

# Kolloidale Organisation: der Weg vom Partikel zu kolloidalen Molekülen und Kristallen

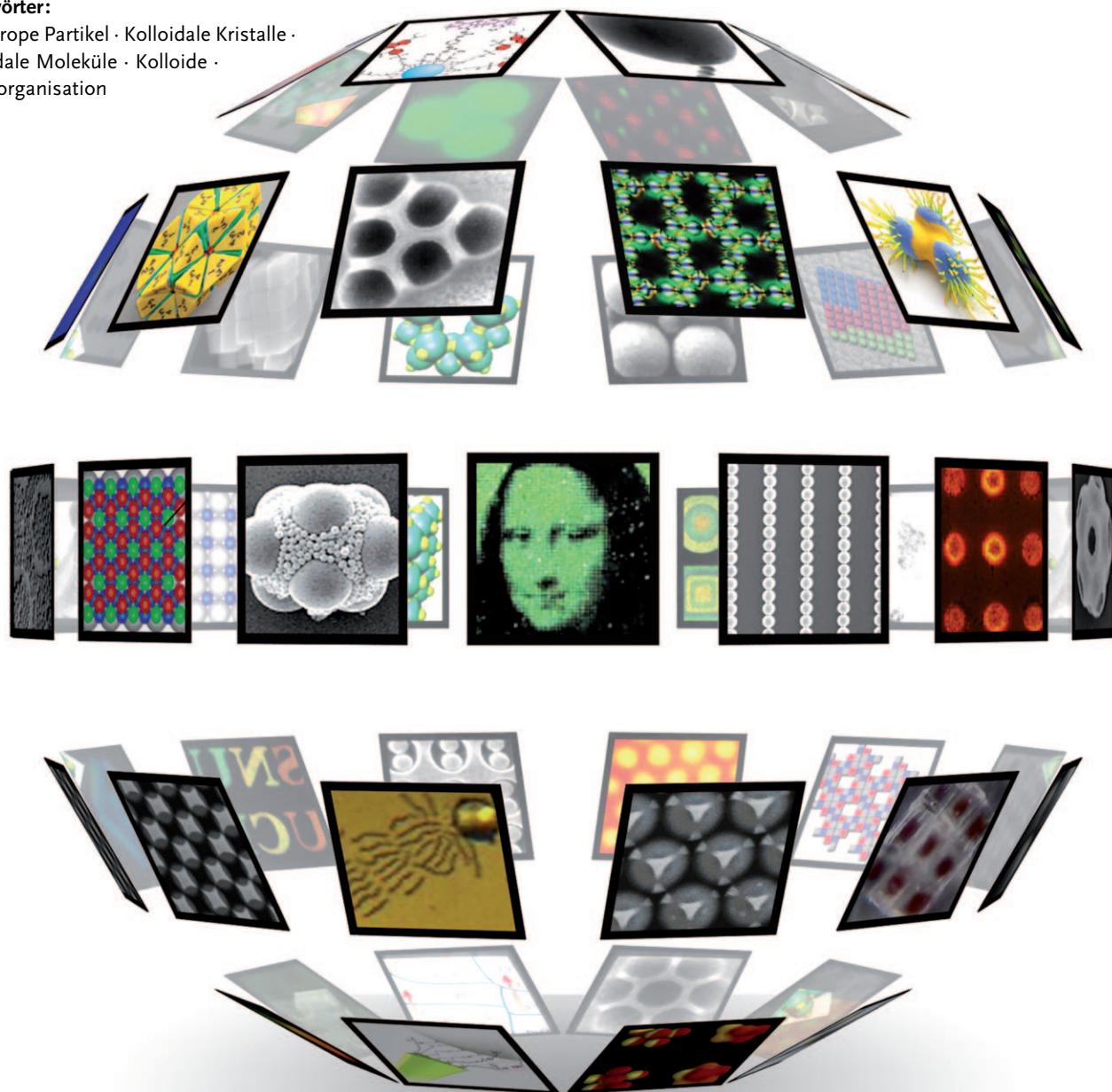
Fan Li, David P. Josephson und Andreas Stein\*

**Stichwörter:**

Anisotrope Partikel · Kolloidale Kristalle ·

Kolloidale Moleküle · Kolloide ·

Selbstorganisation



**Kolloidale Partikel können genau wie Atome (die Bausteine der Moleküle, Makromoleküle und Kristalle) als Baueinheiten für Materialien betrachtet werden. Periodische Anordnungen von Kolloiden – kolloidale Kristalle – haben in den letzten 20 Jahren viel Aufmerksamkeit erregt, im Wesentlichen wegen ihrer einzigartigen photonischen Eigenschaften. Die archetypischen Opalstrukturen beruhen auf dicht gepackten Anordnungen von Kügelchen mit Durchmessern im Submikrometerbereich. Das Interesse an der Strukturierung von Materialien in diesem Größenbereich, aber mit komplexeren Eigenschaften und idealerweise durch Selbstorganisationsprozesse, hat zu großen Fortschritten bei der Kontrolle der Eigenschaften sowohl der Baueinheiten als auch ihrer Anordnungen geführt. Erforderlich dafür sind Kolloide, kolloidale Cluster und kolloidale „Moleküle“ mit speziellen Formen und der Fähigkeit zur Bildung einer gerichteten Bindung, eine Kontrolle über kurz- und langreichweite Wechselwirkungen sowie Möglichkeiten zur Positionierung und Orientierung dieser Bausteine. Dieser Aufsatz beleuchtet jüngste experimentelle und theoretische Fortschritte bei der Organisation von Kolloiden mit einer Größe von mehr als 50 nm.**

## 1. Einleitung

„The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.“

Richard P. Feynman

Während Feynmans 1959 vorgestellte Vision von der Manipulation chemischer Strukturen auf atomarer Ebene<sup>[\*\*]</sup> auch 50 Jahre später noch immer weit von einer allgemeinen Anwendung entfernt ist, wird das Gebiet der Manipulation von kolloidalen Partikeln, die in ihren Formen an Atome erinnern, aber eben um einiges größer sind, bereits intensiv von Materialwissenschaftlern bearbeitet. Wegen der strukturellen Ähnlichkeiten mit atomaren Systemen dienen kolloidale Anordnungen als wichtige Modellsysteme für das Studium der atomaren Welt. Zu diesem Zweck wurden eingehende Untersuchungen durchgeführt, um Größen, Formen, Oberflächeneigenschaften und Wechselwirkungen von Kolloiden maßzuschneidern. Dieser von der Chemie der Atome und Moleküle inspirierte Ansatz hat sich als durchaus erfolgreich erwiesen. Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln in wässrigen Dispersionen half bei der Aufklärung der frühen Kristallisationsstadien in verdünnten Lösungen,<sup>[1]</sup> und die Selbstorganisation von binären Nanopartikeln zu dreidimensionalen (3D)-Anordnungen liefert wertvolle Einblicke für den Bau von ionischen Kristallen.<sup>[2]</sup>

Die Untersuchung der kolloidalen Selbstorganisation als Mittel zur Synthese von Nanostrukturen hat auch technische Bezüge. Durch Selbstorganisation hergestellte, kolloidale Strukturen können in photonischen/plasmonischen Geräten, in der Nanoelektronik, bei einer hoch effizienten Energie-

## Aus dem Inhalt

<b>1. Einleitung</b>	379
<b>2. Kolloidale Kristallisation</b>	380
<b>3. Gesteuerte Organisation</b>	383
<b>4. Einführung von Anisotropie und Direktionalität</b>	391
<b>5. Stabilisierung/Konsolidierung kolloidaler Strukturen</b>	394
<b>6. Verknüpfen von Partikeln</b>	395
<b>7. DNA-gesteuerte Selbstorganisation</b>	397
<b>8. Nach der Ordnungsbildung</b>	399
<b>9. Theoretische Untersuchungen/ Simulationen</b>	400
<b>10. Anwendungen kolloidaler Anordnungen</b>	403
<b>11. Zusammenfassung und Ausblick</b>	405

umwandlung und -speicherung, in miniaturisierten Diagnosesystemen, beim Wirkstoff-/Gentransport, bei hierarchisch strukturierten Katalysatoren usw. Anwendung finden.<sup>[3]</sup> Die kolloidale Selbstorganisation bietet das Potenzial für eine leichtere Herstellung und Handhabung von Nano- und Mikrostrukturen, insbesondere in drei Dimensionen, als die üblichen Top-down-Herstellungsverfahren wie optische Lithographie. Eine Einschränkung dieses Bottom-up-Ansatzes ist derzeit noch die mangelnde Verfügbarkeit von Baueinheiten, hauptsächlich isotropen, sphärischen Partikeln. Aktuelle Entwicklungen bei der Synthese von anisotropen Kolloiden und „kolloidalen Molekülen“, welche die Möglichkeit des Bindungsaufbaus in bestimmten Richtungen bieten, be-

[\*] Dr. F. Li,<sup>[+]</sup> D. P. Josephson, Prof. A. Stein  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
207 Pleasant St. SE, Minneapolis, MN 55455 (USA)  
Fax: (+1) 612-626-7541  
E-Mail: a-stein@umn.edu  
Homepage: <http://www.chem.umn.edu/groups/stein>

[†] Aktuelle Adresse: DuPont Central Research & Development  
Rt 141 and Henry Clay, Wilmington, DE 19880 (USA)

[\*\*] Diese Aussage stammt von Richard P. Feynmans klassischem Vortrag „There's Plenty of Room at the Bottom“ vom 29. Dezember 1959 bei der Jahrestagung der American Physical Society, California Institute of Technology. Eine Abschrift des Vortrags findet sich unter: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (Zugriff am 15. Oktober 2010).

ginnen jedoch das Spektrum der Baueinheiten zu erweitern, und der Bau von komplexeren und vielleicht offeneren, durch kolloidale Einheiten organisierten Strukturen ist wohl nur noch eine Frage der Zeit.

Seit den frühen Arbeiten in den 1970er Jahren zu monodispersen Kolloiden mit verschiedenen Formen<sup>[4]</sup> wurden sowohl bei der Synthese als auch bei der Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln verschiedener Größe beträchtliche Fortschritte erzielt. Besonders der Bereich der photonischen Kristalle<sup>[5]</sup> hat das Interesse an periodischen Anordnungen kolloidaler Partikel, hauptsächlich sphärischer Kolloide mit Abmessungen im Submikrometer- bis Mikrometerbereich, beträchtlich gesteigert.<sup>[6,7]</sup> Auch das Verständnis der Organisation kleiner Nanopartikel (1–10 nm) wurde beträchtlich vertieft,<sup>[2,8]</sup> wovon Untersuchungen an größeren Kolloiden profitieren. Die Reichweiten der Wechselwirkungen unterscheiden sich jedoch für die beiden Größenbereiche: Nanopartikel werden von starken, attraktiven Van-der-Waals-Kräften und verglichen mit ihren Partikelgrößen relativ langreichweitigen Wechselwirkungen beeinflusst, die größeren Kolloide dagegen von für ihre Abmessungen relativ kurzreichweitigen Wechselwirkungen.<sup>[9]</sup> Dementsprechend können die Methoden zur Steuerung der Organisation für beide Größenbereiche unterschiedlich sein. Dieser Aufsatz konzentriert sich im Wesentlichen auf die Organisation von Kolloiden mit Abmessungen von mehr als etwa 50 nm. Nach einer kurzen Zusammenfassung der kolloidalen Kristallisation bei ausgedehnten periodischen Strukturen beschäftigen wir uns mit Verfahren zur Steuerung der kolloidalen Organisation in reduzierten Dimensionen oder in reduzierter Symmetrie zur Bildung von kolloidalen Analoga von Molekülen, Clustern oder Ketten. Wir beleuchten Verfahren zur Erzeugung und Stabilisierung von Partikeln mit anisotropen Formen oder chemischer Funktionalität.<sup>[10]</sup> Außerdem geben

wir einen Überblick über Konzepte der gerichteten Organisation und Clusterkupplung. Der Aufsatz endet mit Be trachtungen zu theoretischen Untersuchungen sowie Anwendungen von kolloidalen Anordnungen.

## 2. Kolloidale Kristallisation

Sind in einem kolloidalen System die Kräfte zwischen den Partikeln ausreichend ausgeglichen, kann es zu einer Selbstorganisation kommen. Zum Beispiel können monodisperse Kugeln mit Abmessungen im Nano- und Mikrometerbereich in einer Suspension spontan eine dicht gepackte kolloidale Kristallanordnung bilden, wenn ihr freies Volumen auf ein bestimmtes Niveau verringert wird.<sup>[11]</sup> Die Oberflächenladung der Partikel muss ausreichend abstoßend sein, um eine zufällige Aggregation zu vermeiden, aber nicht zu groß, um eine dichte Packung zu verhindern.<sup>[12]</sup> Die geringfügigen, abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Partikeln ermöglichen es diesen auch, sich bei Abnahme des freien Volumens in Konformationen mit geringerer Energie umzulagern.<sup>[13]</sup> Kugelförmige Kolloide liegen typischerweise in kubisch-flächenzentrierten (fcc), hexagonal-dichtensten (hcp) oder zufällig hexagonal-dichtensten (rhc) Packungen vor, wobei fcc gegenüber hcp entropisch begünstigt ist.<sup>[14]</sup>

Zur Bildung von kolloidalen Kristallen mit wenigen Defekten und größeren kristallinen Domänen wurden viele verschiedene Techniken eingesetzt, einschließlich der vertikalen Abscheidung<sup>[15]</sup> und des „Schwimmpackens“ (Float Packing).<sup>[16]</sup> Während diese Techniken zur Verbesserung der Qualität und Herstellungszeiten von kolloidalen Kristallen beigetragen haben, ist man in aktuellen Untersuchungen bemüht, eine Verbesserung der mechanischen Stabilität und der Gesamtfunktionalität zu erreichen.



Fan Li wurde in Wuhan (China) geboren. 2004 erhielt er den BSc in Angewandter Chemie und Englisch von der Universität Tianjin, und 2010 promovierte er bei A. Stein. Derzeit ist er als Forscher im Bereich Central Research and Development bei DuPont beschäftigt. Seine Forschungsinteressen umfassen templatgesteuerte Nanostrukturen und Nanoherstellung. 2007 erhielt Li den Materials Research Society Graduate Student Silver Award.



Andreas Stein ist Distinguished McKnight University Professor an der University of Minnesota. Er promovierte 1991 an der University of Toronto in physikalischer Chemie bei G. A. Ozin und war dann als Postdoktorand bei der Bayer A.G. sowie an der University of Texas und der Pennsylvania State University (beides bei T. E. Mallouk) tätig. Seine Forschungsinteressen liegen im Bereich der Festkörperchemie, insbesondere bei porösen Materialien, Templatmethoden und Nanokompositen. Ihm wurden unter anderem eine Merck-Stiftungsprofessur, ein DuPont Young Professor Grant und ein NSF CAREER Award zugesprochen.



David Josephson erhielt 2007 seinen BSc in Chemie von der University of North Dakota. Derzeit arbeitet er unter der Anleitung von A. Stein an seiner Dissertation in Materialchemie. Seine Forschungsinteressen gelten der kolloidalen Kristallisation und photonischen Kristallen.

Ein kürzlich entwickeltes Verfahren zur Verringerung der Rissbildung beim Trocknen eines kolloidalen Kristallfilms fußt auf einem Photopolymergel zur Immobilisierung der Kugeln in den locker gepackten kolloidalen Kristallfilmen.<sup>[17]</sup> Der freie Film wird anschließend langsam unter Verwendung von wässrigen Lösungen mit zunehmenden Mengen an Ethanol geschrumpft, das nur eine geringe Affinität zum Gelpolymer aufweist. Diese Vorgehensweise vermeidet inhomogene Volumenveränderungen, die bei Trocknungsverfahren an Luft häufig auftreten, und verhindert Risse.

Auch die Stabilität von kolloidalen Kristallen wurde verbessert, und zwar indem eine entfernbare Siliciumdioxidvorstufe in einer Suspension aus Siliciumdioxidkugeln verwendet wurde.<sup>[18]</sup> Zu den Siliciumdioxidkugeln wurde eine Tetraethylorthosilicat(TEOS)-Vorstufe gegeben und hydrolysiert. Dieses Verfahren ergab ein Netzwerk aus grobkörnigem Siliciumdioxid in den Zwischenräumen um die selbstorganisierten Siliciumdioxidkugeln herum. Das grobkörnige Siliciumdioxid ließ sich mit Flussäuredampf wegätzen. Bei bestimmten TEOS-Konzentrationen diente das grobkörnige Siliciumdioxid in den Zwischenräumen zur Verringerung der Volumenkontraktion beim Trocknen und schützte den kolloidalen Kristall vor Rissbildung.

## 2.1. Beeinflussung der Selbstorganisation durch Modifizieren der Partikeleigenschaften

Zwar ist die dicht gepackte fcc-Anordnung bei Techniken, die Suspensionen mit monodispersen, ähnlich geladenen Kugeln nutzen, thermodynamisch begünstigt, jedoch können auch andere Selbstorganisationsverfahren genutzt werden, um durch Veränderung der Partikeleigenschaften (z.B. Größenunterschiede, Oberflächenladung, Geometrie oder eine Kombination dieser Faktoren) sowohl dicht gepackte als auch nicht dicht gepackte Anordnungen zu erzeugen.

