^[21] Der schichtweise Aufbau führt zu einer lamellaren Phase des Tons in Wasser. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen besteht das Ziel darin, diese Struktur auch im Polymer-Ton-Nanocomposit zu erhalten. Mögliche Strukturen sind schematisch in Abbildung 6 dargestellt. Eine Zerstörung der lamellaren Struktur (Delaminierung) und eine Phasentrennung muss verhindert werden. Es gibt umfangreiche Literatur (hauptsächlich Patentschriften) darüber, wie sich dies durch chemische Behandlungen der Tonpartikel (insbesondere durch die Adsorption von organischen Molekülen) erreichen lässt. Durch die intercalierte Struktur entsteht eine wirksame Durchtrittsbarriere, da die Gasdiffusion um die Tonpartikel herum stark eingeschränkt ist.

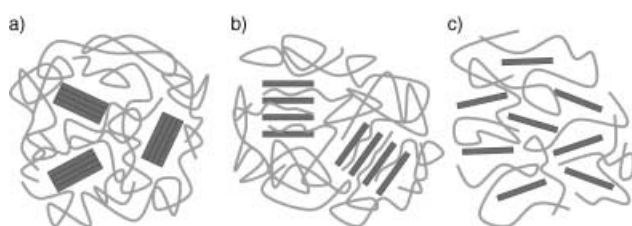


Abbildung 6. Denkbare Strukturen von Polymer-Ton-Nanocompositen: a) phasensepariert, b) intercaliert, c) delaminiert. Nach Lit. [130] mit Genehmigung. Copyright Springer Verlag, Heidelberg.

Flüssigkristallphasen bei Mineralien sind mindestens genauso lange bekannt wie organische Flüssigkristalle. Mineralische Flüssigkristallphasen sind nun wieder mehr in den Blickpunkt gerückt, da sie die Eigenschaften der Flüssigkristalle, insbesondere Anisotropie und Fluidität, mit den elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Minerale kombinieren. Mineralische Flüssigkristalle könnten auch billiger hergestellt werden als konventionelle Flüssigkristalle, die durch organische Synthesen erhalten werden. Stäbchenförmige Mineralsysteme, die nematische Phasen bilden, sind gut untersucht. Ebenso sind plättchenbildende Mineralien bekannt, die in Lösung smektische (geschichtete) Phasen bilden.

Das kolloidale Verhalten von Vanadiumpentoxid wird seit etwa 1920 untersucht. In einem bestimmten pH-Bereich lassen sich aus V_2O_5 fadenförmige Ketten erhalten, die durch

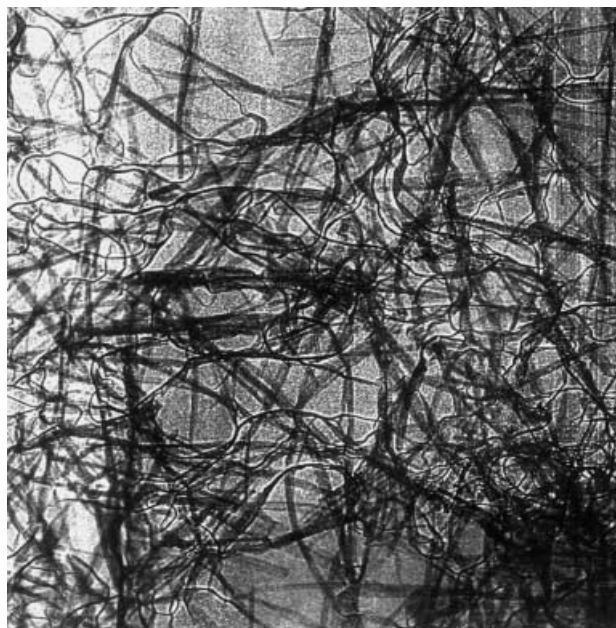


Abbildung 7. TEM-Aufnahme einer eingedampften V_2O_5 -Suspension. Das Bild wurde von J. Livage freundlicherweise zur Verfügung gestellt.^[136]

die Kondensation von V-OH-Bindungen in einer Ebene entstehen.^[135] Die Rasterelektronenmikroskopische (SEM-) Aufnahme eines getrockneten Fadens ist in Abbildung 7 dargestellt. In wässriger Suspension entsteht ein nematischer Flüssigkristall, wenn die Fraktion des Partikelvolumens, ϕ , 0,7 % übersteigt. Bei $\phi = 1,2\%$ tritt ein Sol-Gel-Übergang auf, der die nematische Domäne in ein nematisches Sol und ein nematisches Gel aufteilt. Bei $\phi > 5\%$ bildet sich eine zweiachsige nematische Gelphase.^[135] V_2O_5 -Suspensionen lassen sich ähnlich wie organische nematogene Verbindungen in Flüssigkristall-Displays entlang elektrischer und magnetischer Felder ausrichten.^[137] Auch Tonpartikel aus Laponit und Bentonit-Montmorillonit bilden nematische Gele.

Im vorausgegangenen Abschnitt wurden Schichtstrukturen intercalierter Ton-Suspensionen diskutiert. Das Argument, dass es sich dabei nicht um lamellare oder smektische Phasen handeln kann, erscheint schlüssig, da in diesen Strukturen die Fernordnung während des Quellprozesses nicht aufrecht erhalten wird und stattdessen Delaminierung auftritt.^[138] Kolloidale smektische Phasen wurden bei β -FeOOH beobachtet, das „schillernde Schichten“ bildet. Die stäbchenförmigen β -FeOOH-Partikel liegen schichtweise am Boden des Gefäßes. Der Abstand zwischen diesen Schichten liegt in der Größenordnung der Wellenlängen des Lichts, und daher schillert das Material.^[139] Eine gequollene lamellare Phase eines Flüssigkristalls aus größeren festkörperähnlichen Blättchen (und nicht aus stäbchenförmigen Partikeln) wurde ausgehend von der festen Säure $H_3Sb_3P_2O_{14}$ gezielt hergestellt.^[138] Dagegen bilden selbstorganisierende plättchenförmige $Ni(OH)_2$ -Nanopartikel (91 nm Radius, 12 nm Dicke)^[140,141] und Nanoscheiben aus $Al(OH)_3$ (200 nm Radius, 14 nm Dicke)^[142] säulenförmige Mesophasen. Bei dem zuletzt genannten Material ist auch das Auftreten einer

nematischen Phase beobachtet worden. Die Bildung einer smektischen anstelle einer säulenförmigen Phase kann erwartet werden, wenn die Polydispersität der Partikelradien groß genug ist, um die effiziente Packung der Säulen zu verhindern.^[142,143] Tatsächlich wurde in $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Suspensionen bei sehr hohen Volumenverhältnissen Hinweise auf eine smektische Phase gefunden, die mit der großen Polydispersität des Teilchenradius verträglich ist (obwohl eine niedrige Polydispersität hinsichtlich der Teilchendicke nötig ist).^[142]

3.5. Flüssigkristalline Nanotröpfchen

In Abbildung 8 ist ein Array aus Block-Copolymermicellen dargestellt, bei denen Flüssigkristalle im Innern der Micelle gelöst sind.^[144] Aus der Abbildung wird deutlich, dass sich die Block-Copolymermicellen selbst in eine hexagonal dichteste Packung anordnen. Die Fernordnungen dieser Strukturen konnten wie bei anderen weichen Materialien dadurch verbessert werden, dass ausrichtungsfördernde Substrate oder ein thermischer Equilibrierungsprozess (Tempern) verwendet wurden. Die Fähigkeit, mit flüssigkristalline Nanotröpfchen nanometergroße Muster zu bilden, ist im konventionellen Display-Bereich nicht nötig (da keine Auflösung jenseits der Wellenlänge des sichtbaren Lichts verlangt wird), doch kann sie im Bereich der phasenmodulierten Arrayoptik wichtig werden. Die phasenmodulierte Arrayoptik ist eine Methode, mit der sich ein dreidimensionales Bild auf einer zweidimensionalen Oberfläche rekonstruieren lässt.^[145] Mithilfe der Optik kann dies dadurch erreicht werden, indem man die Phase und die Amplitude der Lichtwellen des virtuellen Bildes steuert. Ein Array aus schaltbaren Lichtquellen im Abstand von 200 nm reicht aus, um jedes gewünschte Lichtmuster zu rekonstruieren.^[145] Es ist vorgeschlagen worden, Flüssigkristalle als schaltbare doppelbrechende Phasenmodulatoren einzusetzen. Bis heute jedoch

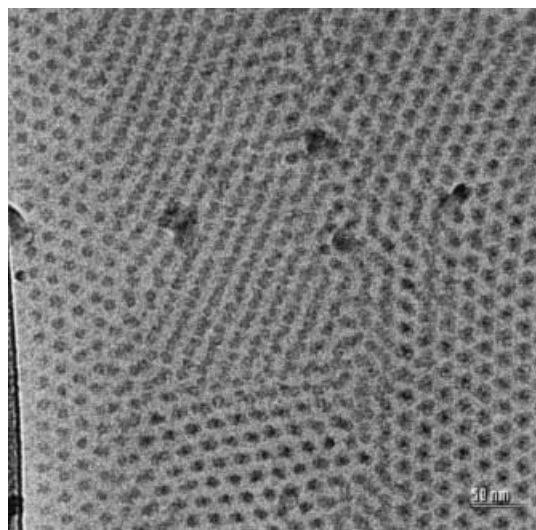


Abbildung 8. TEM-Aufnahme eines schockgeköhlten Films von Block-Copolymer-Micellen aus Poly(styroloxid)-*b*-Poly(ethylenoxid). Im Poly(styroloxid) sind Flüssigkristalle gelöst.^[144]

fehlt es an Möglichkeiten, Flüssigkristalle in Arrays im Nanometerbereich anordnen zu können. Das Erstellen von Mustern mit Flüssigkristallen in Micellen oder in Mikroemulsionen ist ein vielversprechender Schritt in diese Richtung.

