

Auf dem Weg zum voll durchstimmbaren photonischen Kristall

Thomas Hellweg*

Gele · Kolloide · Photonische Kristalle · Polymere · Selbstheilung

Natürlich vorkommende Materialien wie Perlmutt oder Opale, die in der Lage sind, den Lichtfluss zu modulieren, haben Menschen schon seit Jahrhunderten fasziniert. Vor ca. 20 Jahren wurde für diese Art von Materialien, die eine Bandlücke im sichtbaren Bereich aufweisen, von Yablonovitch der Begriff „photonischer Kristall“ geprägt.^[1] Die Geschichte dieses äußerst aktiven Forschungsgebietes reicht aber natürlich viel weiter zurück, und zwar bis ins 19. Jahrhundert.

Zurzeit ist die Suche nach Verfahren zur Herstellung künstlicher photonischer Kristalle eine bedeutende Aufgabe der Kolloidforschung, und es gibt auch zahlreiche Untersuchungen zu den Eigenschaften dieser Materialien.^[2] Trotz der intensiven Forschung ist die Herstellung solcher Materialien in großem Maßstab noch immer schwierig, und typischerweise können nur relativ kleine Kristalle (im μm -Bereich) erhalten werden. In diesem Zusammenhang ist ein aktueller Beitrag von St. John Iyer und Lyon von großer Bedeutung,^[3] in dem die Fähigkeit zur Selbstheilung kolloidaler Kristalle auf der Basis von Mikrogelen aus Poly(*N*-isopropylacrylamid) (PNIPAM) durch Mikroskopie untersucht wird. PNIPAM-Mikrogele sind Kolloide die einen so genannten Volumenphasenübergang [volume phase transition (VPT)] zeigen. Dieser Übergang zwischen dem gequollenen und dem kollabierten Zustand des Polymerennetzwerks, das die Partikel bildet, ist völlig reversibel. Aufgrund dieser Tatsache werden Mikrogelen als „intelligente Materialien“ bezeichnet.^[4]

Abbildung 1 zeigt ein Beispiel für kolloidale (photonische) Kristalle, die auf der Basis von Mikrogelen hergestellt wurden. Die Kristallbildung dieser Kolloide wurde bereits vor ca. 10 Jahren erstmals untersucht.^[5] Wegen des einzigartigen VPT-Verhaltens dieser Partikel wurde bereits darüber spekuliert, dass diese Materialien gut für die Herstellung künstlicher Opalstrukturen geeignet sein müssten. Vor allem sollte wegen des VPT-Verhaltens die Zahl an Fehlstellen in diesen Kristallen niedriger sein als in solchen auf Basis von harten Kugeln aus SiO_2 , Polystyrol oder Polymethylmethacrylat (PMMA).

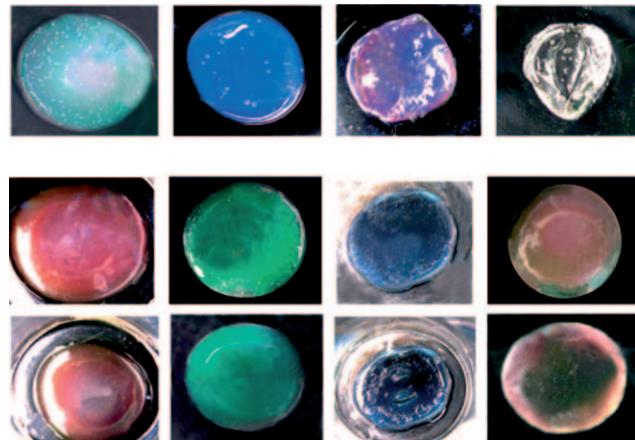


Abbildung 1. Kolloidale Kristalle aus Poly(*N*-isopropylacrylamid-*co*-acrylsäure) (PNIPAM-*co*-AA)-Mikrogelen, die bei verschiedenen Temperaturen und Sedimentationszeiten erhalten wurden. Die Farbe wird nur durch die Bragg-Beugung im sichtbaren Bereich verursacht.^[5]

Dies hängt damit zusammen, dass PNIPAM-Mikrogele eine relativ weiche, deformierbare äußere Hülle haben und zudem bei Temperaturen in der Nähe der VPT-Temperatur stark schrumpfen, was zum „Schmelzen“ des kolloidalen Kristalls führt. Der weiche, deformierbare Charakter wurde bereits von Richtering et al. durch Kleinwinkelneutronen-

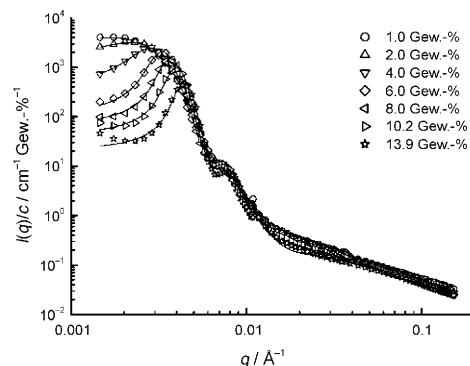


Abbildung 2. SANS-Kurven für unterschiedliche Mikrogelkonzentrationen. Die Verschiebung des Strukturpeaks hin zu höheren Werten des Impulsübertrags q ist ein Beleg für die Kompression der Partikel. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [7]. Copyright American Chemical Society 2004.