### 2.1.1. Einstellung der Radienverhältnisse in binären Systemen

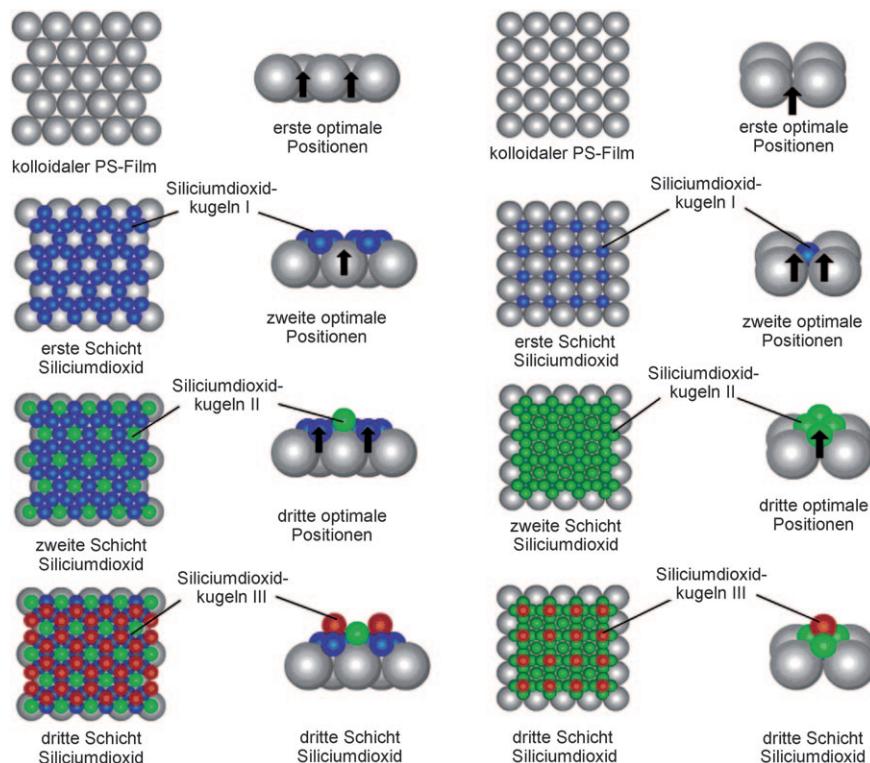
Natürliche brasilianische Opale enthalten ein binäres Übergitter aus geordneten, nicht dicht gepackten Siliciumdioxidkugeln in zwei Größen.<sup>[19]</sup> Ebensolche binären Übergitter wurden auch unter Verwendung von zwei Kugelarten mit sorgfältig kontrollierten Größenverhältnissen synthetisiert.<sup>[20]</sup> Ein relativ einfaches und schnelles Verfahren zur Herstellung von großflächigen, mehrschichtigen, binären Kolloidanordnungen beruht auf einem horizontalen Abscheidungsverfahren.<sup>[21]</sup> Durch Variation sowohl der Zahl als auch der Größenverhältnisse zwis-

schen großen und kleinen Polystyrol(PS)-Kugeln wurden unterschiedliche Packungskonfigurationen erzielt. Alle Konfigurationen bestanden aus einem fcc-Gitter aus großen Kugeln mit den kleinen Kugeln in den Zwischenräumen. Die kleinen Kugeln waren in regelmäßigen Mustern auf der Oberfläche des kolloidalen Kristalls angeordnet, wobei sich diese Ordnung jedoch ins Kristallinnere hinein verringerte.

Mithilfe eines sequentiellen Selbstorganisationsverfahrens konnten nicht dicht gepackte Siliciumdioxidanordnungen erhalten werden.<sup>[22]</sup> Siliciumdioxidkugeln wurden auf dicht gepackten Anordnungen von PS-Kugeln abgeschieden (Größenverhältnis SiO<sub>2</sub>-Kugeln/PS-Kugeln 0.28–0.68:1) und fingen sich in den Lücken zwischen den größeren PS-Kugeln. Das Entfernen der PS-Kugeln durch Kalzinierung setzte die Siliciumdioxid-Packungsstruktur an der Grenzfläche SiO<sub>2</sub>-Kugeln/PS-Kugeln frei. Die Packungsstruktur hing vom Größenverhältnis der Kugeln ab, wobei ein Verhältnis von 0.28 eine ungeordnete Struktur, 0.40 und 0.48 eine LS<sub>2</sub>-Struktur und 0.68 eine LS-Struktur ergaben, wobei L für die großen und S für die kleinen Kugeln steht (Abbildung 1). Diese Strukturen wurden nur auf oder nahe an der Grenzfläche mit PS beobachtet, da sich die Kugeln beim Hinzufügen von mehreren Schichten von Siliciumdioxidkugeln zu dicht gepackten Anordnungen organisierten, ganz so, als ob sie auf einem flachen Substrat gezüchtet worden wären.

### 2.1.2. Kontrolle durch elektrostatische Wechselwirkungen

Elektrostatische Wechselwirkungen spielen bei der Selbstorganisation von Partikeln zu kristallinen und nicht

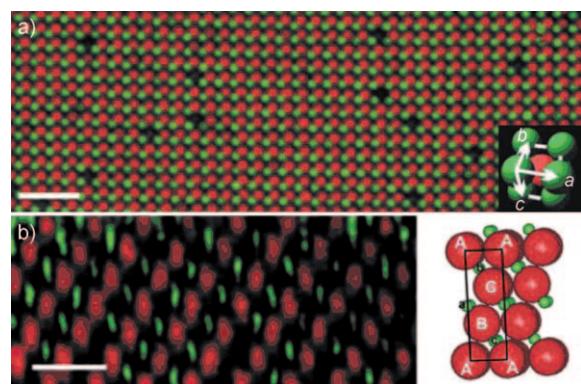


**Abbildung 1.** Mechanismen der Packung kleiner und großer Kugeln zu nicht dicht gepackten hexagonalen (links) und rechteckigen Strukturen (rechts). Wiedergabe aus Lit. [22] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2007.

kristallinen Anordnungen eine große Rolle. So können elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Partikeln verändert werden, um die Bildung solcher Anordnungen zu steuern. Zum Beispiel können durch Zugabe verschiedenster Stabilisatorgruppen Oberflächenladungen auf den Nanokristallen eingeführt werden, während die Ladung auf den Polymerkugeln durch die Wahl der Polymerisationsstarter oder durch Versehen mit Oberflächenfunktionalisierungen verändert werden kann. Ungewöhnliche Strukturen können auch durch die Aktivierung von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kugeln hergestellt werden. Diese Wechselwirkungen dürfen jedoch nicht zu stark sein, da es ansonsten zu zufälliger Aggregation wegen der Bildung irreversibler Bindungen kommen kann. Wenn eine kristalline, selbstorganisierte Struktur aus gegensätzlich geladenen Kolloiden gewünscht ist, müssen die entropisch begünstigten, dicht gepackten Anordnungen in genauer Balance mit den elektrostatisch gesteuerten, nicht dicht gepackten Strukturen gehalten werden.

Das Ordnen von dicht gepackten Kugeln erfordert eine ausreichend abstoßende Wechselwirkung zwischen Partikeln. Das Ausmaß dieser Abstoßung kann durch den Einsatz amphoterer Gruppen auf der Partikeloberfläche kontrolliert werden. Solche Gruppen führen eine pH-abhängige Oberflächenladung ein, wodurch eine Abstimmung von sowohl Vorzeichen als auch Größe der Ladung ermöglicht wird. Im Falle von amphoteren PS-Kugeln waren kolloidale Kristalle, die aus einer Auftröpfssuspension beim Abdampfen des Lösungsmittels gebildet wurden, höher geordnet, wenn die Oberflächenladung auf den Partikeln durch Einstellung des pH-Werts erhöht wurde.<sup>[23]</sup> Durch Zugabe einer gleichen Menge an entgegengesetzt geladenen Siliciumdioxidkugeln war es möglich, schwach geladenes PS in ein kristallines Gitter zu zwingen.

Auch die Nutzung der inhärenten Oberflächenladung der kolloidalen Kugeln ermöglichte eine Herstellung von ionischen kolloidalen Kristallen aus entgegengesetzt geladenen Partikeln.<sup>[24]</sup> Kolloidale Partikel wurden zur Eliminierung des Einflusses der Van-der-Waals-Kräfte in einem bezüglich Dichte und Brechungsindex passenden, organischen Lösungsmittel dispergiert. Durch Variieren der Salzkonzentration der kolloidalen Suspension konnten die kleinen Ladungen auf den Partikeln umgekehrt werden. Nutzte man nun den Umstand, dass verschiedene Chargen synthetisierter Poly(methylmethacrylat)(PMMA)- und Siliciumdioxidkugeln unterschiedliche Umkehrpunkte aufwiesen, konnten Suspensionen hergestellt werden, die bei einer bestimmten Salzkonzentration entgegengesetzt geladene Partikel enthielten. Diese Partikel lagerten sich spontan zu einem Gitter vom CsCl-Typ zusammen (Abbildung 2a). Bei höheren Volumenanteilen wurde eine zufällige Packung erhalten. Wurden Partikel mit unterschiedlichen Durchmessern verwendet, organisierten sich je nach den Größenverhältnissen andere Strukturen. Unter verschiedenen Bedingungen wurden Anordnungen mit LS<sub>6</sub>- und LS<sub>8</sub>-Stöchiometrie sowie mit NaCl- (Abbildung 2b) und NiAs-Strukturen erhalten. Die Organisation von langreichweitigen ionischen kolloidalen Kristallen von hoher Qualität konnte weiter erleichtert werden, indem ein dielektrophoretisches Feld zur Vermei-



**Abbildung 2.** Konfokale Aufnahmen und Modelle einer Elementarzelle vom a) CsCl- und b) NaCl-Typ; Maßstabsbalken: 10 bzw. 8 µm. Wiedergabe aus Lit. [24] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2005.

dung einer Trennung der binären Kolloide durch Gravitation verwendet wurde.<sup>[25]</sup>

Die Ladung von kolloidalen Partikeln kann des Weiteren gesteuert werden, indem die Polarität von zugegebenen Fluoreszenzfarbstoffen genutzt wird.<sup>[26]</sup> In einem unpolaren, in seiner Dichte und seinem Brechungsindex passenden Lösungsmittel wurde eine binäre Mischung aus annähernd identischen PMMA-Kugeln hergestellt. Die beiden Kugelsorten ließen sich durch das Vorhandensein von jeweils einem zweier kationischer Fluoreszenzfarbstoffe voneinander unterscheiden. Die Kugelladungen wurden durch Zugabe von freiem Bromid abgestimmt, das durch die katalytische Zersetzung von Cycloheptylbromid durch einen ferromagnetischen Draht erhalten wurde. Aufgrund der Tatsache, dass der Nullladungspunkt für jede Partikelart wegen der unterschiedlichen Polaritäten der beiden Farbstoffe unterschiedlich war, konnte die Partikelladung annähernd auf denjenigen Nullladungspunkt eingestellt werden, an dem eine der Partikelarten eine Ladungsinversion erfuhr. Die nun attraktiven Partikel organisierten sich selbst. Bei Verwendung von Partikeln ähnlicher Größe, aber entgegengesetzter Ladung wurden mit sukzessiv zunehmenden Unterschieden der Partikelladung rhcp-, CsCl- und NaCl-Strukturen erhalten.

Das Hauptaugenmerk dieses Aufsatzes liegt zwar auf der kontrollierten Organisation von größeren Kolloiden, jedoch können aus der Organisation von kleinen Nanopartikeln wichtige Erkenntnisse gewonnen werden. Bei Anordnungen von größeren kolloidalen Partikeln mit unterschiedlichen Ladungen haben die Wechselwirkungen zwischen Partikeln relativ zu deren Abmessungen eher eine kurze Reichweite. Dies ermöglicht ihnen eine leichtere Selbstorganisation ohne Aggregation. Wenn jedoch sehr kleine Nanopartikel betrachtet werden, sind die gesamten Wechselwirkungskräfte bezogen auf die Partikelgrößen von sehr viel längerer Reichweite. Dies führt zu Aggregation in Systemen mit entgegengesetzt geladenen Partikeln. Folglich ist eine stärkere Kontrolle der Größe dieser Kräfte erforderlich, um diese kleineren Nanopartikelanordnungen zu stabilisieren.

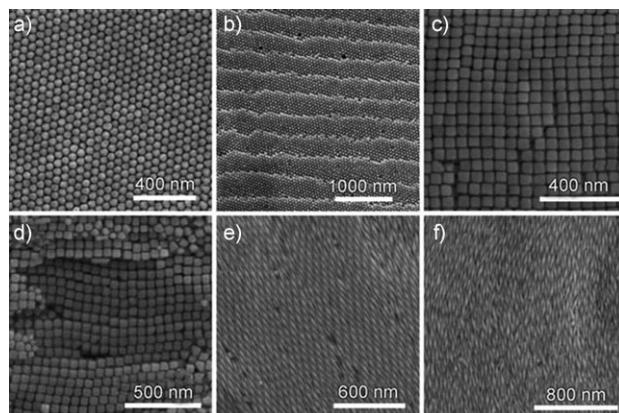
Sind selbstorganisierte Strukturen von kleinen, entgegengesetzt geladenen Nanopartikeln im Bereich <10 nm gewünscht, muss das Augenmerk mehr auf die Stärke der

elektrostatischen Wechselwirkungen in der Suspension gerichtet werden. So ist eine Verringerung der Abschirmschicht notwendig, um eine Aggregation der Partikel zu vermeiden. Dies könnte durch Verwendung kleinerer Nanopartikel zur Stabilisierung der größeren in einem der Debye-Abschirmung ähnlichen Prozess erreicht werden. So wurde eine diamantähnliche Struktur erzeugt, wenn Gold- und Silber-nanopartikel (4–6 nm) mit funktionalisierten Alkanthiolen beschichtet wurden, um sie mit entgegengesetzten Ladungen zu versehen.<sup>[27]</sup> Beim Mischen dieser Partikel organisierten sie sich zu Sphaleritanordnungen, in denen jedes Nanopartikel von vier Nanopartikeln mit entgegengesetzter Ladung umgeben war. Diese Anordnungen hatten eine Ausdehnung von mehreren Mikrometern.

Durch Kombination von sterisch stabilisierten, halbleitenden, metallischen und magnetischen Nanopartikeln wurde eine Vielzahl an binären Übergittern aus kleinen Nanopartikeln organisiert.<sup>[28]</sup> Es wurde nachgewiesen, dass die Stöchiometrie der resultierenden selbstorganisierten Strukturen durch die elektrischen Ladungen auf den sterisch stabilisierten Partikeln festgelegt wird und dass entropische, Van-der-Waals-, sterische und dipolare Kräfte zur Stabilisierung dieser Anordnungen dienen. Kristalle vom Typ AB, AB<sub>2</sub>, AB<sub>3</sub>, AB<sub>4</sub>, AB<sub>5</sub>, AB<sub>6</sub> und AB<sub>13</sub>, die den Strukturen von NaCl, CuAu, AlB<sub>2</sub>, MgZn<sub>2</sub>, MgNi<sub>2</sub>, Cu<sub>3</sub>Au, Fe<sub>4</sub>C, CaCu<sub>5</sub>, CaB<sub>6</sub> und NaZn<sub>13</sub> ähnelten, organisierten sich beim Verdampfen des Lösungsmittels in einem vertikalen Ordnungsverfahren. Diese Anordnungen wurden durch Abstimmen der Kristallitgrößen und -zusammensetzungen (unter Verwendung von Kombinationen aus Oxiden oder anderen Chalkogeniden mit Metallen) und Modifizieren der Oberflächenladungen der Nanopartikel über Stabilisatorliganden gebildet.