3.6. Bionanopartikel

Viren sind natürlich vorkommende Nanopartikel, deren Evolution eine Vielzahl von Formen hervorgebracht hat. Eine Reihe nanotechnologischer Anwendungen mit Viren wird derzeit diskutiert. Zum einen können sie als adressierbare Träger eingesetzt werden. Jüngere Arbeiten beschäftigen sich mit der Verwendung modifizierter Viren-Nanopartikel des Augenbohnen-Chloroseflecken-Virus (cowpea chlorotic mottle virus) als biokompatible adressierbare Träger. Bei $\text{pH} < 6.5$ hat das Virus eine kompakte sphärische Struktur, die jedoch bei $\text{pH} > 6.5$ in eine poröse Struktur übergeht, sodass beispielsweise eine pH-gesteuerte kontrollierte Freisetzung eingeschlossener Wirkstoffe möglich wird.^[146,147] Nichtadressierbare Viren lassen sich als „Trojanische Pferde“ bei der Gentransfektion einsetzen. Der Gentherapie wird derzeit bei der Behandlung von Krankheiten durch Expression genetischen Materials enorme Aufmerksamkeit gewidmet.^[148–150] Dabei geht man davon aus, dass eine Krankheit auf der Ebene der DNA verhindert und das Wirken unnormaler Gene auf diese Weise ausgeglichen werden kann. Die Gentherapie wird seit elf Jahren klinisch erprobt, und viele Untersuchungen sind derzeit im Gange. Vor kurzem haben Berichte über die erfolgreiche gentherapeutische Behandlung von Krankheiten, die durch einzelne Gene hervorgerufen werden, weltweite Aufmerksamkeit erlangt.^[148]

In klinischen Studien sind sowohl virale als auch nicht-virale Ansätze verfolgt worden, um Krankheiten wie die Mucoviszidose oder verschiedene Krebsarten zu behandeln. Viren haben effiziente Strategien entwickelt, um Zellen gezielt anzusteuern, genetisches Material zu übertragen und zu exprimieren. Durch Viren hervorgerufene immunologische Reaktionen oder Entzündungen können jedoch den therapeutischen Nutzen der Viren zumindest bei wiederholter Verabreichung einschränken. Im Zusammenhang mit nichtviralen Genübertragungen sind verschiedene Systeme untersucht worden, darunter synthetische Polymere wie Polylysin,^[151–153] Block- und Pfropf-Copolymere auf der Basis von Poly(ethylenoxid),^[154,155] von biologischen Vorbildern abgeleitete Liposomen,^[156] kationische Lipide^[152,157] oder der kationische Polyelektrolyt Polyethylenimin (PEI). PEI weist eine hohe kationische Ladungsdichte auf und ist daher gut geeignet, anionische DNA im physiologischen pH-Bereich zu binden.^[158] Dadurch wird die DNA in eine kompakte Form überführt, die klein genug ist, um wirkungsvoll durch Endocytose in die Zelle eingeschleust zu werden. Dies ist das Hauptprinzip, nach dem der PEI-DNA-Komplex in die Zelle eingebracht wird. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass PEI die transgene Expression verstärkt, wenn die DNA-Polymer-Komplexe in das Cytoplasma injiziert werden.^[159–161]

Magnetotaktische Bakterien bedienen sich magnetischer Nanopartikel, um aus sauerstoffreichen Regionen im Wasser (die für sie toxisch sind) in nährstoffreiche Sedimentregionen zu gelangen.^[14,162] Wie in Abbildung 9 gezeigt haben die Bakterien in Ketten aneinanderreichte Körner aus Magnetit. Die Kristallketten (und somit die Bakterien) orientieren sich entlang eines magnetischen Feldes, das mit Ausnahme der Pole vertikale und horizontale Komponenten enthält. In der nördlichen Hemisphäre bewegen sich die Bakterien nach unten in Richtung Nordpol. In der südlichen Hemisphäre streben die Bakterien nach Süden. Nanotechnologen können sich also bei der Nutzung von Ketten aus magnetischen Teilchen zur Navigation von der Natur inspirieren lassen.

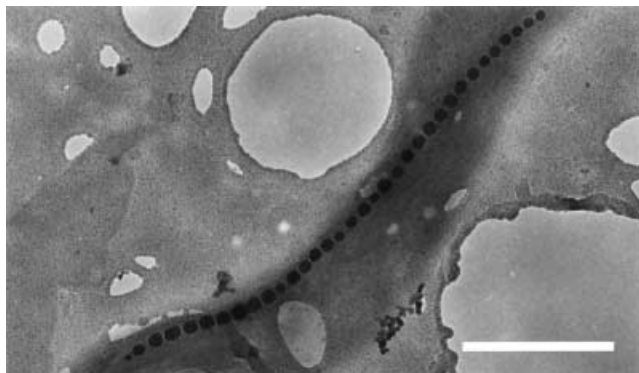


Abbildung 9. Eine Kette aus Magnetit-Nanopartikeln in einem magnetotaktischen Bakterium. Länge des Skalierbalkens: 500 nm. Abbildung entnommen aus Lit. [162] mit Genehmigung von S. Mann und der Oxford University Press.

Die Verwendung chemisch modifizierter Versionen des Eisenspeicherproteins Ferritin in hochdichten Magnetspeichermedien ist Gegenstand aktueller Bemühungen.^[163,164] Ferritin ist ein nahezu sphärisches Protein mit einem im Durchmesser 8 nm großen Kern aus Ferrihydrit ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$).^[14,162] Dieser Kern kann reduktiv herausgelöst werden, und man erhält ein Hüllenprotein, das Apoferritin. Durch Inkubation mit Metallsalzen und nachfolgende Oxidation lässt sich das Apoferritin wieder füllen. Auf diese Weise gelingt die Einführung von Magnetit (Fe_3O_4),^[165–167] das im Unterschied zum nativen Ferrihydrit bei Raumtemperatur ferrimagnetisch ist. Das so hergestellte Ferritin wird Magnetoferritin genannt.^[162]

3.7. Nanoobjekte

Auch Nanopartikel ohne Kugel-, Schalen- oder Röhrenform sind mithilfe von Methoden hergestellt worden, die auf weiche Materialien zurückgreifen. Über den photoinduzierten Übergang von Silber-Nanokugeln zu Silber-Nanoprismen ist berichtet worden.^[168] Bei der photoinduzierten Fragmentierung von Silber-Nanopartikeln nimmt man an, dass die prismenförmige Partikel als Einkristalle entstehen (deren Flächen den Ebenen des Kristallgitters entsprechen). Das Wachstum von (Nano-)Kristallen lässt sich durch organische

Hilfsstoffe wie beispielsweise Tenside (aber auch durch das Maß der Übersättigung oder durch ionische Stärke) kontrollieren und liefert Polyeder, deren Flächen durch die Wachstumsgeschwindigkeit einzelner Ebenen in der Elementarzelle des Kristalls bestimmt werden.^[162,169] CdSe-Nanopartikel in Form von Stäbchen, Pfeilen, Tropfen oder Vierecken lassen sich durch die Zugabe von Tensiden gezielt herstellen,^[170] da die Tenside das Wachstum bestimmter CdSe-Kristallflächen selektiv beeinflussen. Bänder oder andere Superstrukturen aus sphärischen Nanopartikeln lassen sich auf die gleiche Weise herstellen.^[171] Die Natur nutzt weiche Materialien auch als Template bei der Synthese harter Nanostrukturen, worauf in Abschnitt 4.2 näher eingegangen wird. Dort finden sich auch Beispiele für die komplizierten Strukturen, die manche Organismen zu produzieren in der Lage sind. Selbstorganisierende Nanostrukturen (z.B. Peptide in Lösung) können auch als Template für helicale Nanopartikel dienen. Bänder, Ketten oder vesikuläre Strukturen lassen sich durch Block-Copolymere in Lösung erhalten.^[172–174] Die Selbstorganisation eines Block-Copolymers als Stab-Spiral-Motiv kann beispielsweise dazu genutzt werden, um pilzförmige Nanoobjekte zu erzeugen, die sich zu lamellaren Stapeln mit polarer Anordnung zusammensetzen.^[175,176]

4. Templat-vermittelte Herstellung von Nanostrukturen

4.1. Mesoporöses Silicat

Die Selbstorganisation von Tensiden kann zur Templat-vermittelten Herstellung anorganischer Minerale wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Titandioxid herangezogen werden. Die auf diese Weise erhaltenen Strukturen ähneln denen der Zeolithe, mit dem Unterschied, dass die Größe der Poren in den Tensid-vermittelt hergestellten Materialien größer ist als die der Kanäle in klassischen Zeolithstrukturen. In herkömmlichen Zeolithen beträgt die Porengröße bis zu 0.1 nm, wohingegen sich durch den Einsatz von Amphiphil-Lösungen anorganische Materialien mit Porengrößen von über zehn Nanometer erhalten lassen. Solche Materialien nennt man mesoporös. Wegen ihres Potenzials als Katalysatoren und Molekularsiebe sind sie derzeit von großem Interesse. So wie die Kanäle einiger herkömmlicher Zeolithe genau die für die katalytische Umwandlung von Methanol zu Petroleum benötigte Größe haben, sollte sich in den größeren Poren der mit Tensidtemplat hergestellten Materialien Reaktionen mit größeren Molekülen katalysieren lassen. Ein hervorragender Übersichtsartikel über die Templat-vermittelte Herstellung mesoporöser Materialien mit lyotropen Flüssigkristallen ist erschienen.^[177]

Man ist zunächst davon ausgegangen, dass der Templatprozess lediglich aus der Bildung einer anorganischen Gussform für eine lyotrope flüssigkristalline Phase besteht.^[177] Anders ausgedrückt vermutete man, dass vorgeformte Tensidaggregate als Kristallisations- und Wachstumskeime für das anorganische Material dient. Mittlerweile gibt es jedoch Hinweise darauf, dass das anorganische Material selbst eine wichtige Rolle spielt und der Strukturierungsprozess über

eine gemeinsame Organisation des anorganischen und des organischen Materials verläuft.^[177] Bei der Templat-vermittelten Herstellung von Silicat beispielsweise besteht eine häufig verwendete Methode darin, ein Tetraalkoxysilan mit einem Tensid in einer wässrigen Lösung zu mischen. Sowohl ionische^[178–181] als auch nichtionische Tenside,^[182,183] aber auch amphiphile Block-Copolymere^[184,185] (die wie gigantische Tenside wirken und mit denen sich größere Porengrößen erzielen lassen) sind dabei verwendet worden. Der gemeinsame Selbstorganisationsprozess führt zu einer Struktur, in der das Silicat eine Hülle um die amphiphilen Aggregate bildet, die im Anschluss durch eine Calcinierung entfernt werden.

Abbildung 10 zeigt ein hexagonales Wabenmuster, bei dem das Silicat durch ein Templat aus einer hexagonal gepackten zylindrischen Phase (H_1) angeordnet wurde. Schichtstrukturen und bikontinuierliche Strukturen sind auf ähnliche Weise hergestellt worden, indem lamellare (L_α) oder bikontinuierliche Phasen verwendet wurden. Hochmonodisperse Silicat-Kügelchen lassen sich mit sphärische Micellen als Template erhalten.

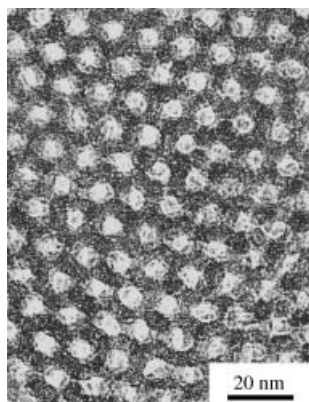


Abbildung 10. Hexagonale Struktur von calciniertem mesoporösem Silicat, das mit einem Templat aus amphiphilem Triblock-Copolymer hergestellt wurde.^[184] Abdruck mit Genehmigung von G. D. Stucky und Science. Copyright ©1998 AAAS.