[*] Prof. Dr. T. Hellweg
Universität Bayreuth, Physikalische Chemie I
und
Bayreuther Zentrum für Kolloide und Grenzflächen
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth (Deutschland)
E-Mail: thomas.hellweg@uni-bayreuth.de

streuung (SANS) nachgewiesen.^[7] In konzentrierten Mikrogelsuspensionen bei Volumenbrüchen ab $\phi_{\text{eff}} > 0.35$ sind starke Abweichungen vom Verhalten einer harten Kugel zu beobachten, und es tritt eine Durchdringung der äußereren, weniger vernetzten Bereiche der Partikel auf; außerdem werden die Partikel komprimiert. In Abbildung 2 sind die SANS-Kurven für verschiedene Mikrogelkonzentrationen gezeigt. Die auftretende Verschiebung der Streukurven mit zunehmender Konzentration ist in Einklang mit der Beob-

achtung, dass sowohl das Phasenverhalten als auch die Rheologie von Mikrogelen Merkmale von weichen Kugeln zeigen.

In ihrer aktuellen Arbeit nutzten St. John Iyer und Lyon den weichen Charakter der Mikrogelpartikel und zeigten, dass die daraus hergestellten kolloidalen Kristalle eine große Toleranz gegen Störungen der Struktur aufweisen, die durch den Einbau von Partikeln mit einer anderen Größe verursacht werden. Normalerweise würden diese Partikel nicht ins Gitter passen und sollten zu Packungsfehlern führen. Die Arbeit von St. John Iyer und Lyon zeigt nun aber klar, dass PNIPAM-Mikrogelen sehr tolerant gegen solche Defekte sind und dass auch große Abweichungen in der Teilchengröße keine Fehler im Gitter produzieren. Dies bedeutet natürlich auch, dass die Kristalle auf Basis solcher Mikrogelen besonders unempfindlich gegen Polydispersität sind. Das zugesetzte Störteilchen in Abbildung 3 ist fast nicht vom Rest zu unterscheiden, obwohl der ursprüngliche Größenunterschied sehr groß ist. Wegen des weichen Charakters des Mikrogels kann das Störteilchen komprimiert werden und sich so der Gitterkonstante der Mehrheitsspezies anpassen. Diese Toleranz gegen Störungen macht weiche Mikrogelen zu vielversprechenden Kandidaten für die Herstellung von großen kolloidalen Kristallen. Dieser Befund zusammen mit Fortschritten, die vor kurzem bei Synthese von Kern-Schale-Mikrogelen mit anorganischen Kernen gemacht wurden, lässt hoffen, dass man mit diesen Materialien photonische Kristalle herstellen können wird. Der anorganische Kern löst das Problem des relativ niedrigen Brechungsindex von PNIPAM.^[8] Der Einbau von Au@SiO₂-Nanopartikeln sollte sogar zu einer Struktur mit voller Bandlücke im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums führen.

Zusammen mit anderen Arbeiten bildet der Artikel von St. John Iyer und Lyon eine Grundlage, die den Weg zur Massenproduktion von photonischen Kristallen bahnen könnte. Zurzeit scheint es so, als müsse nur noch das Problem der dreidimensionalen Fixierung der Struktur durch Vernetzung der Partikel gelöst werden. Erwägungswert ist in diesem Zusammenhang eine Vernetzung mit einem responsiven Polymer, um auf diese Weise vielleicht eine durchstimmbare Bandlücke zu erzeugen.