## 2.2. Langreichweitige Selbstorganisation von nichtsphärischen Partikeln

Die Formen von kolloidalen Partikeln beeinflussen ebenfalls die durch Selbstorganisation erhaltenen Packungsmuster. Durch Verdampfung von Lösungsmitteltropfen unter Verwendung konzentrierter wässriger Partikeldispersionen wurden Goldnanopartikel in unterschiedlichen Geometrien organisiert (Abbildung 3).<sup>[29]</sup> Zum Induzieren der Bildung geordneter Strukturen während der Lösungsmittelverdampfung ohne zufällige Aggregation wurden die Partikel mit Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) stabilisiert, um die attraktiven Depletionskräfte und abstoßenden elektrostatischen Kräfte in Gleichgewicht zu halten. Bei Verwendung von Goldnanostäbchen wurden smektischen und nematischen Flüssigkristallen ähnelnde Anordnungen erhalten; Goldpolyeder erzeugten hexagonal gepackte Strukturen; Nanowürfel ergaben tetragonale Anordnungen, und bipyramidal Formen bildeten entweder nematische Anordnungen oder ein dreidimensionales Übergitter, das in mehreren Richtungen eine Positionsordnung zeigte (Abbildung 3). Durch die Kombination von Nanostäbchen mit Polyedern in einer binären Mischung mit genau eingestellten CTAB-Konzentrationen organisierte sich das System zu einem nicht dicht gepackten rechteckigen Gitter aus Polyedern, wobei Anord-



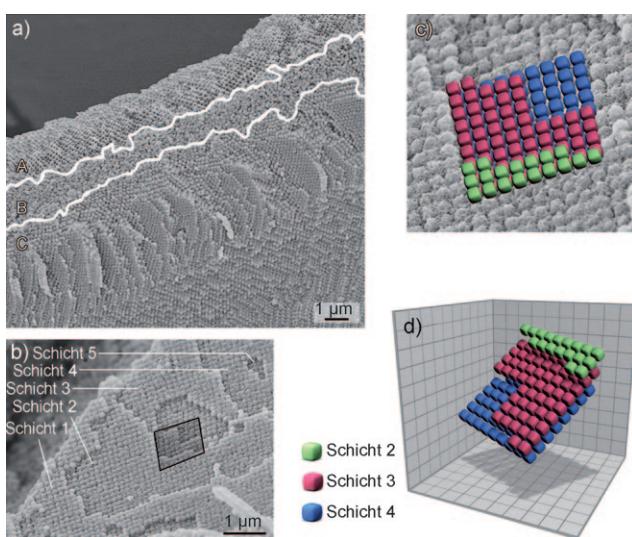
**Abbildung 3.** Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen von Goldnanopartikelanordnungen: a) hexagonal gepackte Goldpolyeder, b) hexagonal gepackte Goldpolyeder mit annähernd periodischen Monostufen, c) tetragonal gepackte Goldnanowürfel, d) Stufen, die Nanowürfel in verschiedenen Schichten zeigen, e) aus Goldbipyramiden gebildete Überstruktur, f) nematische Überstruktur. Wiedergabe aus Lit. [29] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2008.

nungen aus Nanostäbchen die Zwischenräume füllen. Bei pentagonalen Silbernanopartikelstäbchen wurde beim Trocknen ebenfalls eine Selbstorganisation zu dicht gepackten Anordnungen beobachtet.<sup>[30]</sup> Bei Stäbchen mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von < 4:1 zeigten die Partikel trotz ihrer pentagonalen Geometrie eine hexagonale Packung über einen großen Bereich. Die selbstorganisierten Schichten aus Silbernanostäbchen wurden zu einer Struktur kombiniert, die einer smektischen Mesophase ähnelt.

Kürzlich wurde ein neuer Ansatz zu Steuerung der Organisation von Oxidnanowürfeln zum Aufbau von einfachen, dreidimensionalen, kubischen Anordnungen gefunden. Diese ungewöhnliche Route beruhte auf der Verwendung kolloidaler Kristalle als Gussformen zur Kontrolle der Partikelgrößen und -organisation.<sup>[31]</sup> Hochwertige kolloidale Kristalle aus 400 nm durchmessenden PMMA-Kügelchen wurden mit einer Titanoxid/Phosphatglas-Vorstufe infiltriert. Nach dem Entfernen der Polymerkügelchen bildete sich zunächst eine dreidimensional geordnete, makroporöse (3DOM-)Struktur, die durch kontrolliertes Erhitzen spontan auseinanderbrach und individuelle Partikel mit definierten Formen bildete.<sup>[32]</sup> Die resultierenden Nanowürfel organisierten sich begünstigt durch das Verdampfen der flüchtigen Phosphatphase, was möglicherweise anisotrope Kapillarwechselwirkungen induzierte,<sup>[33]</sup> zu einfachen kubischen Anordnungen (Abbildung 4). Eine solche Selbstorganisation bietet einen einfachen und kostengünstigen Ansatz zur Realisierung von ausgedehnten nicht-fcc-Packungen für große Kolloide und wurde erfolgreich auf verschiedene Metalloxid-/Phosphatglassysteme angewendet.<sup>[34]</sup>

## 3. Gesteuerte Organisation

Quasi wie Autos in einem Montagewerk können kolloidale Partikel durch roboterartige Manipulation einzelner Partikel zu spezifischen Anordnungen zusammengesetzt



**Abbildung 4.** a) REM-Aufnahme einer  $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ -Probe (molares Verhältnis  $\text{Ti}/\text{H}_2\text{O} = 1:1.8$ ), die einer Selbstreorganisation folgend hergestellt wurde. Das Bild zeigt den Übergang von verknüpften Nanowürfeln (A) über freie, zufällig verteilte Nanowürfel (B) hin zum größten Bereich mit einfacher kubischer Packung der Nanowürfel (C). b) REM-Aufnahme einer Nanowürfelanordnung mit fünf einzelnen Schichten einer quadratischen Packung; Maßstabsbalken: 1  $\mu\text{m}$ . c) Vergrößerte Ansicht des markierten Bereichs aus (b), auf die farbige Würfel gelegt wurden, um die einfache kubische Packung zu veranschaulichen. d) Dreidimensionales Diagramm der drei farbigen Schichten aus (c). Wiedergabe aus Lit. [32] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2007.

werden. Ein roboterartiger Zusammenbau von kombinierten Siliciumdioxid- und PS-Kügelchen mit gleichen Durchmessern ergab einen kubisch-raumzentrierten photonischen Kristall mit zwei interpenetrierenden Diamantgittern auf einem strukturierten Substrat.<sup>[35]</sup> Hier wirkten die PS-Kügelchen als Platzhalter und wurden durch Ätzen mit Sauerstoffplasma entfernt, wobei ein nicht dicht gepackter kolloidaler Kristall aus Siliciumdioxatkügelchen mit Diamantsymmetrie zurückblieb. Um Kolloide in einer paralleleren Form zusammenzubringen, sind Selbstorganisationsprozesse wünschenswert. Durch räumliche Beschränkungen und Steuerung mithilfe interner und externer Kräfte können spezifische Muster erreicht werden.

Verschiedene Grenzflächenphänomene wurden für die Selbstorganisation von kolloidalen Strukturen genutzt. Grenzflächenphänomene sind insbesondere für die Synthese von null- bis zweidimensionalen (0D–2D-)Strukturen geeignet, können im Falle gekrümmter Grenzflächen aber auch auf dreidimensionale Strukturen erweitert werden. Wir wollen hier mehrere repräsentative Methoden diskutieren, bei denen Grenzflächenphänomene zur Organisation von Kolloiden eingesetzt werden. Kolloidale Organisation unter Verwendung von externen Beschränkungen werden ebenfalls diskutiert, da sich räumliche Beschränkungen zur Steuerung der Organisation ebenfalls auf Grenzflächen beziehen.

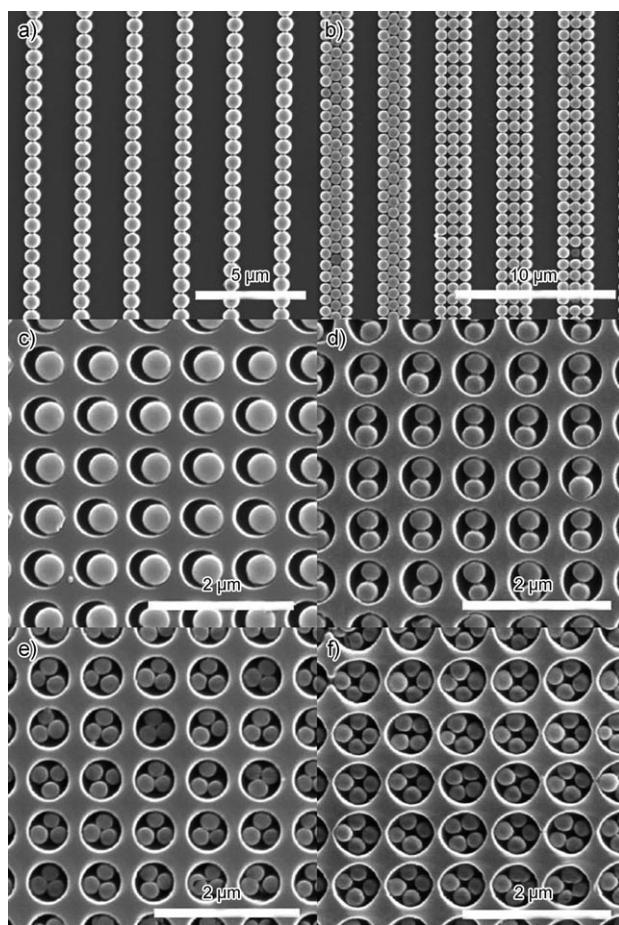
### 3.1. Organisation auf einem strukturierten Substrat

Die Gitterstruktur und Orientierung eines kolloidalen Kristalls können durch kolloidale Epitaxie, d.h. Sedimentation von Mikrokügelchen auf lithographischen Mustern, die das Wachstum der ersten Schicht lenken, vordefiniert werden.<sup>[36]</sup> Die strukturelle Ordnung ist bei dieser Technik auf die ersten paar an das Substrat anschließenden Schichten begrenzt. Auf vorstrukturierten Oberflächen, die z.B. durch Mikrokontakt-Stempeldruck hergestellt wurden, organisieren sich kolloidale Partikel zu Strukturen, deren Ordnung stark von den relativen Abmessungen der Partikel und des Musters sowie von der Mustergeometrie abhängt.<sup>[37]</sup> Effekte durch eine räumliche Beschränkung bieten einen vielseitigen Ansatz zur Kontrolle der Kolloidpartikelordnung in niedrig dimensionierten Strukturen. Partikel können durch Schleuderbeschichtung z.B. auf Felder von Mikrovertiefungen oder V-förmige Linienmuster aufgetragen werden.<sup>[38,39]</sup> Bei diesem Prozess verursachen während der Sedimentation und Entnetzung auftretende, kombinierte Gravitations- und Kapillarkräfte eine Selbstorganisation von kolloidalen Partikeln zu kolloidalen Kristallen in den geätzten Mustern. In den V-förmigen Linienmustern sind gerade und helicale Anordnungen von Partikeln möglich, je nach dem Durchmesser der Partikel bezogen auf die Linienbreite und den V-Winkel.<sup>[38]</sup> Die Händigkeit der helicalen Strukturen lässt sich steuern, indem die Orientierung der Kapillarkräfte während des Entnetzens der wässrigen PS-Partikelsuspension relativ zur Richtung der V-Rillen eingestellt wird. Freistehende helicale Ketten oder selbsttragende zweidimensionale Anordnungen können nach Tempern von PS-Perlen und deren Freisetzung aus den Rillen oder Mikrovertiefungen erhalten werden. Durch Variation der Verhältnisse von Kugeldurchmesser zu den Musterabmessungen ist die Bildung von 2D-Überstrukturen möglich, inklusive solcher, die analog zu Graphit-, Kagomé-, bcc-, offenen hexagonalen und tetragonalen Strukturen sind.<sup>[39]</sup>

Typischerweise wird die Organisation an Oberflächen infolge räumlicher Beschränkung in einer Flüssigkeit durchgeführt, in der die Partikelorganisation durch Kapillarkräfte gesteuert ist,<sup>[40]</sup> es gibt aber auch alternative Ansätze ohne Flüssigkeit. In einer erst kürzlich publizierten Untersuchung wurde ein trockener, manueller Ordnungsprozess entwickelt, bei dem Kolloide durch mechanisches Reiben in Lochmustern angeordnet werden. Wegen der starken Reibungskräfte ermöglicht dieser manuelle Ordnungsansatz eine durch Löcher, die kleiner als die Kolloidgrößen sind, gelenkte Organisation von Kolloiden (Abbildung 5).<sup>[41]</sup>

Nicht dicht gepackte zweidimensionale Partikelanordnungen können auch durch Abscheiden von  $\text{CaCO}_3$ -beladenen Hydrogelpartikeln auf einer Oberfläche erreicht werden, wobei die Partikel beim Trocknen schrumpfen.<sup>[42]</sup> Kleinere Partikel können nun in einem weiteren Tauchbeschichtungsschritt um die nicht dicht gepackten Partikel herum gepackt werden und bilden dabei superhydrophobe Oberflächen aus unregelmäßig gepackten, binären Kolloidanordnungen.

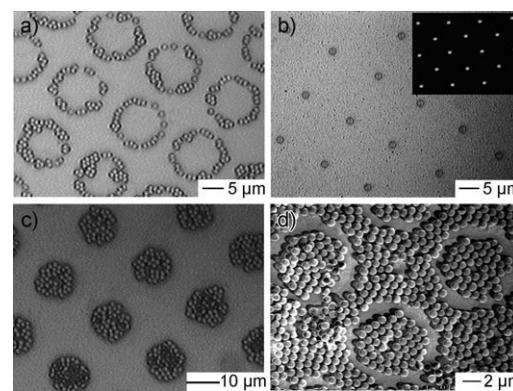
Für die Organisation von Monoschichten von Kolloidpartikeln zu bestimmten Mustern ist nicht unbedingt ein Substrat mit einer Tiefenkomponente aus Furchen, Vertie-



**Abbildung 5.** Kolloidale Ketten und Cluster, die durch trockene, manuelle Ordnung (Reiben) hergestellt wurden. a, b) Kolloidale Ketten aus einzelnen oder mehreren Partikeln. c–f) Kolloide und Cluster innerhalb von zylindrischen Löchern. Wiedergabe aus Lit. [41] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

fungungen oder Rillen erforderlich. Stattdessen können auch chemische Muster verwendet werden, die den Ordnungsprozess auf Grundlage elektrostatischer oder hydrophiler/hydrophober Wechselwirkungen steuern. So können komplexe, mikroskalige Muster durch Stempeln von Polyelektrolytschichten auf ein Substrat und deren Verwendung zum Steuern der Organisation von geladenen Kolloidpartikeln erzeugt werden (Abbildung 6).<sup>[43,44]</sup>

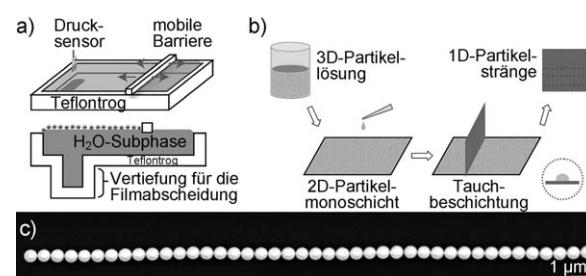
Oberflächenmuster wurden auch über ortsspezifische Plasmaoxidation eines Polydimethylsiloxan(PDMS)-Substrats durch Siebmasken erzeugt.<sup>[45]</sup> Bei diesem Verfahren wurden Bereiche mit der hydrophoben, SiCH<sub>3</sub>-terminierten Oberfläche in Bereiche mit hydrophileren SiO<sub>x</sub>-Oberflächengruppen umgewandelt; so wurden auf dem Substrat Muster aus hydrophoben/hydrophilen Domänen erzeugt. Bei der Beschichtung des Substrats mit einer kolloidalen Suspension wurden die Tropfen der Suspension während des Trocknens von den hydrophoben zu den hydrophilen Domänen gezogen und bildeten so geordnete Kolloidstrukturen. Strukturen mit der höchsten Ordnung wurden erhalten, wenn die wässrigen Suspensionen zur Verringerung der Oberflächenspannung und Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit mit Ethanol versetzt wurden.



**Abbildung 6.** Optische-Mikroskopie- und REM-Aufnahmen von PS-Sulfat-Latex-Partikeln auf mit Polyelektrolyten strukturierten Substraten. a) Ringmuster, b) Punktmuster (Einschub: Dunkelfeldaufnahme einer Einzelpartikelanordnung), c) Muster aus kreisrunden Flecken, d) Leerringmuster. Wiedergabe aus Lit. [43] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2002.

### 3.2. Langmuir-Blodgett-Techniken

Amphiphile Moleküle finden sich vorzugsweise an einer Öl/Wasser-Grenzfläche, wo sie bei geeigneten Konzentrationen eine molekulare Monoschicht bilden können. Die Langmuir-Blodgett-Technik macht sich diese Eigenschaft zunutze, indem eine vertikale Hubplatte verwendet wird, um den Monoschichtfilm von der Grenzfläche abzuziehen. Diese Technik wurde kürzlich ausgeweitet, um Kolloide nach einem ähnlichen Mechanismus zu manipulieren: Eine Öldispersion aus Nanokristallen oder Kolloiden wurde auf einer Flüssigkeitsoberfläche abgeschieden, und die Manipulation der Partikelmonoschicht durch Komprimieren oder Expandieren führte zu verschiedenen Mustern auf der Grenzfläche (Abbildung 7 a).<sup>[46]</sup> Das kolloidale Muster konnte anschließend auf ein Substrat überführt werden. Aber auch das Substrat beeinflusste die resultierenden Muster, und zwar je nach Affinität zur flüssigen Phase. Unterschiedliche Beeinflussung durch eine Reihe von Faktoren (z.B. Oberflächendruck, Substrathydrophobie und Zuggeschwindigkeit) ermöglichte Kolloidanordnungen in kontinuierlichen oder zerstreuten

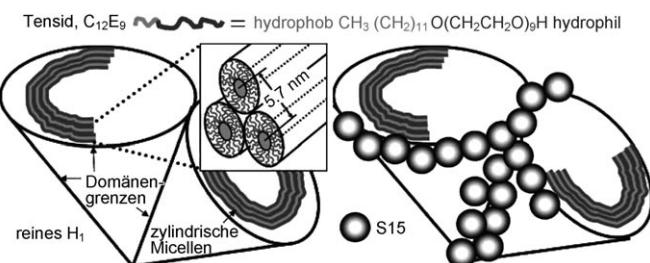


**Abbildung 7.** Langmuir-Blodgett-Technik für eine kolloidale Organisation. a) Langmuir-Blodgett-Trog. b) Prozess der Organisation von kolloidalen 1D-Anordnungen aus einer verdünnten Monoschicht. Partikelstränge werden an der Kontaktlinie, die an der Schnittstelle des vertikalen Substrats mit der Ebene einer schwimmenden Kolloidpartikelmonoschicht gebildet wurde, erzeugt. c) REM-Aufnahme einer 1D-Kolloid-anordnung. Wiedergabe aus Lit. [46] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2008.