4.2. Biomineralisation

Die Biomineralisation beinhaltet die Aufnahme und die kontrollierte Ablagerung anorganischer Materie aus der Umgebung in biologische Systeme. Ein kürzlich erschienenes Lehrbuch^[162] und mehrere Übersichtsartikel^[169,186,187] beschäftigen sich mit dieser Thematik ausführlicher und werden ihr somit gerechter, als es an dieser Stelle möglich wäre. Hier liegt der Schwerpunkt auf der Bildung nanometergroßer Strukturen durch Biomineralisationsprozesse.

Die Haupttypen der Biomineralien sind die verschiedenen Formen des Calciumcarbonats (z. B. Calcit und Aragonit) und des Calciumphosphats. Calciumcarbonat ist der Hauptbestandteil der Muschelschalen, die aus einer äußeren Schicht großer Calcitkristalle und einer inneren Region von Aragonitschichten bestehen, die mehrere hundert Nanometer dick sind. Andere marine Organismen leben in komplizierten Exo-Skelette aus Calciumcarbonat wie Coccosphären (Ab-

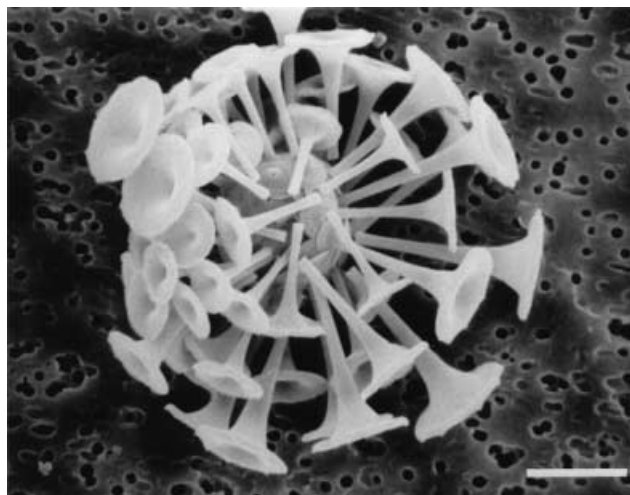


Abbildung 11. Darstellung einer Coccosphäre. Länge des Skalierbalkens: 3 µm. Abbildung entnommen aus Lit. [162] mit Genehmigung von S. Mann und der Oxford University Press.

bildung 11. Calciumphosphat in Form des Hydroxylapatits ist das Baumaterial der Knochen und der Zähne und kann als $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ beschrieben werden. Knochen bilden sich durch die organisierte Mineralisierung des Hydroxylapatits in einer Matrix aus Kollagenfibrillen und anderen Proteinen, was zu einer porösen Struktur führt. Der Mineralgehalt bestimmt die Starrheit und die Elastizität des Knochens. Auch der Zahnschmelz besteht aus Hydroxylapatit (mehr als die Knochen). Seine Abriebfestigkeit beruht auf einer komplizierten Struktur, in der fadenförmige Kristalle zu einem anorganischen Gewebe verwoben sind.^[162] Viele Forscher befassen sich derzeit mit der Herstellung künstlicher Knochen als Gelenkersatz und als Gerüstmaterialien zur Gewebeherstellung.^[188] Die Größe der porösen Makrostruktur der Knochen liegt jedoch nicht im Nanobereich, und so wird dieses faszinierende Gebiet an dieser Stelle nicht weiter erörtert.

Radiolarien und Diatomeen bauen ihre faszinierenden Mikroskelette (Abbildung 12) aus amorphem Silicat auf.^[162,187] Auch lamellare Aluminophosphate lassen sich durch Template zu Mustern zusammenfügen, die den Mikroskeletten der Diatomeen und Radiolarien ähneln.^[189,190] Die nanometergroße Strukturen dieser Skelette werden durch die Selbstorganisation von Mineralien an biologischen Template gebildet. Strukturen, die wie Spitzengewebe aussehen, sind aus Vesikeln entstanden, die entlang einer Zellwand aneinander gereiht waren. Die Vesikeln bilden einen dünnen, schaumartigen Film, sodass die Biomineralisation sich in einer kontinuierlichen Matrix vollziehen kann.

4.3. Block-Copolymer-Template bei der Selbstorganisation von Nanostrukturen

Bei der Musterung von Halbleitermaterialien wurden Masken aus Block-Copolymerfilmen, in denen eine Komponente selektiv herausgelöst worden war, eingesetzt.^[191–193] Dieses Verfahren ist ein neuartiger lithographischer Prozess

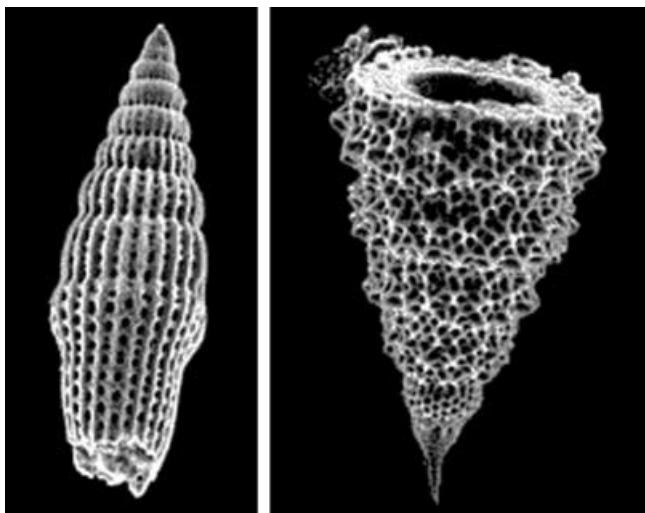


Abbildung 12. Beispiele für die Mikroskelette der Radiolarien (von <http://www.ucmp.berkeley.edu/protista/radiolaria/radmm.html>). Abdruck mit Genehmigung.

im Nanomaßstab, der eine interessante Alternative zur Photolithographie mit energiereicher (UV- oder Röntgen-) Strahlung sein kann. Die Lochdichte, die dabei erreicht werden kann, ist $\approx 10^{11}$ Löchern cm^{-2} .^[191] Eine derart hohe Kapazität ist von Interesse im Hinblick auf das Gesetz von Moore über die Dichte von Komponenten in integrierten Schaltkreisen. Das lithographische Verfahren mit Block-Copolymeren beruht auf der selektiven Ozonisierung von Polyisopren oder Polybutadien in Block-Copolymeren mit Polystyrol als zweiter Komponente. Das Ozon spaltet die Doppelbindungen der ungesättigten Polymere, sodass die Fragmente diese anschließend ausgewaschen werden können. Auf diese Weise entstehen Loch- oder Streifenmuster in der Polystyrol-Matrix. Dieses Muster lässt sich durch Ätzen mit reaktiven Ionen von der Block-Copolymermaske auf das Silicat übertragen (Abbildung 13).

Auch magnetische Nanostrukturen sind durch Selbstorganisation mit Block-Copolymeren als Template hergestellt worden, wobei mehrere Verfahren angewendet wurden. Eine Möglichkeit besteht darin, vertikal ausgerichtete, hexagonal gepackte Zylinder aus einem asymmetrischen Copolymer herzustellen, um dann, wie in Abbildung 14 gezeigt, die mengenmäßig kleinere Komponente des zylinderbildenden Materials zu entfernen.^[194] Thurn-Albrecht et al. verwendeten Polystyrol-Polymethylmethacrylat (PS-PMMA)-Block-Copolymere und entfernten das in geringerem Anteil vorliegende PMMA durch kurzwellige UV-Strahlung. Gewissermaßen als Nebeneffekt erreichten sie dabei eine Vernetzung der PS-Domänen, sodass die glasförmige Matrix erhalten bleibt.^[194] Die auf diese Weise entstandenen Nanoporen wurden anschließend durch elektrolytische Abscheidungen von Co oder Cu gefüllt. So wird ein magnetischer Nanodraht mit einem hohen Anwendungspotenzial in ultradichten Speichermedien erzeugt.

Auch über ein dazu alternatives lithographisches Verfahren wurde berichtet. Dabei werden die in geringerem Anteil vorliegenden Domänen eines Diblock-Copolymerfilms, der

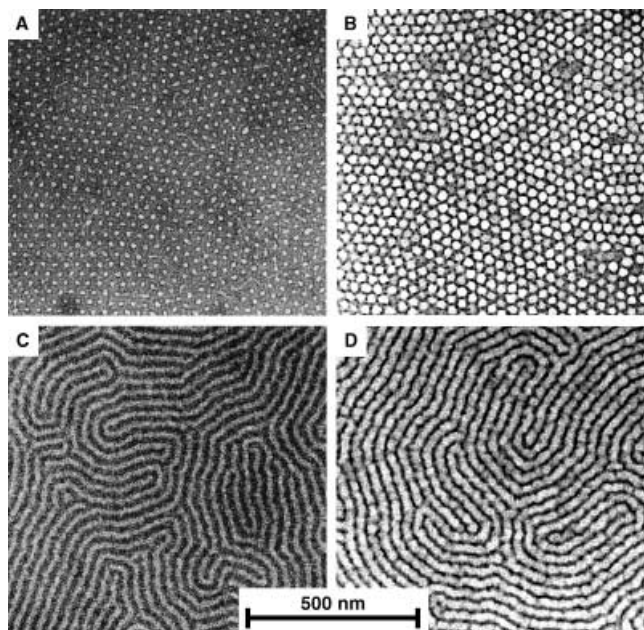


Abbildung 13. TEM-Aufnahmen von Filmmasken eines Polystyrol-Polybutadien-Diblock-Copolymers (a, c) und die daraus lithographisch hergestellten Muster aus Siliciumnitrid (b, d).^[191] Abdruck mit Genehmigung von C. Harrison und Science. Copyright ©1997 AAAS.

auf einer metallischen Multischichtstruktur abgeschieden wurde, selektiv durch Ätzen mit reaktiven Ionen (reactive ion etching, RIE) entfernt, wodurch eine Maske entsteht

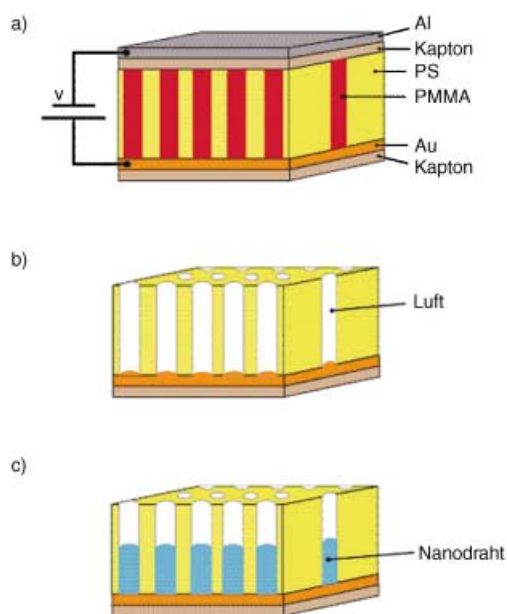


Abbildung 14. Schematische Darstellung der Herstellung dicht gepackter Nanodrahtanordnungen.^[194] a) Ein asymmetrisches Diblock-Copolymer wird bei einer Temperatur oberhalb des Glasübergangs zwischen zwei Elektroden unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes getempert. b) Nach dem Entfernen der Komponente, die den kleineren Anteil hat, bleibt ein nanoporöser Film zurück. c) Nanodrähte werden durch elektrolytische Abscheidung von Metallen in den Poren hergestellt. Abdruck mit Genehmigung von M. T. Tuominen und Science. Copyright ©2000 AAAS.