Eingegangen am 22. Mai 2009
Online veröffentlicht am 7. August 2009

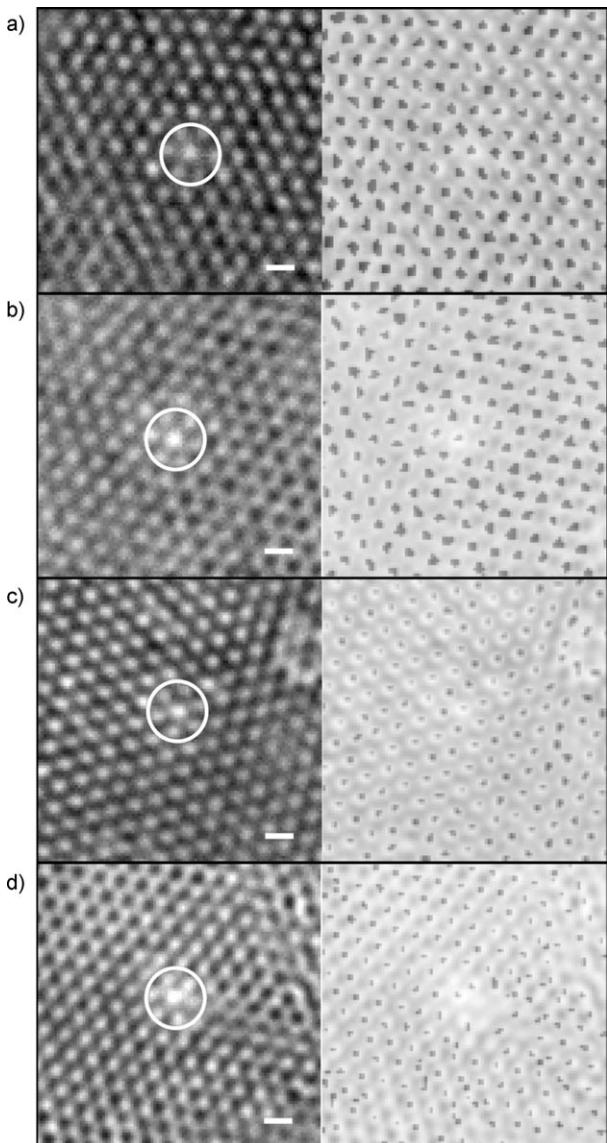


Abbildung 3. Mikroskopische Aufnahmen (links) und Teilchentrajektorien (rechts) für Kristalle mit einem einzelnen Störteilchen (eingekreist); Maßstabsbalken: 1 μm . Bei dem Störteilchen handelt es sich um ein PNIPAM-*co*-AA-Copolymermikrogel. Von (a) bis (d) wird die Konzentration des Mikrogels erhöht. Die Abbildung zeigt, dass mit zunehmender Konzentration der für jedes Teilchen verfügbare Bereich („cage“) kleiner wird. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit den bereits erwähnten SANS-Befunden.^[7] Es ist bemerkenswert, dass auch für das größere Störteilchen keine anderes Käfigvolumen zu beobachten ist als für die „normalen“ Mikrogelpartikel im Gitter. Auch in der Nachbarschaft des Störteilchens bleibt die Struktur des Gitters vollständig erhalten.^[3]

- [1] E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1950–1953; E. Yablonovitch, *Opt. Photonics News* **2007**, *18*, 12–13.
- [2] H. Míguez, F. Meseguer, C. Lopez, A. Blanco, J. S. Moya, J. Requena, A. Mifsud, V. Fornes, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 480–483; H. Míguez, F. Meseguer, C. Lopez, F. Lopez-Tejeira, J. Sanchez-Dehesa, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 393–396; J. P. Hoogenboom, A. K. van Langen-Suurling, J. Romijn, A. van Blaaderen, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 138301; W. L. Vos, R. Sprik, A. van Blaaderen, A. Imhof, A. Lagendijk, G. H. Wegdam, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16231–16235.
- [3] A. St. John Iyer, L. A. Lyon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4632–4636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4562–4566.
- [4] R. Pelton, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *85*, 1–33; S. Nayak, L. A. Lyon, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7862–7886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7686–7708.

- [5] M. Zhou, F. Xing, M. Ren, Y. Feng, Y. Zhao, H. Qiu, X. Wang, C. Gao, F. Sun, Y. He, Z. Ma, P. Wen, J. Gao, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 523–526.
- [6] H. Senff, W. Richtering, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1705–1711; T. Hellweg, C. D. Dewhurst, E. Brückner, K. Kratz, W. Eimer, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 972–978; J. D. Debord, L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6327–6331; J. D. Debord, S. Eustis, S. B. Debord, M. T. Lofye, L. A. Lyon, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 658–662; T. Hellweg, C. D. Dewhurst, W. Eimer, K. Kratz, *Langmuir* **2004**, *20*, 4330–4335; J. G. McGrath, R. D. Bock, J. M. Cathcart, L. A. Lyon, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1584–1591.
- [7] M. Stieger, J. S. Pedersen, P. Lindner, W. Richtering, *Langmuir* **2004**, *20*, 7283–7292.
- [8] M. Karg, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, T. Hellweg, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2298–2301.

Neugierig?

Sachbücher
von
 **WILEY-VCH**

www.wiley-vch.de/sachbuch

514710906_bu