Kolloidsträngen, die entweder senkrecht<sup>[47]</sup> oder parallel<sup>[48]</sup> zur Flüssigkeitsoberfläche orientiert waren (Abbildung 7b,c). Die Räume zwischen den Ketten und zwischen den Partikeln wurden durch die Zuggeschwindigkeit und die Nanopartikelkeldichte maßgeschneidert.<sup>[49]</sup>

### 3.3. Tensid-unterstützte Organisation

Kolloide können sich in einer wässrigen Lösung aus nichtionischen Tensiden zu Strängen oder ausgedehnten Netzwerken anordnen, wobei das Tensid einen mesoskaligen Flüssigkristall bildet. Eine systematische Untersuchung der räumlichen Lokalisierung der Siliciumdioxidkolloide in einer hexagonalen Tensidmesophase ergab, dass kleinere Kolloide ohne Weiteres in die Mesophase eingebaut werden konnten (wie durch die Erweiterung der Netzebenenabstände ange deutet), während größere Kolloide ausgeschlossen wurden.<sup>[50]</sup> Außerdem wurde gefunden, dass der Ausschluss von großen Kolloiden diese dazu veranlasste, geordnete Phasen in der Nachbarschaft der Mesophasen zu bilden; dieses Phänomen wurde genutzt, um eine Strategie zur kolloidalen Ordnung in einem Tensid-Flüssigkristall zu entwickeln (Abbildung 8).<sup>[51]</sup>



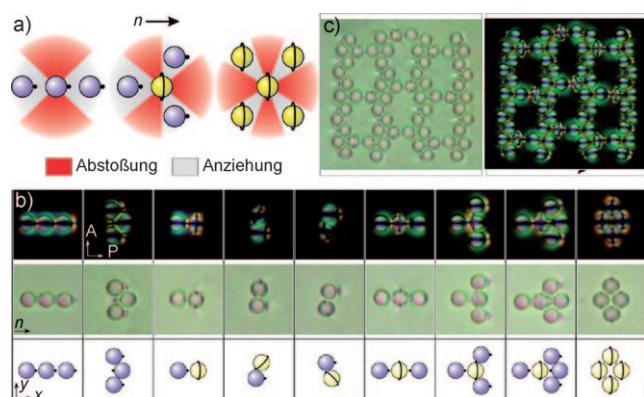
**Abbildung 8.** Räumliche Lokalisierung von kolloidalen Partikeln durch Tensidmicellen (rechts). Merkmale der reinen hexagonalen Tensidphase (H<sub>1</sub>) sind links definiert. S15 = 15 nm große Siliciumdioxidpartikel. Wiedergabe aus Lit. [51] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

In bestimmten Fällen war die Gegenwart einer Flüssigkristall-Mesophase nicht erforderlich, da 1D-Siliciumdioxid-Nanopartikelstränge auch in einer Mischung aus Siliciumdioxidpartikeln und dem Tensid Pluronic F127 (PEO<sub>100</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>100</sub>; PEO = Polyethylenoxid, PPO = Polypropylenoxid) beobachtet wurden, in dem keine säulenförmige Mesophase nachgewiesen wurde. Dies ließ darauf schließen, dass der Ordnungsvorgang auch durch eine synergistische Wirkung erzielt werden könnte, vielleicht durch Wasserstoffbrücken zwischen Kolloiden und Tensidmolekülen.<sup>[52]</sup> Ebenso ordneten sich CdSe/CdS-Kern-Schale-Kolloide, die eine bürstenartige PEO-Schicht aufweisen, bei Variation der PEO-Dichte der Oberfläche in Form kettenartiger Strukturen oder vesikulärer 3D-Aggregate an. Es wurde vorgeschlagen, dass unzureichende Mengen von PEO und eine mäßige Bindung an der Nanokristalloberfläche eine dynamische Umlagerung verursachen und bestimmte amphiphile, zu Selbstorganisation führende Eigenschaften in die Kolloide einbringen, während eine vollständige PEO-Be-

schichtung die Kolloide stabilisiert.<sup>[53]</sup> Außerdem wurde vorgeschlagen, dass die Kombination aus Makromolekülen und Kolloiden nicht nur die kolloidale Organisation erleichtert, sondern vielleicht auch verwendet werden könnte, um anisotrope Funktionalitäten zu erzeugen,<sup>[54]</sup> was die Voraussetzung für eine Nutzung der reversiblen Haftung von maßgeschneiderten Oberflächeneinheiten für einen kontrollierten Auf- und Abbau von Nanopartikeln schaffen würde.<sup>[55]</sup>

### 3.4. Organisation in nematischen Flüssigkristallen

Kolloidale Organisation in nematischen Flüssigkristallen (nematic liquid crystals, NLCs) ist wegen der induzierten anisotropen Wechselwirkungen hochinteressant.<sup>[56]</sup> Ein NLC ist eine komplexe Flüssigkeit, die durch stäbchenförmige, entlang einer bestimmten Richtung angeordnete Moleküle gebildet wird. Die Immersion von Kolloiden in einem NLC führt zu einer Störung der gleichmäßigen Ausrichtung der umgebenden nematischen Phase. In Abhängigkeit von der Kolloidgröße, der Art und Stärke der Oberflächenverknüpfung sowie den Abmessungen des einschränkenden Raumes können durch elastische Verzerrung an der Grenzfläche zum nematischen Partikel Punkt- oder Liniendefekte induziert werden (Abbildung 9a).<sup>[57]</sup> Bei sphärischen Kolloiden lassen

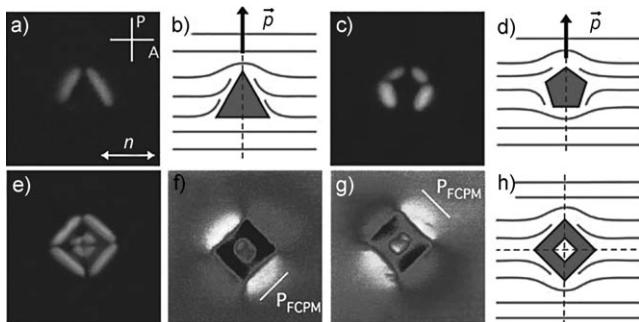


**Abbildung 9.** Kolloidale Kugeln in NLC. a) Winkelabhängige Wechselwirkungen zwischen dipolaren und quadrupolaren kolloidalen Partikeln. n = Orientierungsrichtung des NLC. b) Grundlegende Anordnung von dipolaren und quadrupolaren Kolloidclustern: polarisierte (obere Reihe) und unpolarisierte Aufnahmen (mittlere Reihe) sowie entsprechende Zeichnungen (untere Reihe). A,P = Richtungen von Analysator und Polarisator. c) Unpolarisierte (links) und polarisierte Aufnahmen (rechts) einer komplexen, durch binäre Kolloide gebildeten Struktur. Wiedergabe aus Lit. [59] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

sich so zwei grundlegende Arten von Anisotropie in die Kolloidoberfläche einführen, nämlich eine dipolare oder eine quadrupolare Symmetrie. Die Gibbs-Gesamtenergie der elastisch verzerrten nematischen Flüssigkristalle kann minimiert werden, wenn sich nähernde Kolloide in einer definierten Weise orientiert und voneinander getrennt angeordnet werden, was ihnen eine gerichtete Zusammenlagerung ermöglicht. Daher ist durch eine sorgfältige Kontrolle dieser Wechselwirkungen eine Chemie auf kolloidalem Niveau

denkbar, d.h. die Synthese von Kolloidmolekülen mit spezifischen Geometrien.<sup>[56]</sup> Die möglichen Muster von Kolloiden mit einem nematischen Wirt wurden untersucht. Zwei grundlegende Konfigurationen sind lineare Ketten von dipolaren, kolloidalen Partikeln sowie geknickte Ketten, die von quadrupolaren Kolloiden gebildet wurden.<sup>[57]</sup> Komplexere Muster können erreicht werden, wenn diese beiden nematischen Kolloidarten kombiniert werden. Die gemischten Wechselwirkungen in diesem System erweitern den Umfang der zugänglichen kolloidalen Strukturen beträchtlich.<sup>[58]</sup> Kolloidale Cluster, die durch Kombination einer Anzahl von binären nematischen Kolloiden gebildet werden, können darüber hinaus als „Bausteine“ für die Organisation von noch komplexeren Strukturen eingesetzt werden (Abbildung 9b,c). Eine solche Komplexität ähnelt dann allmählich einer Chemie auf molekularem Niveau.<sup>[59]</sup>

Eine größere Strukturvielfalt lässt sich mit nichtsphärischen Kolloiden erreichen. Bei Zugabe von gleichseitigen, polygonalen Plättchen zu NLCs wurden ausgeprägte feldgesteuerte Konfigurationen erhalten, die durch Zugabe eines anisotropen Fluoreszenzfarbstoffs zum NLC sichtbar gemacht wurden (Abbildung 10). Die Polarität hing davon ab,



**Abbildung 10.** In einem NLC gebildete Kolloide.<sup>[60]</sup>  $P_{FCPM}$  = Richtung des Linearpolarisators im Konfokale-Fluoreszenzpolarisations-Mikroskop,  $\vec{p}$  = Richtung des Dipolmoments. a, c, e) Polarisationsmikroskopie-Aufnahmen von dreieckigen, pentagonalen bzw. quadratischen Kolloiden in einem NLC. b, d, h) Direktfeldkonfigurationen um dreieckige, pentagonale bzw. quadratische Kolloide. f, g) Konfokale-Fluoreszenzpolarisations-Mikroskopie-Aufnahmen von quadratischen Kolloiden in zwei unterschiedlichen Konfigurationen. Wiedergabe aus Lit. [60] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science, Copyright 2009.

ob die Seitenzahl der Plättchen gerade oder ungerade war.<sup>[60]</sup> Obwohl die endgültigen Strukturen unter den elastischen Kolloidkräften im NLC tatsächlich thermodynamisch stabil waren, wurde die Ordnung durch Verwendung von optischen Pinzetten zum Positionieren der Kolloide möglich gemacht. Bisher wurden für komplexe gemischte Kolloide noch keine Wege für eine Aggregation von vollständiger Zufälligkeit bis hin zu hoch geordneten Strukturen in NLCs gefunden.

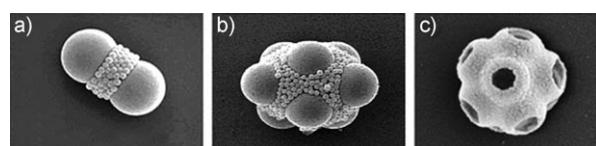
### 3.5. Organisation in Emulsionen oder inversen Emulsionen

Kolloidale Partikel können sich an der Grenzfläche von Emulsionströpfchen in einer Zusammenstellung nicht

mischbarer Flüssigkeiten so anordnen, dass sich sphärische Schalen (Kolloidosome) bilden.<sup>[61–63]</sup> Die Partikel neigen zu einer dichten Packung auf der Grenzfläche, wegen der Krümmung ist die Packung jedoch nicht so homogen wie in planaren Systemen. Tempern solcher Kolloidosome bei einer geringfügig höheren Temperatur als der Glasübergangstemperatur erzeugt Kapseln selektiver Durchlässigkeit. Eine Komponente der Emulsion kann Gastspezies enthalten, die durch die Räume zwischen den Kugeln dringen kann. Außerdem Tempern können auch die elektrostatischen Van-der-Waals-Kräfte genutzt werden, um Kolloidpartikel an den Grenzflächen zu verknüpfen. Als Folge der Größenverteilung der Emulsionströpfchen enthalten die Produkte mehrere Clustergrößen, die zur Bildung von Gruppen mit gleichförmigen Clustern getrennt werden müssen. Weniger polydisperse Cluster können durch Organisation um Emulsionströpfchen oder Gasblasen in mikrofluidischen Systemen erhalten werden.<sup>[64,65]</sup> Eine interessante Methode beruht auf dem Einsatz monodisperser CO<sub>2</sub>-Bläschen, die in einer wässrigen Dispersion von anionischen Kolloidpartikeln in einem Mikrofluidikgerät mit T-Verbindungsstück erzeugt wurden. Beim Auflösen schrumpften die Blasen und senkten den pH-Wert der Lösung. Gleichzeitig wurden Carboxylatgruppen auf den anionischen Partikeln protoniert, und die Partikel adsorbierten an der Gas/Flüssigkeit-Grenzfläche unter Bildung von „gepanzerten Blasen“ – Hohlkugeln mit Kolloidpartikelhüllen. Der Vorgang hing von den pH-gesteuerten Veränderungen der Oberflächenergien ab und trat bei Stickstoffblasen nicht auf.<sup>[65]</sup>

Schließt man weniger Kolloidkugeln in jedes der Emulsionströpfchen ein, können nach dem Verdampfen der Flüssigkeit dicht gepackte Kolloidcluster gebildet werden. Hier werden die höhere Packungsdichte und Symmetrie der Polyedercluster durch Kapillarkräfte während des Verdampfens gesteuert,<sup>[66]</sup> und die Clusterkonfigurationen scheinen durch die Minimierung des Massenträgheitsmoments im Cluster dirigiert zu werden.<sup>[63]</sup> Typischerweise werden während der Emulsionsbildung gemischte Cluster mit einer unterschiedlichen Zahl an kolloidalen Kugeln erzeugt, was eine weitere Trennung erforderlich macht. Es wurden allerdings verschiedene Techniken entwickelt, um annähernd monodisperse Cluster zu erzeugen.<sup>[64,67]</sup>

Durch die Kombination von kolloidalen Mikrokugeln (Siliciumdioxid, PS) mit kleineren Nanokugeln (Siliciumdioxid, Titandioxid) in Öl-in-Wasser-Emulsionen werden Kompositcluster gebildet, deren Geometrie von den größeren Kolloiden abhängt, während die kleinen Nanopartikel nur die Lücken füllen (Figur 11a,b). Nach dem Entfernen der PS-



**Abbildung 11.** Kolloidale Kompositcluster. a,b) Aus binären Kolloiden in Wassertröpfchen gebildete Kompositcluster. c) Hohle Siliciumdioxizelle nach dem Entfernen von PS aus einem Siliciumdioxid-PS-Kompositcluster. Wiedergabe aus Lit. [68] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2005.

Kugeln durch Kalzinierung werden Hohlpartikel mit interessanten Geometrien erhalten (Abbildung 11c).<sup>[68]</sup>

Kolloidosomanordnungen auf der Oberfläche von temperaturempfindlichen Mikrogelgerüsten in wasserbasierten Emulsionssystemen ergeben Hüllstrukturen, deren Permeabilität durch die Temperatur gesteuert werden kann.<sup>[62]</sup> In einem Beispiel wurden negativ geladene PS-Kugeln durch Coulomb-Wechselwirkungen auf viel größeren, positiv geladenen Poly(*N*-isopropylacrylamid)-Mikrogelpartikeln adsorbiert. Das Schrumpfen der Mikrogelpartikel bei höheren Temperaturen brachte die PS-Kugeln näher zusammen, was letztlich eine Verkrümmung der PS-Schicht verursachte und dabei unregelmäßig geformte Kolloidosomen erzeugte.