(Abbildung 15).^[195] Das verwendete Diblock-Copolymer bestand aus Polystyrol und *b*-Polyferrocenyldimethylsiloxan (PS-PFS), aus dem sich die PS-Anteile selektiv durch ein Sauerstoffplasma wegätzen lassen und PFS-Sphären zurückbleiben. Die SEM-Aufnahme einer so hergestellten Struktur ist in Abbildung 16 gezeigt. Das Maskenmuster wird durch

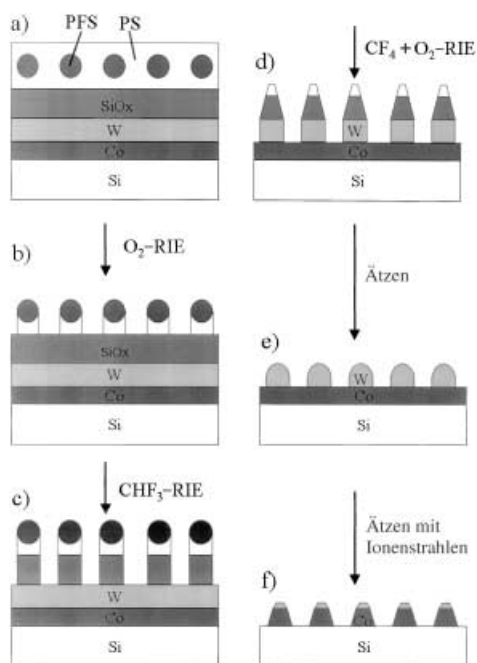


Abbildung 15. Herstellung magnetischer Cobalt-Punktmuster mithilfe der Block-Copolymer-Lithographie.^[195] a) Der Block-Copolymerfilm wird durch Aufschleudern auf eine Multischicht aufgebracht. b) Durch selektives Ätzen mit reaktiven Ionen (RIE) der PS-Domänen mit O_2 entsteht eine Maske. c, d) Zunächst wird die Silicat-, dann die Wolframschicht mit unterschiedlichen Ionenstrahlen geätzt. e) Das Silicat und das Polymer werden durch Hochdruck-RIE mit CHF_3 entfernt. f) Das Cobalt-Punktmuster wird durch Ätzen mit Ionenstrahlen erzeugt. PS = Polystyrol. Abruck mit Genehmigung.

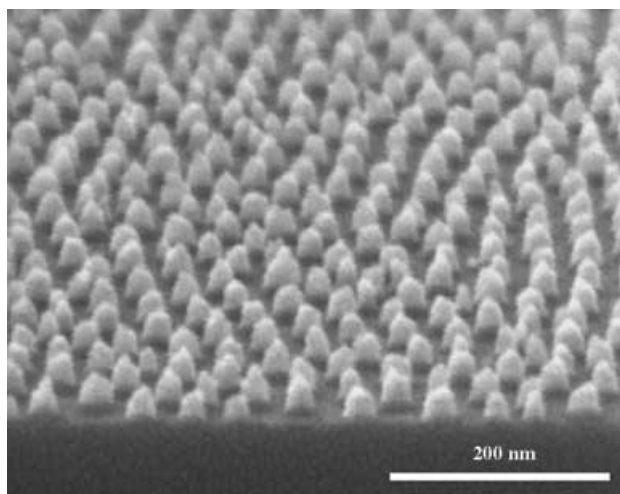


Abbildung 16. TEM-Aufnahme einer PS-PFS-Maske nachdem das PS durch O_2 -RIE entfernt wurde. PFS = *b*-Polyferrocenyldimethylsiloxan. Abruck mit Genehmigung nach Lit. [195].

RIE zunächst auf Silica (wegen der besseren Musterübertragung) und dann auf Wolfram übertragen. Die Mehrschichtstruktur ist notwendig, da magnetische Materialien wie Cobalt, Nickel oder Eisen sich nicht durch RIE ätzen lassen. Im nächsten Schritt werden das Polymer und das Silica entfernt. Schließlich wird das Muster von der Wolfram-Maske durch ein Ionenstrahl-Ätzverfahren auf die magnetische Cobaltschicht übertragen.

Wie im Abschnitt 3.1 erörtert wurde, ist die Musterbildung von anorganischen Nanopartikeln mithilfe von Block-Copolymer-Micellen, die auf einem festen Substrat adsorbiert sind, eine weitere interessante Anwendung der Selbstorganisation von Block-Copolymeren.

5. Flüssigkristalline Mesophasen

5.1. Micellen und Vesikeln

Micellen und Vesikeln aus Tensiden und Block-Copolymeren werden in großem Umfang in vielen Anwendungen eingesetzt, die von Hygieneprodukten bis hin zu Agrochemikalien und Pharmazeutika reichen und in denen Duftstoffe, Pestizide/Herbizide oder Wirkstoffe gelöst vorliegen sollen. Normalerweise werden durch diese Methode im Innern der Micellen eingeschlossene organische Verbindungen in der wässrigen Phase gelöst.

Der Hauptanwendungsbereich von Micellen und Vesikeln in der Nanotechnologie beruht auf ihrem Einsatz als Template bei der Herstellung von Nanopartikeln mit diversen Strukturen und Funktionalitäten. Auch über Reaktionen, mit denen der Kern organischer Nanopartikel vernetzt wird und die zu Partikeln mit funktionalisierten Beschichtungen führen (durch entsprechende Wahl der umgebenden Komponenten), ist berichtet worden.^[196–198] Insbesondere die Vernetzung der Kerne von Micellen aus nichttoxischem, biologisch abbaubarem Polylactid mit der endfunktionalisierte Polyethylenglycol-Korona führt zu sterisch stabilisierten und biokompatiblen Nanopartikeln, die zum Transport pharmazeutischer Wirkstoffe geeignet sind.^[196,197] Eine andere Möglichkeit besteht darin, die äußere Schale zu vernetzen und den Kern anschließend durch Ozonolyse zu entfernen.^[199] In ähnlicher Weise führt die Vernetzung der äußeren Schale von Vesikeln zu hohlen Nanopartikeln, in denen sich Verbindungen einschließen lassen.^[51,53,200,201] Alternative Methoden zum Wirkstofftransport mit Molekülkomplexen, Einschlussverbindungen und Mikroemulsionen werden an anderer Stelle erörtert.^[202]

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, lassen sich Micellen auch als Medien zur Herstellung anorganischer Nanopartikel einsetzen. Die Synthese von metallischen Nanopartikeln in wässrigen Block-Copolymer-Micellen hat große Aufmerksamkeit erfahren.^[78–91] Metallionen oder Komplexe, die in Wasser unlöslich sind, werden im Innern der Micelle eingeschlossen. Die mit Metallverbindungen beladenen Block-Copolymer-Micellen verhalten sich wie Nanoreaktoren, in denen durch Reduktion die Keimbildung und das Wachstum der Nanopartikel stattfindet. Die Anwendungsgebiete solcher Metall-Nanopartikel sind breit gestreut und erstrecken sich

von der Katalyse über elektrooptische Materialien (Quantenpunkte) bis zur Musterung von Halbleitern.^[90] Mit Block-Copolymer-Micellen lässt sich durch eine Veränderung der Copolymer-Zusammensetzung und des Molekulargewichts auch die Größe der Partikel steuern. Dies ist bei der Synthese magnetischer Nanopartikel von besonderer Bedeutung, da sicher gestellt werden muss, dass die Teilchen groß genug sind, um die Grenze zum Superparamagnetismus zu übersteigen. Gleichzeitig müssen sie aber klein genug sein, um eine einzelne Domänen ausbilden zu können (Abschnitt 3.6).

5.2. Lamellare Phasen

Auf lamellare Phasen (bei Flüssigkristallen mit geringem Molekulargewicht auch smektische Phase genannt) trifft man in verschiedenen Systemen, die von Tensiden in Lösung über Ton bis zu Block-Copolymeren reichen. Die Schichtstrukturen in Ton und Polymer-Ton-Nanocompositen wurden in Abschnitt 3.4 erörtert. Hier befassen wir uns mit vor kurzem beschriebenen High-Tech-Anwendungen von lamellaren Phasen in Block-Copolymeren.

Nichtzentrosymmetrische Strukturen können eine makroskopische elektrische Polarisation aufweisen und somit piezo- und pyroelektrische sowie nichtlineare optische Eigenschaften haben. Die Herstellung nichtzentrosymmetrischer Stapel aus Block-Copolymer-Lamellen gelang erstmals an Gemischen aus ABC-Triblock- und ac-Diblock-Copolymeren.^[203] Die erhaltene Struktur ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Sie ist gegenüber anderen Strukturen (getrennte Makrophasen, willkürlich lamellare und zentrosymmetrisch lamellare Stapel) bevorzugt, wenn der Unterschied zwischen den aA- und den cC- Kontaktenergien groß genug ist.

Es wurde vorgeschlagen, lamellare Block-Copolymerstrukturen für den Aufbau von ausschließlich auf Polymeren basierenden Feststoffbatterien durch Selbstorganisationsprozesse aufzubauen. Dazu benötigte man ein Triblock-Copolymer, in dem die drei Blöcke der Anode, dem Elektrolyt und der Kathode entsprechen.^[204] Dieser Aufbau hätte den Vorteil, dass ein Ausfließen von toxischem Elektrolyt verhindert wird und darüber hinaus das Herstellungsverfahren (z.B. durch Aufschleudern dünner Filme) problemlos sein sollte. Ähnliche Anwendungen lamellarer Block-Copolymere in Nanokondensatoren^[91] und Nanotransistoren sind diskutiert worden.

Nanostrukturen aus lamellaren Block-Copolymeren können als selektive eindimensionale dielektrische Reflektoren verwendet werden, wenn die Schichten dick (etwa im

Bereich der Wellenlänge des Lichts) und der Unterschied im Brechungsindex zwischen den Block-Komponenten groß genug ist. Polystyrol-Polyisopren-Diblock-Copolymere, die zusammen mit den entsprechenden Homopolymeren gequollen wurden, zeigen einen begrenzten Winkel-Sperrbereich im sichtbaren Licht, was für bestimmte photonische Anwendungen,^[205,206] z. B. als Wellenleiter, interessant sein könnte.^[207,208]

Diblock-Copolymere in Stab-Spiral-Form können eine Reihe von lamellaren Strukturen bilden, wie aus den Arbeiten von Chen et al.^[209] über Polystyrol-Poly(hexylisocyanat)-Diblock-Copolymere hervorgeht, die wellenförmig lamellare, Zickzack- und pfeilspitzenförmige Morphologien bilden. Die jeweilige Struktur entsteht dadurch, dass die Stabkomponente des Blockpolymers sich relativ zu den Schichten neigen; diese Neigung kann zwischen den einzelnen Domänen variieren. Die Ankopplung flüssigkristalliner Ordnungen an Block-Copolymere erweitert die Auswahl an Nanostrukturen beträchtlich, die den Nanotechnologen zur Verfügung stehen.

Inspiziert durch ein ähnliches Konzept konnten Ruokolainen et al. zeigen, dass sich Anordnungen in mehreren Nanolängenbereichen durch Komplexe aus Diblock-Copolymeren und dem amphiphilen langkettigen Alkohol Pentadecylphenol (PDP) erreichen lassen.^[210,211] Durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Alkohol und z. B. der NH-Gruppe im protoniertem Poly(4-vinylpyridin) (P4VP) entsteht ein Kamm-ähnlicher Block. Zwischen dem Alkohol und dem spiralförmigen Polystyrol-Block hingegen wurden keine Wasserstoffbrücken gebildet. Bei der Mikrophasentrennung der Schmelze des Diblocks wurden die üblichen geordneten Strukturen bestimmt. Zusätzlich jedoch konnte in der P4VP-PDP-Phase wegen der Bildung lamellarer Strukturen unterhalb des PDP-Phasenübergangs flüssigkristallin zu isotrop eine mesogene Ordnung beobachtet werden. Da der lamellar-isotrope Phasenübergang der PDP/P4VP-Lamellen unterhalb des Übergangs des PS-P4VP-Block-Copolymers auftritt, kann man die lamellaren Ordnungen eines Längenbereichs unabhängig vom anderen schalten. Es konnte gezeigt werden, dass dieser Übergang mit einer großen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, da das P4VP ein halbleitendes Polymer mit einer konjugierten Seitenkette ist. Die Möglichkeit, schaltbare Nanostrukturen mit Ordnungen in zwei und drei Dimensionen zu erzeugen, hat offensichtlich Bedeutung auch für andere Anwendungen, z.B. bei Nanosensoren, optischen Wellenleitern oder bei der Ausrichtung von Schichten in Flüssigkristalldisplays.

5.3. ABC-Triblockstrukturen

Das Phasenverhalten von ABC-Triblock-Polymeren ist sehr viel variantenreicher als das von AB-Diblock-Strukturen,^[212–214] da bei den Triblock- zwei unabhängige Zusammensetzungsparameter und drei Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter zu berücksichtigen sind, durch deren subtiles Zusammenspiel vielfältige Morphologien möglich sind. Beispiele für die komplizierten Morphologien, die auftreten können, sind in den Abbildungen 18 und 19 gezeigt. Über eine bemerkenswerte Struktur, in der Helices aus Polybuta-

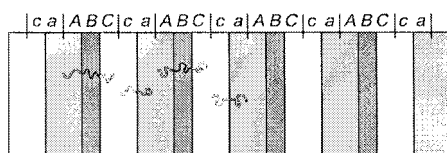


Abbildung 17. Schematische Darstellung einer nichtzentrosymmetrischen Lamellenstruktur im Gemisch eines ABC-Triblock- und eines ac-Diblock-Copolymers.^[203] Abruck mit Genehmigung von L. Leibler und Nature.

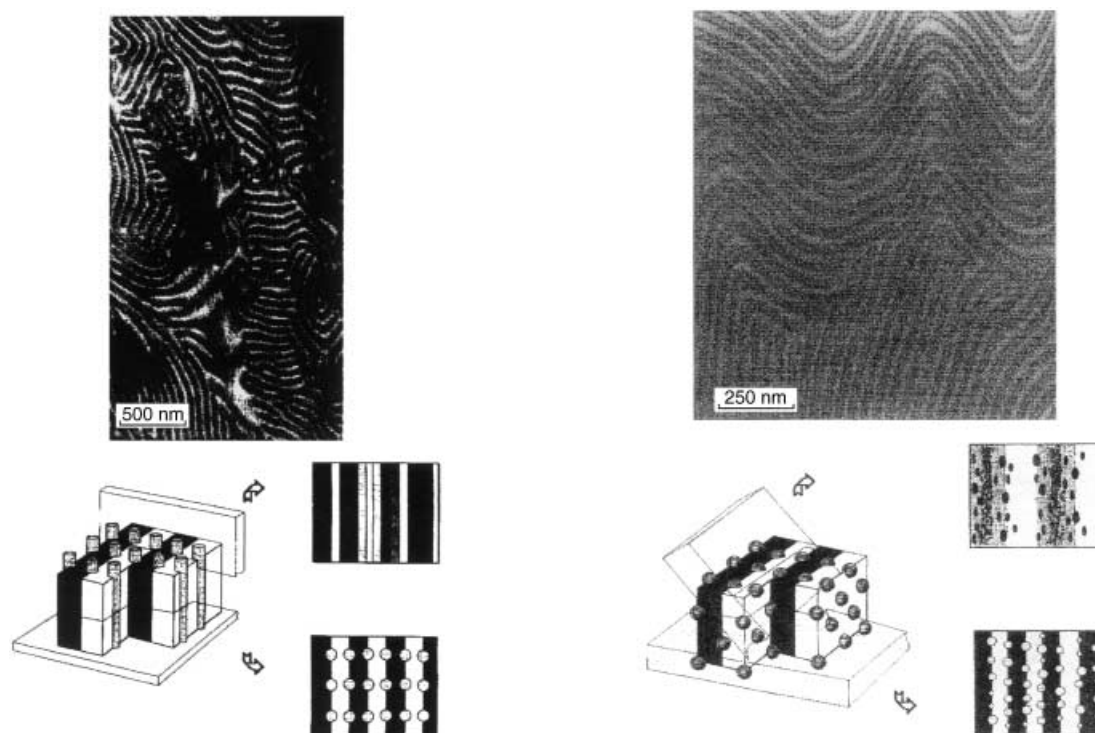


Abbildung 18. Beispiel-Morphologien, wie sie bei Poly(styrol)-*b*-Poly(butadien)-*b*-poly(methylmethacrylat)-Triblock-Copolymeren auftreten, die im mittleren Block eine Unterschusskomponente haben.^[216] Links: Zylinder an einer lamellaren Grenzfläche; rechts: Kugeln an einer lamellaren Grenzfläche („Ball-an-der-Wand“-Morphologie). Die oberen Bilder sind TEM-Aufnahmen, die unteren sind schematische Darstellungen. Abdruck mit Genehmigung. Copyright ©1995 ACS.

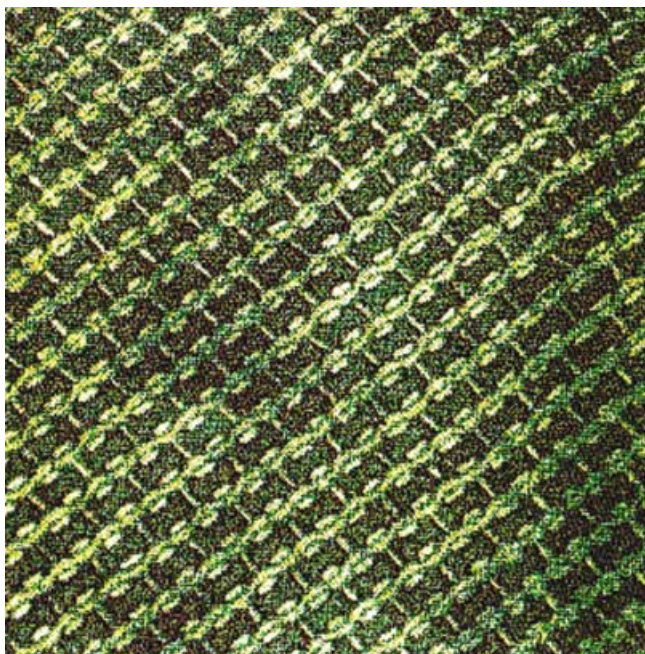


Abbildung 19. TEM-Aufnahme einer „Strickmuster“-Morphologie eines Triblock-Copolymers aus Poly(styrol)-*b*-Poly(ethylen-co-butyl)-*b*-Poly(methylmethacrylat) (gefärbt mit RuO₄).^[218] Abdruck mit Genehmigung. Copyright ©1998 ACS.

dien in einer PMMA-Matrix um Polystyrolzylinder gewickelt sind, ist berichtet worden.^[215] Das Auftreten komplexer Phasen, die durch Trennung inmitten eines Blocks an einer

AC Grenzfläche auftreten, ist theoretisch durch Stadler et al. untersucht worden,^[216] die bei einer Reihe von Morphologien eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment fanden. Es sollte jedoch betont werden, dass die Herausforderung, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen (etwa durch Tempern), bei ABC-Triblock-Copolymer-schmelzen anders als bei Diblock-Copolymeren^[217] noch größer ist. Dies liegt daran, dass ABC-Triblock-Copolymer-schmelzen normalerweise stark segregiert sind, sodass sich das Erreichen des Gleichgewichts nur mit größter Sorgfalt bestimmen lässt.

Rechnungen auf der Grundlage der Theorie des selbst-konsistenten gemittelten Feldes (self-consistent mean field theory, SCMF-Theorie) wurden herangezogen, um eine Reihe komplizierter Nanostrukturen auf der Oberfläche eines ABC-Triblocks vorherzusagen (Abbildung 20). Wegen räumlicher Beschränkungen und Oberflächenenergieeffekten werden sich solche Morphologien vielleicht nicht auf der Oberfläche einer makroskopischen Probe realisieren lassen.^[220,221] Sie könnten jedoch zugänglich werden, wenn eine glasartige Probe in Sektionen unterteilt wird. Mögliche Anwendungen von Oberflächenstrukturen eines ABC-Triblock-Copolymers werden erkennbar, wenn man berücksichtigt, dass sich Domänen selektiv mit Metallen oder Halbleitern dotieren lassen (Abbildung 2 für den Fall eines Diblock-Copolymers). Als mögliche Anwendungen sind zum einen Nanodrähte zu nennen, mit denen sich elektronische Nanobauteile ansprechen lassen, zum anderen dreifarbige Anordnungen für hochauflösende Displays.