### 3.6. Organisation in Fasern und Zellen

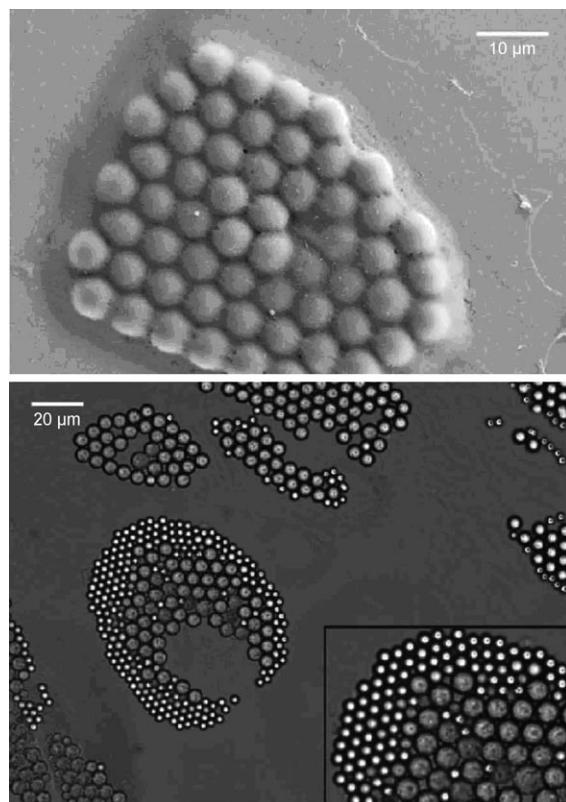
Für eine eindimensionale räumliche Beschränkung von Kolloidpartikeln eignen sich Rillen- und Kanalmuster auf einem Substrat,<sup>[69]</sup> allerdings ermöglicht die Einführung von Partikeln in Polymeranafasern eine Ausweitung auf größere Längenskalen. Das Ausmaß der Lenkung durch räumliche Beschränkung hängt von den Partikel-Polymer-Wechselwirkungen ab. Im Falle von in Polymerlösungen dispergierten Siliciumdioxidkugeln, die zu Fasern elektrogesponnen wurden, waren die Partikel in das Polymer eingeschlossen, sofern dieses die Partikel gut benetzte.<sup>[70]</sup> War das Verhältnis des Durchmessers der Siliciumdioxidkugeln zum Durchmesser der Polymeranafasern groß, wurden einzelne Partikelstränge gebildet; bei kleineren Verhältnissen wurden weniger geordnete, dicht gepackte Partikelanordnungen gebildet. Ein Dehnen der Fasern induzierte ebenfalls eine Organisation der Partikel, und zwar zu einer Perlenkettenstruktur. Die Polymermatrix wurde durch Kalzinieren entfernt, wobei kolloidale Siliciumstränge zurückblieben. Bei Polymeren, welche die Kugeln nicht gut benetzten, fanden sich letztere nach dem Elektrospinnen an der Polymer/Luft-Grenzfläche.

Zum Erzielen einer höheren Dimensionalität wurden mikrometergroße, von einem Fibroblasten aufgenommene Partikel, gelenkt durch räumliche Beschränkung und abstörende Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, in Form dicht gepackter 2D- und 3D-Anordnungen auskristallisiert (Abbildung 12).<sup>[71]</sup> Zufällige Bewegungen durch das Zytoskelett erzeugten stärkere Kräfte als thermische Kräfte und unterstützten das Ausheilen von Defekten im kolloidalen Kristall. In Mischungen aus gleichförmigen großen und kleinen Partikeln wurden die kleineren Partikel an die Außenseite der kolloidalen Anordnung gedrängt. Partikel mit Durchmessern von 500 nm oder weniger bildeten keine kolloidalen Kristalle, möglicherweise wegen der verringerten Wirkung der räumlichen Beschränkung durch die gebogene Zellmembran.

### 3.7. Steuerung der Partikelorganisation durch äußere Felder

#### 3.7.1. Licht

Verschiedene chemische und physikalische Verfahren zur Steuerung der Organisation von Kolloidpartikeln mithilfe von Licht wurden entwickelt. Ein chemischer Ansatz beruhte



**Abbildung 12.** Oben: REM-Aufnahme eines Fibroblasten, der in einer hexagonalen Anordnung organisierte, 6 µm große PS-Partikel enthält. Unten: größerenabhängige Segregation von Mikrokugeln in Fibroblasten. Wiedergabe aus Lit. [71] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2007.

auf der Derivatisierung von sowohl Substrat als auch kolloidalen Siliciumdioxidpartikeln mit einem photoempfindlichen Polymer, das photochrome Spirobenzopyranmoleküle enthielt.<sup>[72]</sup> Bestrahlung mit Licht bei  $\lambda = 366$  nm induzierte die Ringöffnung des Spirobenzopyrans zur zwitterionischen Merocyaninform, und eine Bestrahlung bei 585 nm kehrte diesen Prozess um. Diese lichtgesteuerten Umwandlungen wurden verwendet, um chemisch unterschiedliche Muster mit unterschiedlicher Polarität durch Bestrahlung mit Licht zu erzeugen. Die modifizierten Kugeln adsorbierten vorzugsweise auf den Merocyaninbereichen des Substrats. In einem ähnlichen Ansatz wurden Siliciumdioxidkugeln mit einer selbstorganisierten Monoschicht von Molekülen versehen, die positiv geladene Ammoniumgruppen und *o*-Nitrobenzolschützte Carboxygruppen enthielten und unter Lichtbestrahlung *o*-Nitrobenzol abspalteten, was negativ geladene Carboxylatgruppen freisetzte.<sup>[73]</sup> Durch Variation der Dauer der UV-Bestrahlung konnte das Ausmaß der Spaltung verändert werden, wodurch Kugeln mit durchgehend positiven, neutralen oder negativen Oberflächenladungen erzeugt wurden. Dies führte letztlich zu einer Modifizierung der Wechselwirkungen zwischen den Partikeln.

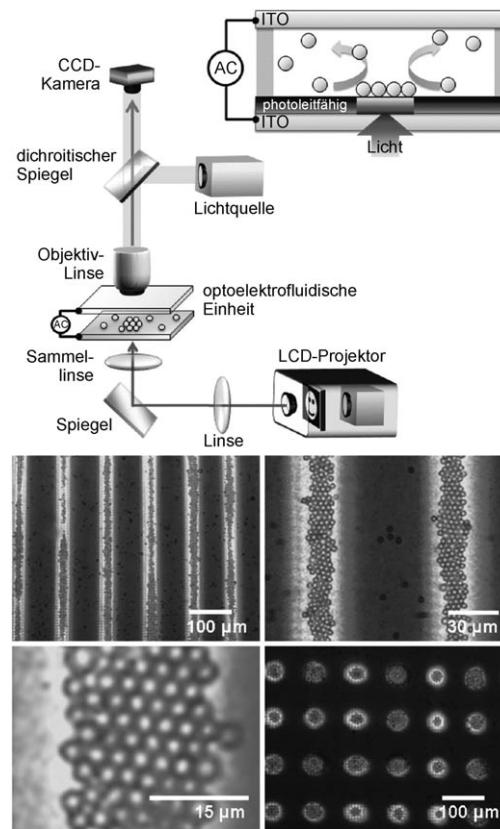
Kürzlich wurde eine neue interessante Methode entwickelt, um Kolloide auf planaren Substraten mithilfe eines Lasers geringer Intensität zu transportieren, einzuschließen und zu sortieren. 2D-Oberflächenplasmonanregungen (kol-

lektive Oszillationen von freien Elektronen unter Einfluss eines elektromagnetischen Feldes) an metallisch-dielektrischen Grenzflächen können eingesetzt werden, um Kolloidpartikel unter dem Einfluss von optischen Kräften sowie optisch induzierten, lokalen, thermischen Konvektionskräften zu steuern.<sup>[74]</sup> Mithilfe dieser Technik wurden Siliciumdioxidmikrokugeln, abhängig von der Leistung des die optischen Wechselwirkungen erzeugenden Laserstrahls, zu hexagonal-dichten Packungen oder linearen Partikelketten angeordnet. Kolloide können auch auf kleinen Metallbereichen auf einer strukturierten Oberfläche festgehalten werden, wenn optische Kräfte die Brownsche Bewegung überwinden. Die Größenabhängigkeit solcher Wechselwirkungen wurde eingesetzt, um Partikel großenselektiv zu steuern.<sup>[75]</sup>

Eine optische Steuerung von Kolloiden ist auch durch einen anderen Mechanismus, über eine optoelektrofluidische Kontrolle, möglich.<sup>[76,77]</sup> Eine kolloidale Suspension von geladenen PS-Kugeln wird zwischen Indiumzinnoxid-beschichtete, parallele Platten gegeben, von denen eine mit einer photoleitenden Schicht versehen ist. Eine durch optische Abbildungen gesteuerte Dielectrophorese ermöglicht nun eine hochaufgelöste Strukturierung von elektrischen Feldern auf dem photoleitfähigen Substrat.<sup>[76]</sup> Bei Bestrahlung mit Licht bewirken die in der photoleitfähigen Schicht erzeugten elektrischen Felder eine Ionenbewegung an der elektrischen Doppelschicht. Bei bestimmten Frequenzen werden Regionen mit Wirbeln sowie unbewegte Regionen erzeugt. Kolloidal Kristallisation tritt in den unbewegten Regionen auf. Das Verhältnis von Partikelabstand zu -durchmesser erhöht sich mit einer Erhöhung der Wechselstromfrequenz. Aus dieser Vorgehensweise resultieren Muster aus Linien und Kreisen (Abbildung 13). Die kreisförmigen Gebilde konnten durch optoelektrofluidische Mechanismen auch dynamisch zusammengeführt oder gespalten werden.<sup>[77]</sup>

### 3.7.2. Elektrische Felder

Ein elektrisches Wechselfeld zwischen zwei Elektroden kann auf einer Oberfläche eine Nukleation kolloidaler Kristalle sowie das Wachstum von Mikrodrähten, die sich aus Kolloidpartikeln zusammenlagern, induzieren.<sup>[78]</sup> Über eine solche dielectrophoretische Organisation wurden gerade, einzelne Mikrodrähte, vielfach verzweigte Mikrodrähte oder parallele Anordnungen von Mikrodrähten aus 12–15 nm großen Goldpartikeln gezogen, die durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Diese Drähte wiesen Längen bis in den Millimeterbereich und Durchmesser bis in den Mikrometerbereich auf. Die Strukturen blieben in der Flüssigmatrix selbst nach dem Abschalten des elektrischen Feldes stabil. Brachen die Mikrodrähte noch in der Suspension, reparierten sie sich selbst, indem durch die äußerst starken Felder zwischen den Elektrodenlücken mehr Partikel angezogen wurden. Die Wachstumsstrukturen wurden durch eine Vielzahl an Parametern beeinflusst, einschließlich der Frequenz, der Elektrolytkonzentration, der Viskosität der Suspension, der Dielektrizitätskonstanten des Mediums und der Goldpartikelkonzentration in der Suspension. Zum Beispiel trat die Organisation bei niedrigen Frequenzen (ca. 100 Hz) hauptsächlich im Innern auf, während bei höheren



**Abbildung 13.** Oben: experimenteller Aufbau für eine optoelektrofluidische Organisation von Kolloiden; AC = Wechselstrom, CCD = charge-coupled device, ITO = Indiumzinnoxid. Unten: unter Verwendung verschiedener Bildmuster hergestellte, zweidimensionale kolloidale Kristalle. Wiedergabe aus Lit. [77] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

Frequenzen ( $\geq 1000$  Hz) Organisation auf der Oberfläche vorherrschte. Eine höhere Ordnung der Selbstorganisation über die Drahtstrukturen hinaus wurde durch Anwendung eines biaxialen elektrischen Feldes begünstigt.<sup>[79]</sup> Alternativ können Tröpfchen, in denen kolloidale Partikel enthalten sind, manipuliert werden, indem man sie einfängt oder sie mit elektrischen Feldern transportiert, die durch adressierbare Elektrodenanordnungen erzeugt wurden.<sup>[80]</sup>

### 3.7.3. Magnetfelder

Paramagnetische Kolloidpartikel lassen sich durch Magnetfelder steuern.<sup>[81]</sup> Es wurde beobachtet, dass sphärische, magnetische Partikel in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes lineare Ketten bilden.<sup>[82]</sup> In Gegenwart eines Magnetfeldes lagern sich Kugeln mit magnetischer Beschichtung hingegen zu syndiotaktischen Ketten, magnetische Kolloide mit asymmetrischen Hantelformen zu links- oder rechtshändigen helicalen Ketten und Kolloide mit symmetrischen Hantelformen zu Ketten mit sich wiederholenden In-plane/Out-of-Plane-Einheiten zusammen.<sup>[82]</sup> Kolloidale Anordnungen mit Ringstrukturen wurden erzeugt, indem sich eine Mischung aus dia- und paramagnetischen sphärischen Partikeln eines magnetisierten Eisenfluids aus in Wasser suspen-

dierten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln organisierte.<sup>[83]</sup> In diesem Fall kam es in den Mischungen zu einer antiferromagnetischen Wechselwirkung zwischen den para- und diamagnetischen Partikeln. Die Reaktion der Partikel hängt von ihrer Magnetisierung relativ zum Eisenfluid ab. Es wurden Partikelanordnungen mit einer großen Formenvielfalt erhalten, darunter Blumen, Ringe wie beim Saturn und andere multipolare Strukturen. Die Organisation war selbstbegrenzend, was zu großen Abständen zwischen den einzelnen Strukturen und nicht zu ausgedehnter Kristallisation führte. Es ist anzumerken, dass sogar nichtmagnetische Kolloide durch ein Magnetfeld gesteuert werden können, und zwar durch einen magnetischen Locheffekt, wenn die Kolloide in eine magnetische Flüssigkeit eingebracht werden.<sup>[84]</sup>

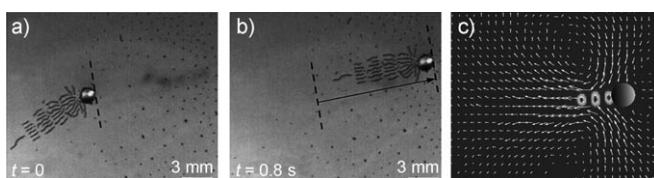
### 3.8. Dynamische Selbstorganisation

Dynamische Selbstorganisation kann sich auf unterschiedliche Konzepte beziehen. Selbst innerhalb des Forschungsgebiets der kolloidalen Organisation wurde der Begriff zur Beschreibung sehr unterschiedlicher Systeme verwendet. Allgemein gesagt kann jedes Selbstorganisationsmuster, das eine konstante Zufuhr von Energie benötigt, als eine dynamische Selbstorganisation klassifiziert werden. Nach Whitesides et al. sollte ein System, das eine dynamische Selbstorganisation durchläuft, „*nur Ordnung entwickeln, wenn Energie abgeführt wird*“.<sup>[85]</sup> Die Diskussion in diesem Abschnitt bezieht sich auf eine enger gefasste Definition<sup>[86]</sup> und gilt nur für Selbstorganisationssysteme mit mindestens einem der folgenden Merkmale: Organisation in einem dynamischen Feld, Organisation durch einen dynamischen Prozess oder Bildung eines dynamischen Musters.

Ein Beispiel für dynamische Selbstorganisation tritt in einem variierenden Magnetfeld auf. Zum Beispiel ordnen sich suspendierte paramagnetische PS-Kugeln über einem strukturierten magnetischen Substrat entlang von Domänenwänden an, wenn die Wiederholungslänge der ferromagnetischen Domänen im Substrat kleiner als die Kolloidgröße ist.<sup>[87]</sup> Beim Anlegen eines oszillierenden Magnetfeldes senkrecht zum Film lagern sich Partikelanordnungen zusammen oder fallen auseinander, je nach der Amplitude der erzwungenen Magnetfeldmodulation. Unter der von außen induzierten Vibration der Domänenwände beginnen sich die Partikel zu bewegen, und zwar entlang eines zufälligen, eindimensionalen Weges senkrecht zu den Magnetstreifen, und organisieren sich zu Clustern in Bereichen, in denen die Symmetrie der Streifen gebrochen ist.

Dynamische Selbstorganisation unter dem Einfluss eines variierenden Magnetfeldes wurde auch zur Manipulation von millimetergroßen magnetischen PDMS-Scheiben eingesetzt, die mit Magnetit dotiert sind. Gesteuert durch eine Kombination aus einem rotierenden Magnetfeld und Abstoßungskräften zwischen den Partikeln, bildeten magnetische Scheiben eine Reihe von geordneten Mustern um die axiale Richtung, wobei die Symmetrie von der Scheibengröße, der Rotationsgeschwindigkeit und der Zahl der Scheiben abhing.<sup>[88]</sup> Wenn die magnetischen Scheiben eine chirale Form hatten (z.B. die eines Kommas), unterschieden sich ihre

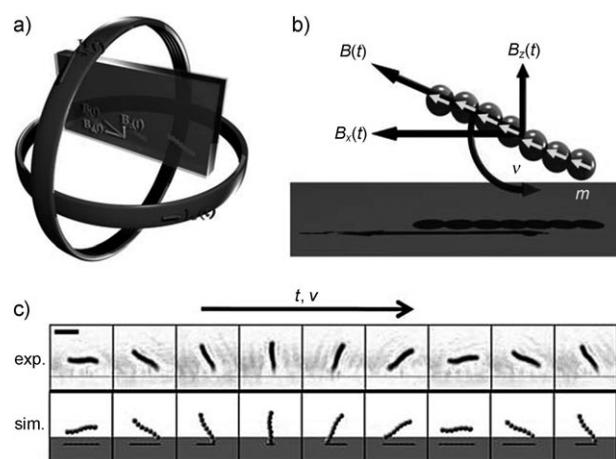
Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Chiralität, die des Weiteren zur Steuerung der Zusammenlagerung, z.B. zu Schwanz-Schwanz-Strukturen, genutzt werden konnte.<sup>[88]</sup> Ebenfalls untersucht wurde eine ähnliche feldinduzierte Organisation von viel kleineren Kolloiden, bei deren Größenordnung Van-der-Waals-Kräfte zu einem bedeutenden Faktor werden können. Magnetische Nickelpartikel mit einer Größe von etwa 100  $\mu\text{m}$  zeigten in einem variierten Magnetfeld schlangenähnliche Muster,<sup>[89]</sup> die noch komplexer ausfielen, wenn zusätzlich Kolloide einer anderen Größe zugegeben wurden, die zum Bruch der Strömungssymmetrie und zudem noch zu gerichteten, selbstangetriebenen Fortbewegungen führten (Abbildung 14).<sup>[90]</sup> In einem dreiaxisigen Magnetfeld



**Abbildung 14.** a, b) Asymmetrische, schlangenähnliche kolloidale Ketten mit selbstangetriebener Fortbewegung in einem variierten Magnetfeld. c) Geschwindigkeitsfeldkarte. Wiedergabe aus Lit. [90] mit Genehmigung der American Physical Society, Copyright 2009.

zeigten mikrometergroße, superparamagnetische Kugeln einen Organisationspfad von dispersierten Kolloiden zu verzweigten Perlenketten und entwickelten sich schließlich zu geordneten, selbstheilenden 2D-Mustern.<sup>[91]</sup> Dieses Phänomen ähnelte einer biologischen Selbstorganisation.<sup>[92]</sup>

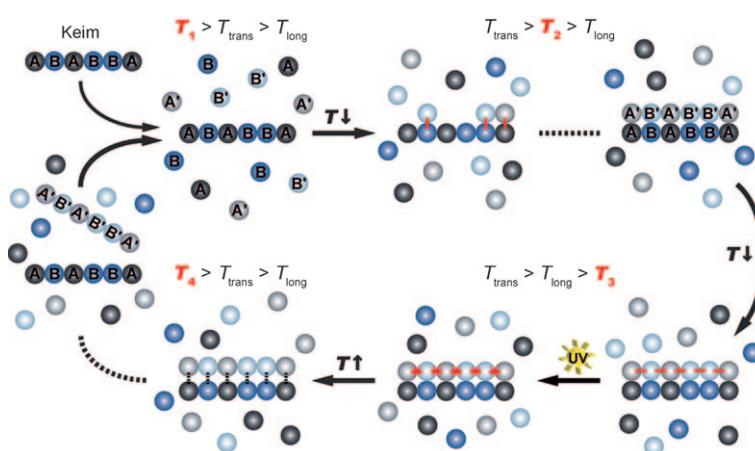
Feldinduzierte dynamische Selbstorganisation ist nicht notwendigerweise auf Grenzflächen beschränkt. So wurde z.B. eine Suspension aus superparamagnetischen Kolloiden einem vertikal rotierenden Feld ausgesetzt (Abbildung 15a),



**Abbildung 15.** Selbstorganisation und Bewegung von superparamagnetischen kolloidalen Ketten („Oberflächenläufer“). a) Instrumenteller Aufbau zur Magnetfeldkontrolle. b) Geometrie des „Oberflächenläufers“. c) Experimentell beobachtete Bewegung des „Oberflächenläufers“ und entsprechende Simulationsergebnisse; Maßstabsbalken: 5  $\mu\text{m}$ . Wiedergabe aus Lit. [93] mit Genehmigung der National Academy of Sciences of the USA, Copyright 2010.

worauf sich die magnetischen Kolloidketten entsprechend der Felddynamik bewegten (Abbildung 15b) und sich wie Rotoren oder „Oberflächenläufer“ („surface walker“) verhielten (Abbildung 15c).<sup>[93]</sup> In dieser Untersuchung bestand das Ziel der Selbstorganisation nicht darin, eine bestimmte Kolloidstruktur zu erreichen; vielmehr war die Entwicklung eines dynamischen Systems über Organisation beabsichtigt. Die Rotation von *in situ* organisierten Kolloidketten induzierte einen Strom nahe der Oberfläche, der für einen Mikroobjekttransport genutzt werden konnte. Das durch die Rotoren erzeugte Geschwindigkeitsfeld konnte 20 µm große Vesikel bewegen.<sup>[93]</sup> In einer weiteren Untersuchung wurden die *in situ* organisierten Kolloidcluster als Ventile für Mikrofluidiksysteme verwendet.<sup>[94]</sup>

Eine faszinierende Idee ist die Realisierung komplexer Kolloidorganisationen auf eine programmierte Weise. Inspiriert durch die DNA-Replikation, einen grundlegenden Prozess für die biologische Vererbung, wurde eine Anleitung erstellt, nach der kolloidale Selbsterplikation auf eine ähnliche Weise realisiert werden könnte (Abbildung 16).<sup>[95]</sup> Nach diesem Schema beginnt der Prozess mit dem Aufbau einer kolloidalen Perlenkette als Impfpling, die z.B. aus zwei Arten von Perlen (A und B) zusammengesetzt ist. Der erste Schritt des Replikationszyklus ist die 1:1-Bindung von freien A'- und B'-Perlen an den Impfstrang durch komplementäre und reversible Bindung mit A- bzw. B-Perlen. Anschließend werden die Wechselwirkungen zwischen den A'- und B'-Perlen z.B. durch UV-Bestrahlung aktiviert, um eine Kette zu bilden. Im letzten Schritt werden die ursprünglichen A-A'- und B-B'-Bindungen gespalten, um die replizierten Stränge freizusetzen, wobei der Impfstrang für einen weiteren Replikationszyklus wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgesetzt wird.<sup>[95]</sup> Auch wenn die Entwicklung dieser Idee noch nicht abgeschlossen ist, eröffnet dieser Ansatz doch interessante Möglichkeiten.



**Abbildung 16.** Vorgeschlagenes Schema zur DNA-vermittelten kolloidalen Selbsterplikation. Oberflächengruppen von einzelsträngiger DNA auf den permanent verknüpften A- und B-Partikelketten steuern den Aufbau von A'- und B'-Partikeln mit komplementären DNA-Strängen. Wiedergabe aus Lit. [95] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2009.

#### 4. Einführung von Anisotropie und Direktionalität

Um die Analogie zwischen der Synthese komplexer Molekülstrukturen und der komplexer Kolloidanordnungen weiterzuführen, müssen Partikel mit Anisotropie und Direktionalität ausgestattet werden.<sup>[96]</sup> Bei Atomen und Molekülen wird dies durch Wechselwirkungen zwischen anisotropen Orbitalen ermöglicht. Bei Kolloiden müssen Partikel entweder anisotrope Formen aufweisen, oder sphärische Kolloide müssen Bereiche einer anderen Zusammensetzung enthalten oder in unterschiedliche Richtungen weisende, ortsspezifische funktionelle Gruppen tragen. Obwohl es eine breite Auswahl an nichtsphärischen Kolloiden gibt, z.B. Plättchen, Zylinder, Ellipsoide, Stäbe, Würfel, Tetraeder und Sterne, beruhen viele Untersuchungen bisher auf sphärischen Baueinheiten, die kombiniert oder modifiziert werden, um die Partikelsymmetrie zu verringern. Komplexe Formen lassen sich erzielen durch Strecken sphärischer Polymerpartikel, die in einer flexiblen Matrix eingebettet sind,<sup>[97]</sup> durch Deformation derselben mithilfe eines Lichtstrahls oder eines Ionenstrahls,<sup>[98]</sup> durch Mikrofluidsynthese,<sup>[99]</sup> durch kontrollierte Ausfällung von Sol-Gel-Vorstufen in der Lösungsphase und durch verschiedene andere Verfahren, über die bereits früher Übersichtsartikel publiziert wurden.<sup>[68,100,101]</sup> Mikro- und Nanopartikel mit mindestens zwei physikalisch oder chemisch unterschiedlichen Oberflächen werden mit dem schon vor rund 20 Jahren von de Gennes geprägten Begriff „Janus-Partikel“ bezeichnet.<sup>[102]</sup> Solche Partikel entsprechen in der Biologie z.B. Hydrophobin-Proteinen, d.h. oberflächenaktiven Proteinen mit sowohl hydrophilen als auch hydrophoben Stellen.<sup>[103]</sup> Sie können eine duale Funktionalität bieten oder als Tensid-ähnliche Partikel wirken, wenn einander gegenüberliegende Flächen unterschiedliche Oberflächenpolaritäten, Oberflächenladungen oder Oberflächenfunktionalitäten aufweisen. Die Definition von Janus-Partikeln wurde mittlerweile ausgeweitet und umfasst nun Kugeln mit unterschiedlichen Zusammensetzungen in der jeweiligen Halbkugel oder Kugeln, die partiell mit anderen Nanopartikeln beschichtet sind, auf einer Seite beschichtet sind oder sich mit Kugeln einer anderen Größe zusammenlagern.<sup>[104]</sup> Damit kann eine Asymmetrie, die gerichtete Bindungen ermöglicht, sowohl auf der Partikelmorphologie als auch auf einer intrinsischen Asymmetrie beruhen (z.B. Ladung, magnetisches Moment und Oberflächenzusammensetzung).<sup>[105]</sup>

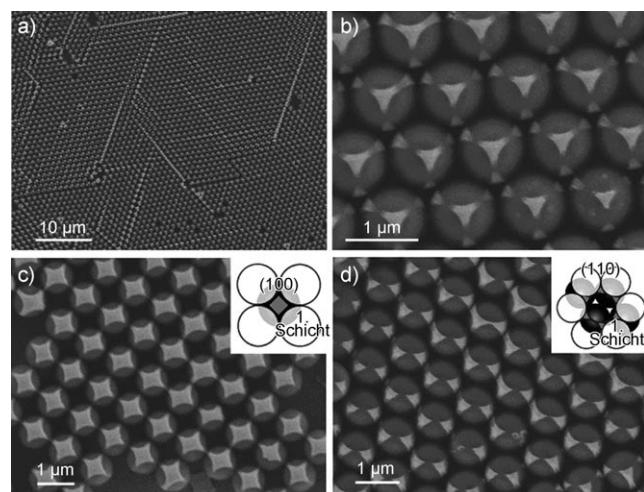
#### 4.1. Grenzflächenverfahren

Ein üblicher Ansatz, um die Symmetrie von Kugeln zu brechen, ist deren Abscheidung auf einem Substrat mit anschließender toposelektiver Modifizierung der exponierten Oberflächen.<sup>[104]</sup> Diese können nachfolgend mit einem anderen Substrat verknüpft werden, um, sofern gewünscht, eine Veränderung der gegenüberliegenden Seite zu ermöglichen.<sup>[106]</sup> Zum Beispiel wurden Polymerkugeln, die zunächst auf einem Substrat ab-

geschieden und auf der Oberseite mit aufgedampftem Gold beschichtet wurden, anschließend mit ionisierbaren Thiolgruppen auf den Goldstellen modifiziert, um pH-abhängige elektrische Dipole einzuführen.<sup>[107]</sup> Dies ermöglicht eine Anordnung der Kugeln in einem elektrischen Feld oder die Induzierung einer elektrophoretischen Rotation der Kugeln mit einer pH-abhängigen Reaktion. Auf ähnliche Weise wurden Siliciumdioxidkugeln ortsselektiv durch Sputtern von 1.0 nm Ti und dann 2.5 nm Au mithilfe eines Elektronenbeschleunigers strukturiert. Die Titanzwischenschicht verbesserte die Adhäsion der Au-Bereiche, die wiederum das Anbringen funktioneller Gruppen über Thiolbrücken ermöglichen.<sup>[108]</sup> Die Größe der Goldstellen konnte durch kontrolliertes Ätzen nach der Goldabscheidung, durch Tempern der goldbeschichteten Siliciumdioxidkugeln zur Bildung von Goldmikrokristallen auf einer Seite jeder Siliciumdioxidperle<sup>[109]</sup> oder durch temporäre Maskierung eines Teils der Oberseite vor der Goldabscheidung verändert werden. In einem Beispiel für die letztgenannte Methode wurde zunächst die Oberseite der Kugeln durch Schleuderbeschichtung mit einer dünnen Schicht eines Photolacks versehen, wonach ein Teil der Kugeln durch Plasmaätzen wieder freigelegt wurde, bevor schließlich mit der Goldabscheidung begonnen wurde.<sup>[108]</sup> Diskrete Siliciumdioxidkugeln mit Goldkappen wurden nach Lösen des Photolacks und Ultraschallbehandlung erhalten. Um auch die gegenüberliegende Seite mit Funktionalität zu versehen, wurden die Goldstellen mithilfe einsträngiger DNA mit thiolmodifizierten Endgruppen mit einem Substrat verknüpft, und anschließend wurde die neue Oberseite zusätzlich mit einem Muster versehen. Einige Kugeln adsorbierten jedoch mit einer unspezifischen Orientierung auf der Oberfläche. Die Spezifität konnte teilweise durch eine milde Ultraschallbehandlung und mehrere Spülsschritte mit Pufferlösungen verbessert werden.

Anstelle einer Photolackmaske können während der Gold-Dampfabscheidung auch einfache oder doppelte Schutzschichten von kolloidalen Kristallen als Masken fungieren.<sup>[110]</sup> Das Muster der dreieckigen Zwischenräume zwischen den Kugeln wird dann in Form von Gold-Bereichen auf den Kugeln der untersten Schicht reproduziert und kann durch Abziehen der oberen Schichten isoliert werden (Abbildung 17). Durch Verwendung dieser Kombination aus kolloidaler Kristallstrukturierung mit Gold-Verdampfung und Plasmaätzen können Kugeln mit zwei bis fünf in verschiedene Richtungen weisenden Goldnanopunkten (linear, trigonal, tetraedrisch und quadratisch-pyramidal) erhalten werden.<sup>[111]</sup> Das Punktmuster hängt sowohl vom Schichtniveau als auch von der Wachstumsrichtung des kolloidalen Kristalls ab.

Alternativ zur Modifizierung von Kugeln auf einem festen Substrat können Kugeln an Luft/Flüssigkeit- oder Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzflächen positioniert werden, um gegenüberliegende Hemisphären getrennt zu manipulieren. Ein Beispiel für ersteres sind reaktive Esterfunktionen tragende Mikrokugeln, die auf Wasser schwimmen. Die Zugabe von NaOH zur wässrigen Phase resultierte in der Entfernung der Esterfunktionen durch Hydrolyse, allerdings nur in den eingetauchten Bereichen der Kugeln. Wurden die isolierten Kugeln anschließend humanem Immunglobulin-G-Protein



**Abbildung 17.** REM-Abbildungen von PS-Kugeln mit Goldmuster, die durch Mikrokugelmaskierung hergestellt wurden. Aufnahmen der Muster, die a, b) mit (111)-Ebenen der kolloidalen Kristalle parallel zum Substrat, c) mit (100)-Ebenen und d) mit (110)-Ebenen parallel zum Substrat erhalten wurden. Wiedergabe aus Lit. [110] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2005.

ausgesetzt, banden die Proteinmoleküle nur an diejenige Hemisphäre, auf der reaktive Gruppen verblieben waren.<sup>[105]</sup> Ein Beispiel für eine asymmetrische Oberflächenmodifizierung an Flüssigkeit/Flüssigkeit-Grenzflächen sind PS-Kugeln, die sich an einer Gel/Hexan-Grenzfläche befanden, wobei die Hexanschicht durch PDMS ersetzt wurde, die Partikelhälften in dem gehärteten PDMS eingeschlossen wurden und im Anschluss durch Sputtern eine Goldschicht auf die teilweise eingebetteten Partikel aufgetragen wurde.<sup>[112]</sup> Der beschichtete Bereich konnte durch Zugabe von Tensid zur wässrigen Gelphase gesteuert werden, wodurch der Kontaktwinkel an der Gel/Hexan-Grenzfläche verändert wurde. Partikel wurden durch Abkratzen mit einer Metallklinge mechanisch von der PDMS-Matrix entfernt.

Eine asymmetrische Modifizierung von Kugeln gelang auch durch Übertragen einer Polymermonoschicht auf eine Seite einer trägerfixierten Kugelanordnung unter Verwendung von Langmuir-Blodgett-Techniken.<sup>[113]</sup> Anders als die vorher beschriebenen Techniken kann diese Vorgehensweise bei unreaktiven Polymerkugeln eingesetzt werden. Funktionalisierte Oberflächenbereiche können anschließend als Verbindungspunkte für weitere Partikelanlagerungen wirken.

Ladungsanisotropie wurde eingeführt, indem geladene, sphärische Partikel auf ein Substrat aufgebracht und danach wasserunlösliche ionische Tenside mithilfe des Mikrokontaktdruckens mit einem Elastomerstempel auf die Oberseite der trägerfixierten Partikel gedrückt wurden.<sup>[114]</sup> Diese Vorgehensweise führt auf den Kugelchen einen elektrischen Dipol ein. Das Ausmaß der Beschichtung wurde durch teilweises Einbetten der Partikel in eine Schutzmatrix moduliert. Die Partikel bildeten in Gegenwart von Salzlösungen kurze, lineare Ketten. Partikel aus zwei Teilchen und halbbeschichtete, Himbeer-ähnliche Partikel wurden durch Stempeln der Oberfläche mit Partikeln mit annähernd vergleichbarer Größe bzw. sehr viel geringerer Größe (Quantenpunkte) gebildet.