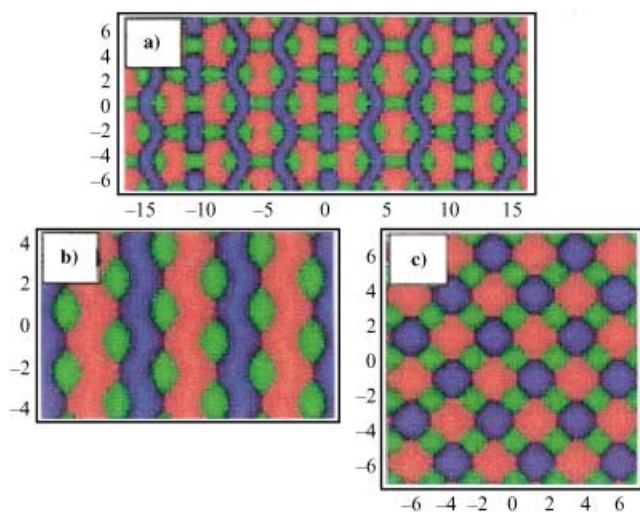


Abbildung 20. Beispiel-Morphologien bei linearen ABC-Triblock-Copolymeren, die nach der Theorie des selbstkonsistenten gemittelten Felds berechnet wurden.^[219] Abdruck mit Genehmigung von Z.-G. Wang.

5.4. Smektische und nematische Materialien

Konventionelle Methoden zur Herstellung von Flüssigkristalldisplays werden normalerweise nicht als Teil der Nanotechnologie betrachtet. Heute gebräuchliche Displays basieren auf nematischen Materialien, die in dünnen Filmen zwischen Elektroden aus beschichtetem Glas angebracht sind.

Mithilfe einer Anordnung aus verkapselten Flüssigkristallzellen gelang die Herstellung eines Flüssigkristalldisplays auf einem einzigen Substrat, wodurch letztlich flexible oder wie Farbe auftragbare Displays entwickelt werden könnten.^[222] Polymerschichtstrukturen entstehen in einem Selbstorganisationsprozess durch die Phasentrennung eines photopolymerisierbaren Polymervorstufe und einem nematischen Flüssigkristall. Durch die horizontale Schichtenbildung entstehen die Wände der Zellen und durch die vertikale (mit einer anderen UV-Wellenlänge) werden Verschlussdeckel erzeugt. Gegenwärtig wird diese Methode dazu verwendet, mikrometergroße Polymerzellen herzustellen, obwohl durch den Gebrauch härterer Strahlung eine Ausdehnung in den Nanometerbereich möglich sein sollte.

Normalerweise ist eine nematische Phase trüb, da das Licht an den fluktuierenden mikrometergroßen Domänen unterschiedlicher Ausrichtung gestreut wird (was zu Variationen des Brechungsindex führt, da der Brechungsindex flüssigkristalliner Phasen anisotrop ist). Anhand nanometergroßer phasenseparierter Strukturen, die in einer inversen lyotropen Struktur aus Tensidmicellen in einer Flüssigkristallmatrix erhalten worden waren, konnte gezeigt werden, dass die Strukturen eine transparente nematische Phase bilden.^[223] In einer solchen „Nanoemulsion“ zerstören die Tensidtröpfchen die Fernordnung der nematischen Phase, was, unter Beibehaltung der lokalen nematischen Ordnung, zur optischen Isotropie und somit zur Transparenz führt. Mischungen aus sphärischen Kolloid-Partikeln mit Flüssig-

kristallen führen auch zu einer phasenseparierten Struktur, da die Kolloid-Partikel unterhalb der Temperatur des isotrop-nematischen Phasenübergangs aus den nematischen Tröpfchen ausgestoßen werden.^[224] Dieser Partikelausschluss erfolgt, weil zum Einbau von Defekten, d.h. von Kolloid-Partikeln, in die nematische Phase eine zu hohe Energie aufgebracht werden müsste. Die Kolloid-Partikel trennen sich daher ab und bilden ein zusammenhängendes Netz (dessen Zweige mehrere Nanometer dick sind). Im Ergebnis entsteht dabei ein wachseweicher Feststoff mit großem Speichervermögen.

5.5. Diskotische Flüssigkristalle

Säulenförmige Phasen aus diskotischen Flüssigkristallen, beispielsweise aus Triphenylenen, bilden eindimensionale Leiter, da die π^* -Orbitale der Aryl-Einheiten überlappen, die von einer isolierenden Kohlenwasserstoffhülle umgeben sind.^[225,226] Jede Säule lässt sich daher als ein Nanodraht auffassen, was zu Anwendungen in der molekularen Elektronik und hier insbesondere im Bereich der Gassensoren geführt hat.^[227] Diese Nanodrähte könnten auch in molekularen elektronischen Bauteilen wie elektrolumineszierenden Displays oder dreidimensionalen integrierten Schaltkreisen zum Einsatz kommen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Durch Selbstorganisation lassen sich Nanostrukturen in kolloidalen, amphiphilen, polymeren und biomolekularen Materialien erzeugen. In diesem Aufsatz wurden zunächst die grundlegenden Prinzipien der Selbstorganisation erörtert. Danach wurden ausgewählte Beispiele für Selbstorganisationsverfahren zur Herstellung von Nanostrukturen und Nanobauteilen diskutiert. Ein Hauptthema war dabei die Selbstorganisation weicher Materialien (synthetischer und biologischer) und ihre Nutzung zur makroskopischen sowie Templat-vermittelten Herstellung von Nanostrukturen aus anorganischen Materialien. Die Zahl der Strukturen, die sich unter Gleichgewichtsbedingungen herstellen lassen, hängt (im Sinne der Phasenregel nach Gibbs) von der Zahl der Komponenten des Systems ab. Im Fall eines ABC-Triblock-Copolymers beispielsweise führt dies zu einer großen Zahl möglicher Nanostrukturen mit verschiedenen Symmetrien. Ein weiterer Komplexitätsgrad im Phasenverhalten wird durch die Verknüpfung verschiedener Ordnungsarten erreicht, z. B. durch die der Ausrichtungsordnung von Flüssigkristallen mit translational geordneten Block-Copolymer-Nanostrukturen.

Auch Nichtgleichgewichtsprozesse lassen sich zur Herstellung von Nanostrukturen wie Nanomotoren oder Nanoantrieben heranziehen. Genau genommen können auch Nichtgleichgewichtsstrukturen nützlich sein, da sich diese bei der Templat-vermittelten Herstellung harter Materialien einfangen lassen. Man sollte sich vor Augen halten, dass die große strukturelle Diversität und der Zugang zu Nichtgleichgewichtsstrukturen unterschiedliche Aspekte der auf nicht-

kovalenten Wechselwirkungen beruhenden schwachen Ordnungen sind, die für weiche Materialien charakteristisch sind.

Viele Anstrengungen werden derzeit unternommen, um selbstorganisierende weiche Materialien für die Nanotechnologie zu nutzen. Betrachten wir zunächst die Nanostrukturen. Die vermutlich ersten kommerziellen Produkte werden Nanopartikel sein, die in micellaren oder vesikulären Nanoreaktoren hergestellt worden sind, gefolgt von mesoporösen, durch Template hergestellte Materialien für Katalysatoren und Trennstoffe. Der Gebrauch von komplizierten Strukturen, beispielsweise denen aus ABC-Triblock-Copolymeren, ist derzeit noch nicht absehbar. Anwendungen der Biomineralisation (in Prothesen, künstlichen Knochen oder Zähnen) liegen zeitlich näher. Die Entwicklung von Wirkstofftransportsystemen auf der Basis funktionalisierter Nanopartikel ist derzeit Gegenstand intensiver Forschungsaktivitäten. Es konnte an dieser Stelle nur ein kleiner Teil der vielen verschiedenen Ansätze herausgestellt werden. Der Verwendung von Block-Copolymerfilmen in der Nanolithographie und bei der Musterung von Nanopartikeln in geordnete Strukturen wird ebenfalls viel Aufmerksamkeit geschenkt.

Die sicherlich wichtigste Nanofunktionseinheit ist der Nanomotor; Selbstorganisationsprozesse zur Herstellung einfacher oszillierender „Motoren“ sind bereits entwickelt worden. Um gerichtete Motoren mit erneuerbaren Energiequelle bauen zu können, hat man sich von der Natur inspirieren lassen, wobei die ATP-Synthese die Rolle der linearen und der rotatorischen Motoren unterstreicht. Auf diesem Gebiet hat die supramolekulare Chemie viel zu bieten, doch würde dies den Rahmen dieses Aufsatzes sprengen. Andere Nanofunktionseinheiten werden passive Nanostrukturen wie Wellenleiter und optische Filter enthalten, die sich durch Selbstorganisationsprozesse herstellen lassen werden. Nanodrähte und ferroelektrische piezo- und pyroelektrische Strukturen können auch hergestellt werden. Ebenso lassen sich selbstorganisierte Nanokondensatoren und Nanotransistoren vorstellen, obwohl auf diesem Gebiet bislang relativ wenig Forschung stattgefunden hat. Durch Kombinationen aus der reichen Palette der zur Verfügung stehenden selbstorganisierten Nanostrukturelemente mit geeigneten Energiequellen (z. B. eine strukturierte, polymere Feststoffbatterie) sollten sich eigens zugeschnittene Nanofunktionseinheiten leicht zusammensetzen lassen. Das hauptsächliche Hindernis liegt darin, dass bestimmte nichtperiodische Strukturen atomare oder molekulare Manipulationen erfordern, die sich durch Selbstorganisationsprozesse allein nicht bewerkstelligen lassen.

Die Zeit ist nun reif, die Früchte der Forschung der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiet der weichen Materialien zu ernten und die Vorteile der Selbstorganisation zu nutzen, um maßgeschneiderte Nanostrukturen herzustellen. Die Diversität möglicher Nanostrukturen und die Verfahren, mit denen sich diese herstellen lassen, sind wie auf einem reichhaltigen Buffet angerichtet. In diesem Aufsatz konnten lediglich kleine Häppchen gereicht werden, doch hoffentlich genug, um auf den Geschmack zu kommen.

Die AFM-Bilder, die für die Gestaltung des Vortitels verwendet wurden, zeigen Block-Copolymer-Filme und wurden von Dr. T. Mykhaylyk, University of Leeds, aufgenommen.

Eingegangen am 24. Juli 2002 [A546]

Übersetzt von Dr. Rüdiger Faust, London

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] K. E. Drexler, *Engines of Creation*, Fourth Estate, London, **1990**.
- [3] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349.
- [4] I. W. Hamley, *Introduction to Soft Matter*, Wiley, Chichester, **2000**.
- [5] R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford University Press, Oxford, **2002**.
- [6] C. M. Niemeyer, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4128.
- [7] S. L. Gillett, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 168.
- [8] R. A. L. Jones in *Emerging Themes in Polymer Science* (Hrsg.: A. J. Ryan), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [9] M. Shimomura, T. Sawadaishi, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, *6*, 11.
- [10] J. H. Fendler, *Korean J. Chem. Eng.* **2001**, *18*, 1.
- [11] *Nanotechnology* (Hrsg.: G. Timp), Springer, New York, **1999**.
- [12] T. J. Deming, V. P. Conticello, D. A. Tirrell in *Nanotechnology* (Hrsg.: G. Timp), Springer, New York, **1999**, S. 371.
- [13] *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics, Bristol, **1996**.
- [14] D. P. E. Dickson in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics, Bristol, **1996**, S. 459.
- [15] L. C. Klein in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics, Bristol, **1996**, S. 147.
- [16] G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science* **2002**, *295*, 2418.
- [17] N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 521.
- [18] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, *295*, 2400.
- [19] *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**.
- [20] S. Asakura, F. Oosawa, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1255.
- [21] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [22] J. M. Seddon, *Biochim. Biophys. Acta* **1990**, *1031*, 1.
- [23] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1976**, *72*, 1525.
- [24] D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*, Wiley, New York, **1999**.
- [25] J. N. Onuchic, Z. Schulten-Luthey, P. G. Wolynes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 545.
- [26] C. M. Dobson, A. Sali, M. Karplus, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 868.
- [27] K. A. Dill, *Protein Sci.* **1999**, *8*, 1166.
- [28] M. Karplus, D. L. Weaver, *Protein Sci.* **1994**, *3*, 650.
- [29] S. S. Plotkin, J. Wang, P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2932.
- [30] V. S. Pande, A. Y. Grosberg, T. Tanaka, D. S. Rokhsar, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1998**, *8*, 68.
- [31] V. S. Pande, A. Y. Grosberg, T. Tanaka, *Biophys. J.* **1997**, *73*, 3192.

- [32] S. Izrailev, S. Stepaniants, M. Balsera, Y. Oono, K. Schulten, *Biophys. J.* **1997**, 72, 1568.
- [33] C. Lieber, *Sci. Am.* **2001**, 285(3), 51.
- [34] Q. Lu, L. Wang, A. G. Frutos, A. E. Condon, R. M. Corn, L. M. Smith, *Nature* **2000**, 403, 175.
- [35] C. M. Niemeyer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, 4, 609.
- [36] C. M. Niemeyer, L. Boldt, B. Ceyhan, D. Blohm, *Anal. Biochem.* **1999**, 268, 54.
- [37] E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan, G. Ben-Yoseph, *Nature* **1998**, 391, 775.
- [38] A. M. Cassel, W. A. Scrivens, J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1528; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1670.
- [39] J. L. Coffey, S. R. Bigham, R. F. Pinizzotto, H. Yang, *Nanotechnology* **1992**, 3, 69.
- [40] I. Willner, F. Patolsky, J. Wasserman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1861.
- [41] J.-H. Chen, N. R. Kallenbach, N. C. Seeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6402.
- [42] E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, N. C. Seeman, *Nature* **1998**, 394, 539.
- [43] C. M. Niemeyer, *Appl. Phys. A* **1999**, 68, 119.
- [44] M. C. Goodall, *Arch. Biochem. Biophys.* **1971**, 147, 129.
- [45] *Molecular Biology of Ionic Channels*, Vol. 33 (Hrsg.: W. S. Agnew, T. Claudio, F. J. Sigworth), Academic Press, San Diego, **1988**.
- [46] *Membrane Permeability, Current Topics in Membranes*, Vol. 48 (Hrsg.: D. W. Deamer, A. Kleinzeller, D. M. Fambrough), Academic Press, San Diego, **1999**.
- [47] D. S. Cafiso, *Membrane Permeability, Current Topics in Membranes*, Vol. 48, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [48] Y. Cheng, R. J. Bushby, S. D. Evans, P. F. Knowles, R. E. Miles, S. D. Ogier, *Langmuir* **2001**, 17, 1240.
- [49] T. M. Fyles, W. F. van Straaten-Nijenhuis in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 53.
- [50] K. S. Åkerfeldt, P. K. Kienker, J. D. Lear, W. F. Degradó in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 659.
- [51] C. Nardin, T. Hirt, J. Leukel, W. Meier, *Langmuir* **2000**, 16, 1035.
- [52] W. Meier, C. Nardin, M. Winterhalter, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4599.
- [53] C. Nardin, J. Widmer, M. Winterhalter, W. Meier, *Eur. Phys. J. E* **2001**, 4, 403.
- [54] M. Sauer, W. Meier, *Chem. Commun.* **2001**, 55.
- [55] M. Sauer, D. Streich, W. Meier, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1649.
- [56] J. A. Speir, S. Munski, G. Wang, T. S. Baker, J. E. Johnson, *Structure* **1995**, 3, 63.
- [57] N. M. Green, *Adv. Protein Chem.* **1975**, 29, 85.
- [58] C. Booth, R. J. Bushby, Y. Cheng, S. D. Evans, Q. Liu, H. Zhang, *Tetrahedron* **2001**, 57, 9859.
- [59] E. Regis, *Nano. The Emerging Science of Nanotechnology: Remaking the World—Molecule by Molecule*, Little, Brown, Boston, **1995**.
- [60] M. Gómez-López, J. F. Stoddart in *Handbook of Nanostructured Materials*, Vol. 5 (Hrsg.: H. S. Nalwa), Academic, San Diego, **2000**, S. 225.
- [61] *Molecular Machines and Motors*, Vol. 99 (Hrsg.: J. P. Sauvage), Springer, Heidelberg, **2001**.
- [62] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, Wiley, New York, **1995**.
- [63] J. Nardi, R. Bruinsma, E. Sackmann, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 5168.
- [64] A. Terray, J. Oakey, D. W. M. Marr, *Science* **2002**, 296, 1841.
- [65] D. E. Bennett, B. S. Gallardo, N. L. Abbott, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6499.
- [66] L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London* **1890**, 47, 364.
- [67] M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama, S. Nakata, *Langmuir* **2001**, 17, 7124.
- [68] Y. Hayashima, M. Nagayama, Y. Doi, S. Nakata, M. Kimura, M. Iida, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1386.
- [69] R. Yoshida, K. Uchida, Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano, *Nature* **1995**, 374, 240.
- [70] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5134.
- [71] C. J. Crook, A. Smith, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1367.
- [72] E. Cartlidge, *Phys. World* **2001**, 14(4), 42.
- [73] *Technology Alert: Nanotechnology. The Huge Opportunity that comes from Thinking Small*, Report, Institute of Nanotechnology, London, **2001**.
- [74] G. Stix, *Sci. Am.* **2001**, 285(9), 26.
- [75] H. J. Fecht in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics, Bristol, **1996**, S. 89.
- [76] R. E. Rosensweig (Ferrofluidics Corporation), US 3917538 **1975**.
- [77] G. M. Chow, K. E. Gonsalves in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics, Bristol, **1996**, S. 55.
- [78] Y. N. C. Chan, R. R. Schrock, R. E. Cohen, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 24.
- [79] R. T. Clay, R. E. Cohen, *Supramol. Sci.* **1995**, 2, 183.
- [80] B. H. Sohn, R. E. Cohen, *Acta Polym.* **1996**, 47, 340.
- [81] L. Bronstein, M. Seregina, P. Valetsky, U. Breiner, V. Abetz, R. Stadler, *Polym. Bull.* **1997**, 39, 361.
- [82] L. Bronstein, D. Chernyshov, P. Valetsky, *Langmuir* **1999**, 15, 83.
- [83] L. M. Bronstein, S. N. Sidorov, P. M. Valetsky, J. Hartmann, H. Cölfen, M. Antonietti, *Langmuir* **1999**, 15, 6256.
- [84] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, E. S. Obolonkova, A. R. Khokhlov, *Langmuir* **2000**, 16, 3626.
- [85] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, A. R. Khokhlov, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 230, 140.
- [86] M. Moffitt, L. McMahon, V. Pessel, A. Eisenberg, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1185.
- [87] M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 1000.
- [88] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 337.
- [89] J. Spatz, S. Mössmer, M. Möller, M. Kocher, D. Neher, G. Wegner, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 473.
- [90] B. Koslowski, S. Strobel, T. Herzog, B. Heinz, H. G. Boyen, R. Notz, P. Ziemann, J. P. Spatz, M. Möller, *J. Appl. Phys.* **2000**, 87, 7533.
- [91] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195.
- [92] L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, P. M. Valetsky, *Langmuir* **1999**, 15, 6195.
- [93] J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H.-G. Boyen, P. Ziemann, B. Kabius, *Langmuir* **2000**, 16, 407.
- [94] W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Nature* **2001**, 414, 735.
- [95] W. A. Lopes, *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 031606.
- [96] A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, S. Leporatti, I. L. Radtchenko, E. Donath, H. Möhwald, *Colloids Surf. A* **2002**, 198–200, 535.
- [97] G. B. Sukhorukov, A. S. Susa, S. Davis, S. Leporatti, E. Donath, J. Hartmann, H. Möhwald, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 247, 251.
- [98] I. L. Radtchenko, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, *Colloids Surf. A* **2002**, 202, 127.
- [99] X. Liu, L. Fu, S. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 231.