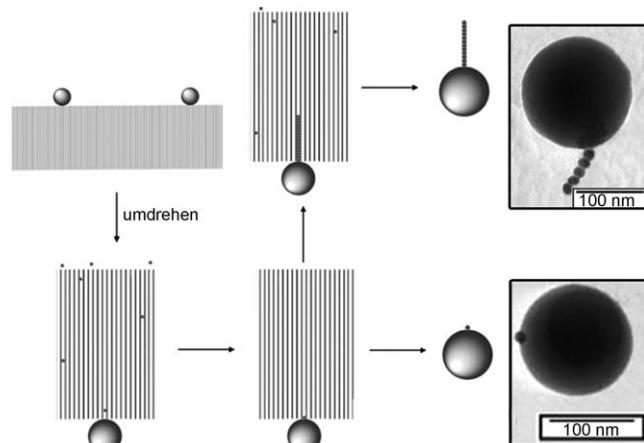
Die Nutzung elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen Grenzflächen führte zum Wachstum von Anordnungen aus Schneemann-ähnlichen Partikeln mit interessanten Antireflexeigenschaften auf einem planaren Substrat.<sup>[115]</sup> Zuerst wurden PS-Partikel mit negativer Ladung an das Polyelektrolyt-beschichtete Substrat gebunden, wobei eine kationische Schicht die abschließende Schicht bildete. Anschließend wurde die Oberseite der PS-Kugeln durch Kontaktdrücken mithilfe eines PDMS-Stempels mit einer polykationischen Tinte beschichtet. Dabei wurden kleinere PS-Kugeln mit negativer Ladung mit den größeren Kugeln verbunden, was letztlich zu den Schneemann-ähnlichen Partikeln führte.

#### 4.2. Räumliche Beschränkung und Template

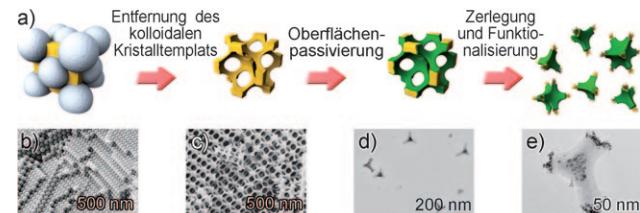
Asymmetrische Dimere aus zwei unterschiedlichen Arten (Größe, Zusammensetzung usw.) kolloidalen Kugeln können hergestellt werden, indem eine geometrische Beschränkung mit der sequenziellen Aufbringung zweier Sorten von Kugeln unter anschließendem Entnetzen und Tempern nach jedem Schritt kombiniert wird. In einem frühen Beispiel wurde eine Zelle aus zwei parallelen Glasplatten verwendet, von denen eine mit zylindrischen Löchern in einem Photolack strukturiert war.<sup>[116]</sup> Die Löcher wurden zunächst mit PS-Kugeln beladen, deren Durchmesser zwischen dem Radius und dem Durchmesser der Löcher lag, sodass jedes Loch nur eine PS-Kugel enthielt. Nach dem Tempern zur Fixierung der Polymerkugeln im Lochmuster wurde eine Suspension mit Siliciumdioxidkugeln, die gerade in den verbleibenden Lochraum passten, zugegeben, und das Lösungsmittel wurde verdampft. Die resultierenden PS-Siliciumdioxid-Dimere wurden durch Tempern stabilisiert und konnten durch Auflösen des Photolacks isoliert werden.

Zur Steuerung der selektiven Organisation von einzelnen Citrat-stabilisierten Goldnanopartikeln<sup>[117]</sup> und Nanopartikelketten<sup>[118]</sup> auf größeren Siliciumdioxidkugeln wurde eine nanoporeße Membran verwendet. Die größeren Kugeln wurden auf einem Ultrafiltrationsmembranfilter abgeschieden, dessen Poren sehr viel kleiner als der Durchmesser dieser Partikel waren. Beim Zuführen von Goldnanopartikeln von der entgegengesetzten Membranseite wurden sie von den Poren aufgenommen, und einige Partikel adsorbierten auf der Oberfläche der Amin-modifizierten Siliciumdioxidkugeln (Abbildung 18).

Die Verwendung von kolloidalen Kristalltemplaten bietet einen effizienten und allgemeinen Ansatz zur Erzeugung geformter Nanostrukturen für ein breites Spektrum an Materialien.<sup>[31,119]</sup> Dieses Verfahren beginnt mit einer inversen Replikation von kolloidalen Kristallen in einer 3DOM-Struktur mit nachfolgendem Abbau zu geformten Baueinheiten (Abbildung 19). Durch diese Vorgehensweise wurden durch die kolloidalen Kristalltemplate vorgegebene, tetrapolare Partikel erhalten. Eine Weiterentwicklung des Verfahrens zielt auf die Einführung einer ortsselektiven Funktionalisierung zur Herstellung von multipodalen Siliciumpartikeln mit verknüpften Einheiten (Ankern) an den Armenden ab.<sup>[120]</sup> Dabei wurde die Oberfläche der 3DOM-Siliciumdioxidstrukturen zunächst mit einer dichten Schicht



**Abbildung 18.** Goldnanopartikel lassen sich auf kolloidalen Siliciumdioxidkugeln anordnen, indem sie durch eine Membran filtriert werden. Die Mikroskopaufnahmen zeigen Siliciumdioxidkugeln, an die ein einzelnes Goldnanopartikel oder eine Goldnanopartikelkette gebunden ist. Wiedergabe aus Lit. [118] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2003.



**Abbildung 19.** a) Auf Templaten aus kolloidalen Kristallen beruhende Synthese von Tetrapoden mit Ankergruppen an den Spitzen. REM-Aufnahmen von b) kolloidalen Kristallen und c) 3DOM-Siliciumdioxid. Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Bilder von d) tetrapodialen Siliciumdioxidpartikeln nach Abbau und e) Adsorption von Goldnanopartikeln auf einem Tetrapoden als Nachweis der ortsspezifischen Funktionalisierung. Wiedergabe aus Lit. [120] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

eines Organosilans passiviert. Nach dem Abbau der 3DOM-Strukturen wurden die frisch erzeugten (nicht passivierten) Armenden selektiv mit funktionellen Gruppen wie Thiolen oder Aminen verknüpft, wodurch die Struktur ortsspezifische Wechselwirkungen eingehen konnte. Die Verteilung der funktionellen Oberflächengruppen konnte durch die Adsorption von Goldnanopartikeln auf Thiol-verknüpften Tetrapoden visualisiert werden (Abbildung 19).

#### 4.3. Volumenverfahren zur Synthese anisotroper Partikel

Polymerisationsverfahren mit Keimbildnern zur Synthese von nicht sphärischen Mikropartikeln, Hanteln und Partikeln mit Himbeer-artigen Oberflächen sind wohlbekannt<sup>[121]</sup> und wurden kürzlich auf kolloidale Partikel mit der Symmetrie von Wassermolekülen ausgedehnt.<sup>[122]</sup> Weiterhin wurden Himbeer-ähnliche Partikel auch aus Polymerpartikeln mit einer Polyelektrolyt-Multischicht hergestellt.<sup>[123]</sup> Die Partikel wurden in einer Lösung dispergiert, in der Goldionen ent-

halten waren, die auf den Aminogruppen der Polyelektrolyte adsorbierten und mit  $\text{NaBH}_4$  reduziert wurden. Anschließend wurde mithilfe einer Siliciumalkoxid-Vorstufe eine Siliciumdioxidschale hinzugefügt. Durch Behandlung mit  $\text{KCN}$ -Lösung wurde das Gold ausgelaugt, und die Siliciumdioxidschale deforme sich unter Bildung von Himbeer-ähnlichen Partikeln.

Anstelle der Manipulation von vorab gebildeten Kolloiden ist es auch möglich, Janus-Partikel auf direkte Weise zu erhalten. So wurden zweiphasige Kolloide, deren Hemisphären sich in Zusammensetzung und/oder Oberflächenfunktionalität unterscheiden, durch elektrohydrodynamische Zerstäubung unter Verwendung von nebeneinander liegenden, dualen Kapillaren hergestellt, die zwei verschiedene flüssige Polymercavorstufen liefern.<sup>[124]</sup> Je nach Wunsch konnten in jede Vorstufe modifizierende Liganden, Biomoleküle oder Fluoreszenzfarbstoffe eingebaut werden. Durch Fragmentieren der ausschießenden Flüssigkeiten wurden diskrete, zweiphasige und anisotrope Partikel erhalten. Ein Nachteil dieses Verfahrens war die relativ breite Größenverteilung der Produktpartikel, die zur Herstellung von monodispersen Partikeln einen zusätzlichen Trennungsschritt erforderlich machen würde.

Auch beim anisotropen Wachstum von Halbleiternanopartikeln wurden beträchtliche Fortschritte erzielt. Obwohl diese meist unterhalb des in diesem Aufsatz behandelten Größenbereichs liegen, wollen wir hier einige Beispiele vorstellen, da sie als Inspiration für eine asymmetrische Modifizierung von größeren und insbesondere kristallinen Kolloiden dienen können. Anisotropie kann durch selektives Wachstum auf den Spitzen von kolloidalen Halbleiterpartikeln eingeführt werden. So wurde durch Photoreduktion von Silberionen auf dem einen Ende von  $\text{ZnO}$ -Nanostäbchen Silber gezogen.<sup>[125]</sup>  $\text{PbSe}$ -Nanokristalle wuchsen auf einem ( $\text{CdS}$ ) oder beiden Enden ( $\text{CdSe}$ ) von Nanostäbchen mit Wurtzitstruktur.<sup>[126]</sup> Tetrapodale Strukturen sind besonders vielversprechende Baueinheiten für dreidimensionale Überstrukturen.  $\text{CdTe}$ -Tetrapoden können mit einer variablen Armlänge von 20 bis > 200 nm ausgestattet werden.<sup>[127]</sup> Zur Herstellung von Tetrapoden mit einem einzelnen funktionalisierten Arm wurden  $\text{CdTe}$ -Tetrapoden auf einem Substrat abgeschieden, wodurch die Tetraedersymmetrie der Nanopartikel gebrochen wurde. Die drei mit dem Substrat in Kontakt stehenden Arme wurden durch Schleuderbeschichten mit einer Polymerschicht versehen, sodass nur ein Arm für Modifizierungen mit Thiolankergruppen für Goldnanopartikel zur Verfügung stand. Aus dem Gold-funktionalisierten Arm wurden asymmetrische Nanostäbchen erhalten, indem er von der verbleibenden Struktur abgebrochen wurde.

Die primären Baueinheiten sind zwar klein, können sich jedoch zu größeren, anisotropen Partikeln zusammenlagern. So wurden  $\text{ZnS}$ -Cluster mit einheitlichen Größen und Formen über einen zweistufigen chemischen Ausfällungsprozess aus Metallsalz und Thioacetamidsulfidionen synthetisiert.<sup>[128]</sup> Die Cluster wurden zunächst bei einer niedrigen Temperatur (26–32 °C) und anschließend bei höherer Temperatur (85 °C) ausgefällt. Es wurden Kugeln (500–3000 nm Durchmesser) mit geringer Polydispersität und bestehend aus 5–15 nm großen Einkristallkugelchen erhalten, die nach der

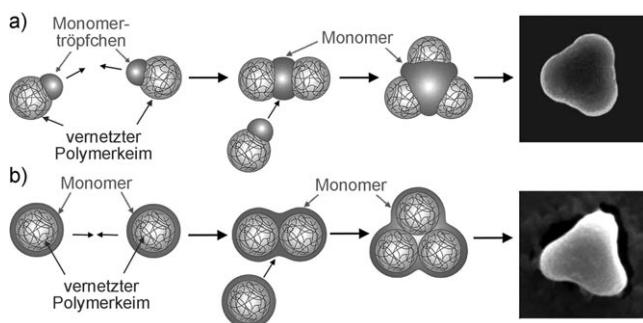
Behandlung bei höherer Temperatur mikrometergroße dimere, trimere, tetramere und tetraedrische Cluster bildeten.

## 5. Stabilisierung/Konsolidierung kolloidaler Strukturen

Ganz gleich ob die in den vorherigen Abschnitten diskutierten kolloidalen Anordnungen auf einem herkömmlichen oder gesteuerten Ordnungsprozess, auf Polaritäts- oder auf Grenzflächenwechselwirkungen beruhen, sind doch niemals starke chemische Bindungen zwischen Kolloiden beteiligt. In den meisten Fällen stehen benachbarte Kolloide nur in physikalischem Kontakt miteinander, und die Strukturen müssen nicht unbedingt ausreichend robust für eine weitere Handhabung sein. Daher ist ein zusätzlicher Stabilisierungsschritt notwendig, insbesondere um kolloidale Strukturen in thermodynamisch instabilen oder metastabilen Zuständen zu halten. Der Stabilisierungsschritt kann in den Organisationsprozess integriert sein. Die Zugabe einer zweiten Kolloidphase führt beim Clusterbildungsprozess von mikrometergroßen Kolloidkugeln zu Kompositclustern. Solche sekundären Bestandteile können aus kleineren Partikeln bestehen, die sich in den Lücken zwischen den größeren Kolloiden ablagern.<sup>[68]</sup> Bei der Zugabe eines photohärtbaren Öls zu einem solchen Reaktionssystem konnten die resultierenden, in der Öl-in-Wasser-Emulsion erzeugten PS-Clusterstrukturen stabilisiert werden, indem sie wenige Sekunden lang UV-Licht ausgesetzt wurden. Extraktion des PS aus den Harzstabilisierten Kugeln mit Toluol ergab hohle Cluster mit „Fenstern“. Dieser Kompositcluster-Ansatz führte auch zu binären Phasen und daher zu Oberflächenanisotropie, wenn die photopolymerisierte Phase mit einem Fluoreszenzreagens dotiert wurde.<sup>[101]</sup>

Eine solche Fixierung der Cluster kann auch in einem einzelnen Lösungsmittel ablaufen. In einer Dispersion von Stöber-Siliciumdioxidkolloiden konnten durch Einstellen der Kolloidoberflächenladung und der Polarität des Lösungsmittels dimere Cluster gebildet werden, indem während der Zusammenstöße im Kolloid spontane Verknüpfungen stattfanden. Zugabe von frischem TEOS zur Dispersion unterstützte die Verfestigung der Cluster, indem eine Sol-Gel-Reaktion zwischen den verknüpften Kolloiden ermöglicht wurde.<sup>[129]</sup> In einem anderen Ansatz ließ man vernetzte PS- oder PMMA-Kugeln mit Styrolmonomer quellen, und bei Behandlung mit Hitze traten auf den gequollenen PS-Kugeln Auswachsungen der Monomertröpfchen auf (Abbildung 20a), während das Monomer auf den PMMA-Kugeln eine gleichmäßige Beschichtung bildete (Abbildung 20b).<sup>[63]</sup> Daher wurden zwei unterschiedliche Morphologien erhalten, nachdem sich die Partikel durch Koaleszenz zu kleinen Clustern geordnet hatten. Die Cluster wurden anschließend durch Polymerisation der Benetzungsenschicht stabilisiert.

Kürzlich wurde ein Dampfphasenverfahren zur Verfestigung von gruppierten Kolloiden entwickelt, bei dem eine gasförmige Organosiliciumdioxidvorstufe abgeschieden wurde, um kolloidale Anordnungen über Kapillarkondensation zu konjugieren.<sup>[130]</sup> In einem Kapillarkondensationsprozess kondensierte Reagensdampf unterhalb seines Sätti-



**Abbildung 20.** Kolloidale Cluster, die durch a) Flüssigextrusion oder b) durch benetzende Schichten gebildet wurden. Wiedergabe aus Lit. [63] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

gungsdampfdrucks vorzugsweise in beschränkten Räumen und ermöglichte so eine selektive Abscheidung von Material in der Nachbarschaft von beliebigen Kontaktpunkten zwischen Kolloiden. Mit dieser Methode ließen sich Verknüpfungen zwischen kolloidalen Clustern (Abbildung 21 a) und eindimensionalen kolloidalen Ketten herstellen, und sie wäre ohne Weiteres anpassbar für die Stabilisierung anderer selbstorganisierter kolloidaler Nanostrukturen. Dieses einfache Verfahren kann nämlich auf ein breites Spektrum an verdampfbaren Materialen angewendet werden und ermög-

licht auch die Konjugation von räumlich getrennten Partikeln. Die Kapillarkondensation wurde auch eingesetzt, um die Oberflächenfunktionalitäten von kolloidalen Strukturen zu modulieren (Abbildung 21 b), beispielhaft dargestellt an trikolloidalen Clustern, deren Spitzen mit Ankergruppen versehen wurden (Abbildung 21 c,d). Die Cluster wären damit potenziell zu gerichteten Wechselwirkungen in der Lage und könnten interessante Baueinheiten für die Selbstorganisation von offenen Strukturen sein.