- [100] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **1999**, 283, 661.
- [101] S. Hong, C. A. Mirkin, *Science* **2000**, 288, 1808.
- [102] K.-B. Lee, S.-J. Park, C. A. Mirkin, J. C. Smith, M. Mrksich, *Science* **2002**, 295, 1702.
- [103] C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607.
- [104] C. A. Mirkin, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2258.
- [105] S.-J. Park, T. A. Taton, C. A. Mirkin, *Science* **2002**, 295, 1503.
- [106] J. Haus, *J. Mod. Opt.* **1994**, 41.
- [107] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. E* **1998**, 58, 3896.
- [108] K. Busch, S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 83, 967.
- [109] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132.
- [110] H. W. Deckmann, J. H. Dunsmuir, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, 41, 377.
- [111] S. H. Park, Y. Xia, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1045.
- [112] P. C. Ohara, D. V. Leff, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 3466.
- [113] A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir* **1996**, 12, 1303.
- [114] Y. A. Vlasov, X.-Z. Bo, J. C. Sturm, D. J. Norris, *Nature* **2001**, 414, 289.
- [115] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, 385, 321.
- [116] L. Ramos, T. C. Lubensky, N. Dan, P. Nelson, D. A. Weitz, *Science* **1999**, 286, 2325.
- [117] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [118] O. D. Velev, P. M. Tessier, A. M. Lenhoff, E. W. Kaler, *Nature* **1999**, 401, 548.
- [119] J. E. G. J. Wijnhoven, W. L. Vos, *Science* **1998**, 281, 802.
- [120] G. Subramania, K. Constant, R. Biswas, M. M. Sigalas, K.-M. Ho, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 3933.
- [121] P. Jiang, J. Cizeron, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7957.
- [122] P. Jiang, J. F. Bertone, V. L. Colvin, *Science* **2001**, 291, 453.
- [123] S. A. Johnson, P. J. Ollivier, T. E. Mallouk, *Science* **1999**, 283, 963.
- [124] W. Lee, S. A. Pruzinsky, P. V. Braun, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 271.
- [125] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, 274, 959.
- [126] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurachi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1994**, 32, 625.
- [127] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurachi, O. Kamigaito, K. Kaji, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1995**, 33, 1039.
- [128] E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 29.
- [129] A. C. Balazs, C. Singh, E. Zhulina, Y. Lyatskaya, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 651.
- [130] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 138, 108.
- [131] P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 11.
- [132] *Polymer-Clay Nanocomposites* (Hrsg.: T. J. Pinnavaia, G. W. Beall), Wiley, Chichester, **2000**.
- [133] *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modeling* (Hrsg.: R. Krishnamoorti, R. A. Vaia), American Chemical Society, Washington, DC, **2001**.
- [134] „High IV Polyester Compositions Containing Platelet Particles“: J. C. Matayabas, S. C. Turner, B. J. Sublett, G.-W. Connell, J. W. Gilmer, R. B. Barbee, US Patent 6,084,019 **2000**.
- [135] J.-C. P. Gabriel, P. Davidson, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 9.
- [136] O. Pelletier, C. Bourgaux, O. Diat, P. Davidson, J. Livage, *Eur. Phys. J. E* **2000**, 2, 191.
- [137] S. Lamarque-Forget, O. Pelletier, I. Dozov, P. Davidson, P. Martinot-Lagarde, J. Livage, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1267.
- [138] J.-C. P. Gabriel, F. Camerel, B. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, *Nature* **2001**, 413, 504.
- [139] Y. Maeda, S. Hachisu, *Colloids Surf.* **1983**, 6, 1.
- [140] A. B. D. Brown, S. M. Clarke, A. R. Rennie, *Langmuir* **1998**, 14, 3129.
- [141] A. B. D. Brown, C. Ferrero, T. Narayanan, A. R. Rennie, *Eur. Phys. J. B* **1999**, 11, 481.
- [142] F. M. van der Kooij, K. Kassapidou, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **2000**, 406, 868.
- [143] M. Bates, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 6193.
- [144] I. W. Hamley, V. Castelletto, J. Fundin, M. Crothers, D. Attwood, I. Talmon, **2002**, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [145] B. Wolk in *Nanotechnology* (Hrsg.: B. C. Crandall), MIT Press, Cambridge, MA, **1996**.
- [146] T. Douglas, M. Young, *Nature* **1998**, 393, 152.
- [147] T. Douglas, M. Young, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 679.
- [148] D. Ferber, *Science* **2001**, 294, 1638.
- [149] T. Segura, L. D. Shea, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, 31, 25.
- [150] S. Afione, R. Kotin, *Chem. Ind.* **2002**, (4), 16.
- [151] M. A. Woolfert, V. Schacht, V. Toncheva, K. Ulbrich, O. Nazarova, L. W. Seymour, *Hum. Gene Ther.* **1996**, 7, 2123.
- [152] C. W. Pouton, P. Lucas, B. J. Thomas, A. N. Uduchi, D. A. Milroy, S. H. Moss, *J. Controlled Release* **1998**, 53, 289.
- [153] H. Pollard, J.-S. Remy, G. Loussouarn, S. Demolombe, J.-P. Behr, D. Escande, *J. Biol. Chem.* **1998**, 273, 7507.
- [154] H.-K. Nguyen, P. Lemieux, S. V. Vinogradov, C. L. Gebhart, N. Guérin, G. Paradis, T. K. Bronich, V. Y. Alakhov, A. V. Kabanov, *Gene Ther.* **2000**, 7, 126.
- [155] C. L. Gebhart, A. V. Kabanov, *J. Controlled Release* **2001**, 73, 401.
- [156] P. Badnyopadhyay, X. Ma, C. Linehan-Stieers, B. T. Kren, C. J. Steer, *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 10163.
- [157] E. Dodds, T. A. Piper, S. J. Murphy, G. Dickson, *J. Neurochem.* **1999**, 72, 2105.
- [158] O. Boussif, F. Lezoualc'h, M. A. Zanta, M. D. Mergny, D. Scherman, B. Demeneix, J. P. Behr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, 7297.
- [159] A. R. Klemm, D. Young, J. B. Lloyd, *Biochem. Pharmacol.* **1998**, 56, 41.
- [160] W. T. Godbey, K. K. Wu, A. G. Mikos, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 5177.
- [161] C. Horbinski, M. K. Stachowiak, D. Higgins, S. G. Finnegan, *BMC Neurosci.* **2001**, 2, 2.
- [162] S. Mann, *Biomaterialization. Principles and Concepts in Bioinorganic Materials Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
- [163] „Magnetizable Device“: E. L. Mayes, M. V. Tyler, International Patent Application WO 98/22942 **1998**.
- [164] www.nanomagnetism.com, **2002**.
- [165] F. C. Meldrum, B. R. Heywood, S. Mann, *Science* **1992**, 257, 522.
- [166] „Protein Magnetism“: S. Mann, US patent 5,941,219 **1996**.
- [167] K. K. W. Wong, T. Douglas, S. Gider, D. D. Awschalom, S. Mann, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 279.
- [168] R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, *Science* **2001**, 294, 1901.
- [169] S. Mann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3392.
- [170] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12700.
- [171] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, A. P. Alivisatos, *Science* **2001**, 291, 2115.
- [172] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, 268, 1728.
- [173] L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3168.
- [174] L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **1996**, 272, 1777.
- [175] S. I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L. S. Li, K. E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, 276, 384.
- [176] H.-A. Klok, S. Lecommandoux, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1217.
- [177] M. E. Raimondi, J. M. Seddon, *Liq. Cryst.* **1999**, 26, 305.

- [178] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [179] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [180] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [181] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138.
- [182] S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 269, 1242.
- [183] G. S. Attard, P. N. Bartlett, N. R. B. Coleman, J. M. Elliott, J. R. Owen, J. H. Wang, *Science* **1997**, 278, 838.
- [184] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [185] K. M. Ryan, N. R. B. Coleman, D. M. Lyons, J. P. Hanrahan, T. R. Spalding, M. A. Morris, D. C. Steytler, R. K. Heenan, J. D. Holmes, *Langmuir* **2002**, 18, 4996.
- [186] S. Mann in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9 (Hrsg.: J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 53.
- [187] E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 775.
- [188] S. Rimmer in *Emerging Themes in Polymer Science* (Hrsg.: A. J. Ryan), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [189] S. Oliver, A. Kuperman, N. Coombs, A. Lough, G. A. Ozin, *Nature* **1995**, 378, 47.
- [190] S. Oliver, G. A. Ozin, L. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 948.
- [191] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science* **1997**, 276, 1401.
- [192] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1998**, 16, 544.
- [193] R. R. Li, P. D. Dapkus, M. E. Thompson, W. G. Jeong, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 1689.
- [194] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science* **2000**, 290, 2126.
- [195] J. Y. Cheng, C. A. Ross, V. Z.-H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink, G. J. Vancso, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1174.
- [196] M. Iijima, Y. Nagasaki, T. Okano, M. Kato, K. Kataoka, *Macromolecules* **1999**, 32, 1140.
- [197] K. Emoto, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Langmuir* **1999**, 15, 5212.
- [198] H. Otsuka, Y. Nagasaki, K. Kataoka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 3.
- [199] S. Stewart, G. Liu, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 1048.
- [200] H. Aranda-Espinoza, H. Bermudez, F. S. Bates, D. E. Discher, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 208301.
- [201] R. Dimova, U. Seifert, B. Pouligny, S. Förster, H.-G. Döbereiner, *Eur. Phys. J. E* **2002**, 7, 241.
- [202] K.-H. Frömming in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 445.
- [203] T. Goldacker, V. Abetz, R. Stadler, I. Erukhimovich, L. Leibler, *Nature* **1999**, 398, 137.
- [204] P. Kofinas, University of Maryland, **2002**, persönliche Mitteilungen.
- [205] A. Urbas, Y. Fink, E. L. Thomas, *Macromolecules* **1999**, 32, 4748.
- [206] Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.* **1999**, 17, 1963.
- [207] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. G. Zimba, J. F. Rabolt, *Macromolecules* **1995**, 28, 5811.
- [208] A. C. Edrington, A. M. Urbas, P. DeRege, C. X. Chen, T. M. Swager, N. Hadjichristidis, M. Xenidou, L. J. Fetters, J. D. Joannopoulos, Y. Fink, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 421.
- [209] J. T. Chen, E. L. Thomas, C. K. Ober, G.-P. Mao, *Science* **1996**, 273, 343.
- [210] J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Science* **1998**, 280, 557.
- [211] J. Ruokolainen, M. Saariaho, O. Ikkala, G. ten Brinke, E. L. Thomas, M. Torkkeli, R. Serimaa, *Macromolecules* **1999**, 32, 1151.
- [212] I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.
- [213] V. Abetz in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Hrsg.: J. E. Mark), Wiley, New York, **2002**.
- [214] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today* **1999**, 52(2), 32.
- [215] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1051.
- [216] R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules* **1995**, 28, 3080.
- [217] P. M. Lipic, F. S. Bates, M. W. Matsen, *J. Polym. Sci. Part B* **2001**, 37, 2229.
- [218] U. Breiner, U. Krappe, E. L. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, 31, 135.
- [219] Y. Bohbot-Raviv, Z.-G. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 3428.
- [220] A. Böker, A. H. E. Müller, G. Krausch, *Macromolecules* **2001**, 34, 7477.
- [221] N. Rehse, A. Knoll, M. Konrad, R. Magerle, G. Krausch, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 035505.
- [222] R. Penterman, S. I. Klink, H. de Koning, G. Nisato, D. J. Broer, *Nature* **2002**, 417, 55.
- [223] J. Yamamoto, H. Tanaka, *Nature* **2001**, 409, 321.
- [224] S. P. Meeker, W. C. K. Poon, J. Crain, E. M. Terentjev, *Phys. Rev. E* **2000**, 61, 6083.
- [225] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, K. J. Donovan, T. Kreouzis, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 13274.
- [226] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, K. J. Donovan, B. Movaghar, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 3063.
- [227] N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, B. Movaghar, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2081.