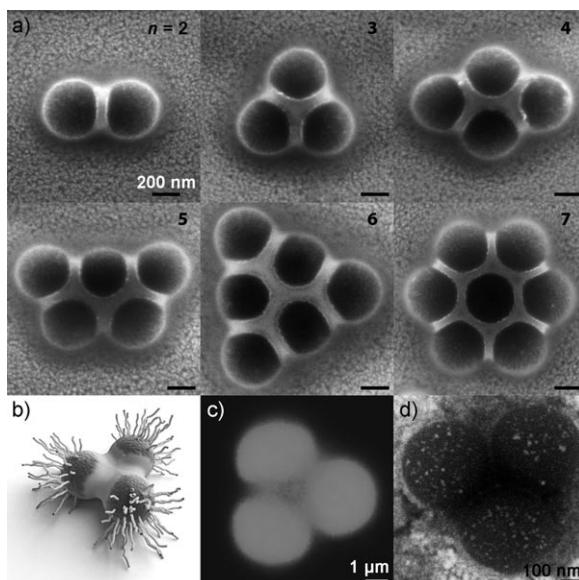
## 6. Verknüpfen von Partikeln

Ein weiterer Ansatz zur kolloidalen Organisation ist die Modifizierung der Kolloidoberfläche mit geeigneten funktionellen Gruppen. Attraktive Kräfte kurzer Reichweite auf molekularem Niveau, z.B. kovalente Bindungen, dipolare Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, können zur Bildung von Verknüpfungen zwischen Kolloiden genutzt werden. Da der Längsbereich dieser Wechselwirkungen im Allgemeinen ebenfalls im molekularen Bereich liegt (einige wenige hundert Pikometer bis hin zu Nanometern), sind diese Wechselwirkungen an sich nicht ausreichend, um den Organisationsprozess der Kolloide zu steuern, weshalb auf zusätzliche Organisationsmechanismen zurückgegriffen werden muss.

### 6.1. Direkte/komplementäre Bindung

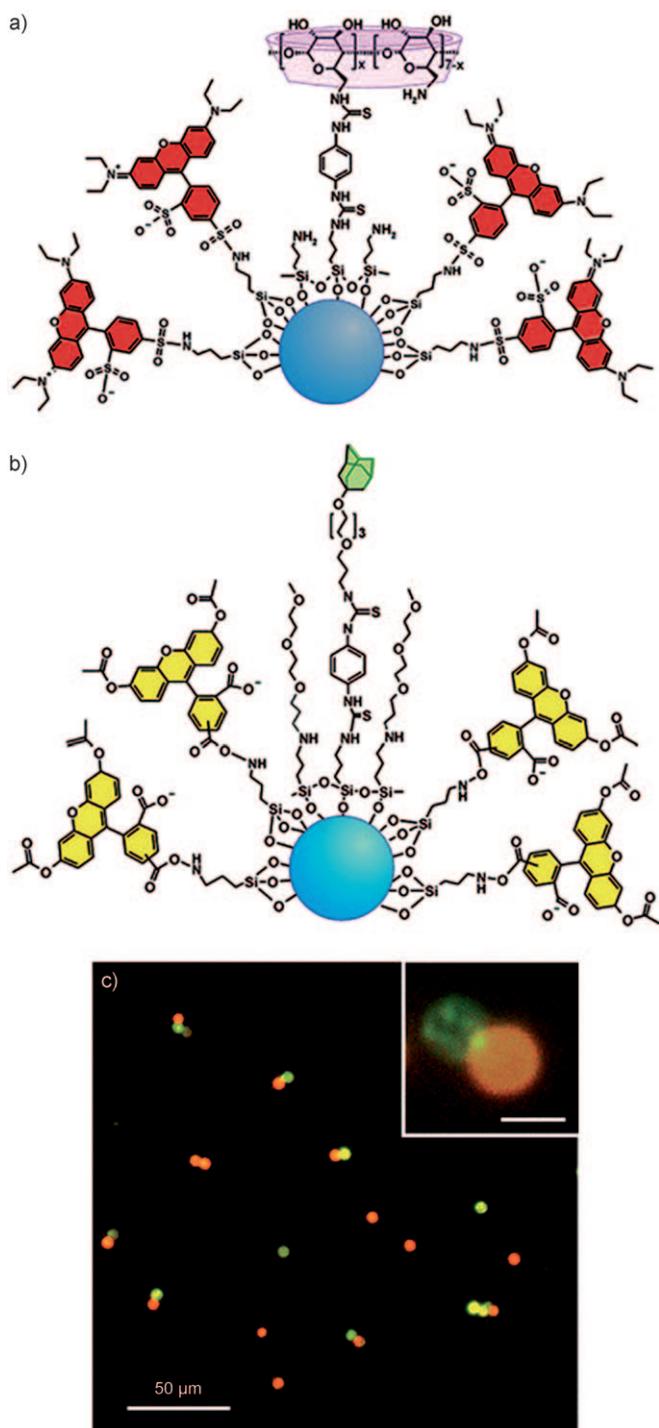
Werden Kolloidoberflächen mit zwei komplementären funktionellen Gruppen dekoriert, kann durch deren Verknüpfung eine spontane Organisation bewirkt werden. Bei einer selektiven Funktionalisierung der Kolloidoberfläche kann zwischen Kolloiden eine ortsspezifische Bindung auftreten. Eine funktionelle Oberflächenstelle kann mithilfe verschiedener Maskentechniken erzeugt werden. Wurden aus Melaminformaldehyd-Kolloiden gebildete Dimercluster in eine Petrischale überführt, adsorbierten kleinere sulfatierte PS-Partikel, die der Schale zugesetzt wurden, spontan auf den Clusteroberflächen und maskierten dabei die Aminogruppen auf den Kolloidoberflächen, außer an den Stellen, an denen die Kolloide Kontakt zum Substrat oder miteinander hatten.<sup>[131]</sup> Anschließend wurden Kolloide mit zwei Amino-funktionalisierten Bereichen erhalten, die an zusätzliche, sehr viel größere sulfatierte PS-Kolloide binden konnten, was zu H<sub>2</sub>O-ähnlichen Strukturen führte.<sup>[131]</sup>

Auch auf SiO<sub>2</sub>-Kolloiden konnten mit einer maskierenden Schicht auf einem Substrat modifizierte Bereiche gebildet werden. Dafür wurde eine dünne PMMA-Schicht zur partiellen Abdeckung einer SiO<sub>2</sub>-Kolloidmonoschicht aufgebracht, und im Anschluss wurden die verbliebenen exposierten Bereiche einer Oberflächenfunktionalisierung unterzogen. Danach konnte ein zweiter Funktionalisierungsschritt am abgedeckten Bereich durchgeführt werden, woraufhin das PMMA entfernt wurde. Diese Strategie zur Herstellung von Janus-Partikeln wurde verifiziert, indem zwei verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe auf die Partikel aufgeprägt wurden und die räumliche Verteilung der Fluoreszenz untersucht



**Abbildung 21.** Konjugation und Funktionalisierung von kolloidalen Clustern über Kapillarkondensation. a) Konjugierte Cluster aus einer unterschiedlichen Zahl  $n$  kolloidalen PS-Kugeln. Bei den weißen Bändern zwischen den Kugeln handelt es sich um abgeschiedenes Organosilicat. b) Cluster mit Ankergruppen an den Enden. c) Konfokale-Mikroskopie-Aufnahme eines fluoreszierenden PS-Clusters nach Kapillarkondensation. d) REM-Aufnahme im Rückstreuemodus der Adsorption von Goldnanopartikeln (weiße Punkte) auf einem konjugierten, Amin-funktionalisierten PS-Cluster, wobei die räumliche Goldverteilung mit dem konfokalen Bild aus (c) in Einklang ist. Wiedergabe aus Lit. [130] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

wurde, was in der Tat das Vorliegen einer Oberflächenanisotropie bestätigte. Außerdem wurde durch ortsspezifisches Ppropfen mit komplementären Kupplungsmitteln (Abbildung 22 a,b) eine Selbstorganisation zu dimeren Clustern durch spezifische Wirt-Gast-Wechselwirkungen erzielt (Abbildung 22 c).<sup>[132]</sup>

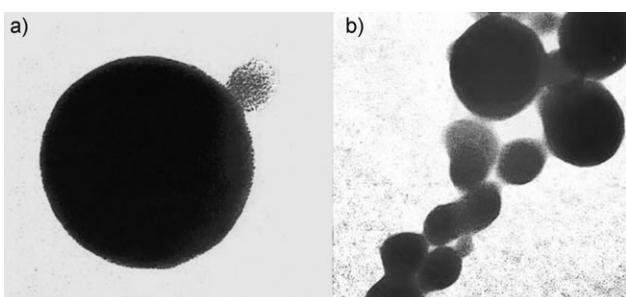


**Abbildung 22.** a, b) Janus-Partikel mit komplementären Bereichen, die mit Maskierungstechniken gebildet wurden. c) Zusammengesetzte Dimerstrukturen. Wiedergabe aus Lit. [132] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2009.

## 6.2. Bindung mit Linkern (Kupplungsmitteln)

Außer der Kupplung von Kolloiden mit komplementären funktionellen Gruppen ist auch die Verknüpfung einer einzelnen funktionalisierten Kolloidsorte durch ein Kupplungsmittel (auch: Linker) möglich. Ein Linker kann einfach zwei benachbarte Kolloide verknüpfen oder (mit einem geeigneten Konzept) multiple Kolloide binden und deren endgültige Strukturen bestimmen.<sup>[133]</sup> Kürzlich wurden Halogenbrücken zum Aufbau einer kolloidalen Ordnung untersucht. Der Begriff „Halogenbrücke“ bezieht sich hier auf nichtkovalente Wechselwirkungen, an denen Halogenatome (außer F) als Akzeptoren von Elektronendichte aus Lewis-Basen beteiligt sind. Die Neigung von Halogenatomen, Elektronen von außen zu akzeptieren, resultiert aus der Anisotropie der Elektronendichte um den Halogenkern herum, der entlang der Kolloid-Halogenachse einen elektropositiven Ring erzeugt. Sobald Kolloide mit Halogendonoren functionalisiert sind, können sie in einem Selbstorganisationsprozess durch Zugabe von Halogen-akzeptierenden Linker-Molekülen aktiv werden.<sup>[134]</sup> Die Halogenbrücke ähnelt im Wesentlichen der Wasserstoffbrücke, ist aber wohl stärker. Daher könnte sie für eine Verknüpfung größerer Kolloide geeignet sein.

Linker müssen nicht unbedingt kleine Moleküle sein, sondern es können auch Polymere verwendet werden. Strukturen, die von mit Polymeren wechselwirkenden Kolloiden gebildet werden, können als „Mörtel-und-Ziegel“-Strukturen beschrieben werden. Diaminotriazin-funktionalisierte PS-Kugeln und komplementäre Thymin-funktionalisierte Goldkolloide aggregieren über Drei-Punkt-Wasserstoffbrücken zu Clustern. Diese bestehen aus 3000–7000 einzelnen Nanopartikeln pro Mikrokugel. Das Polymer wirkt dabei als „Mörtel“ zwischen den Gold-„Ziegeln“ (Abbildung 23).<sup>[135]</sup> Andererseits kann der Mörtel auch aus sehr kleinen Nanopartikeln bestehen. So konnten Amino-funktionalisierte Siliciumdioxid- und Carboxy-funktionalisierte Goldkolloide gemischte Kolloidarchitekturen bilden.<sup>[136]</sup>



**Abbildung 23.** Selbstorganisation von Goldnanopartikeln und Polymer zu Kompositstrukturen bei a) –20 °C und b) 10 °C. Wiedergabe aus Lit. [135] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2000.

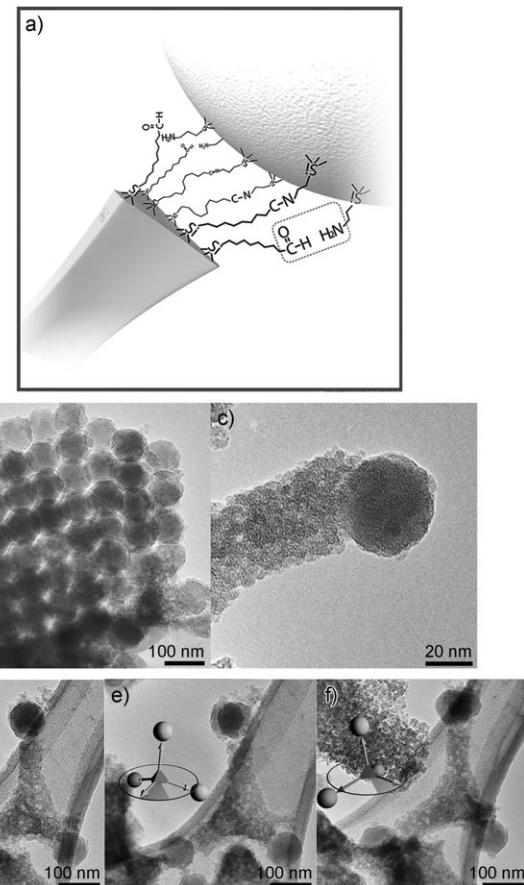
## 6.3. Verknüpfung von Partikeln mit anisotropen Formen

Die Verknüpfung anisotroper Partikel durch spezifische Ort-zu-Ort-Wechselwirkungen ist wünschenswert, da sie eine Steuerung des Organisationsverhaltens ermöglicht und damit

den Zugang zu komplexeren Strukturen eröffnet, die an Molekülstrukturen („kolloidale Moleküle“) erinnern. Können multiple Wechselwirkungen eingeführt werden, können diese zu einer sequenziellen Organisation führen.<sup>[137]</sup> Metallische oder halbleitende Nanostäbchen und Multipoden sind ausgezeichnete Modellsysteme zur Untersuchung anisotroper Kolloidorganisationen. Da diese Partikel typischerweise durch bevorzugtes Wachstum von Nanokristallen mit amphiphilen Molekülen als Stabilisatoren gebildet werden, ist es möglich, ungleiche Reaktivitäten in unterschiedlichen Regionen für eine selektive Funktionalisierung zu nutzen. Zweiphasige Stäbchen und Tetrapoden wurden durch selektive Reduktion von Gold auf den Spitzen von CdSe-Nanostäbchen und -Tetrapoden erhalten, an denen man wegen einer erhöhten Oberflächenenergie und einer unvollständigen Monoschichtenabdeckung eine reaktivere kristalline Oberfläche vermutete.<sup>[138]</sup> Mithilfe von Alkyldithiol-Linkern zwischen Gold-funktionalisierten Spitzen konnten mehrere Partikel miteinander verbunden werden, wobei die typischere Seite-an-Seite-Organisation von Stäbchen vermieden wurde.<sup>[138]</sup> Ein anderer Weg zur Ende-an-Ende-Organisation von Stäbchen und Tetrapoden führte über eine Kontrolle der Lösungsmittelpolarität.<sup>[139]</sup>

Eine aktuelle Untersuchung, in der eine Partikelverknüpfung in spezifischen Richtungen demonstriert wurde, beruhte auf verknüpften Siliciumdioxid-Tetrapoden, die wie in Abschnitt 4.2 beschrieben mithilfe kolloidaler Kristall-template synthetisiert wurden.<sup>[120]</sup> Die funktionalisierten, multipodalen Nanopartikel und kolloidalen Siliciumdioxidkugeln wurden als Baueinheiten verwendet, um eine Selbstorganisation von kolloidalen Molekülen zu erzielen. Die tetrapodalen Partikel wurden mit Triethoxysilylundecanal funktionalisiert (Abbildung 24a), um durch reduktive Aminierung an ca. 45 nm große, aminierte, kolloidale Siliciumdioxidkugeln zu binden (Abbildung 24b). Wie in Abbildung 24c gezeigt, konnten Siliciumdioxidkolloide exakt auf die Armspitzen mit Abmessungen von weniger als 20 nm aufgebracht werden. Dabei wurde keine zufällige Adsorption in den anderen Bereichen beobachtet. Die Kombination aus den Tetrapoden mit den aufgebrachten, multiplen, kolloidalen Siliciumdioxidkugeln ergab Ammoniak-ähnliche kolloidale Moleküle (Abbildung 24d–f). Die Genauigkeit dieses Organisationsprozesses demonstriert die Vorteile einer Organisation von anisotropen Baueinheiten und kann zukünftig die Herstellung von komplexeren, funktionellen Anordnungen aus mehreren Komponenten ermöglichen.

Die selektive Funktionalisierung von facettierten Kolloiden kann auch durch Mikrokontakt-Stempeldruck erreicht werden. Durch selektive Funktionalisierung spezifischer Oberflächen auf Silbernanowürfeln mit einer PDMS-Schablone wurden definierte Organisationsmuster erhalten, die durch die Zahl an aktiven Facetten gesteuert wurden (Abbildung 25).<sup>[140]</sup> Waren alle Oberflächen des Silbernanowürfels funktionalisiert, wurde durch die Organisation eine einfache kubische Ordnung erhalten (Abbildung 25 f). Solch eine Partikelanordnung weist keinen offenen Raum innerhalb der Struktur auf, was ihre Anwendung als photonischer Kristall verhindert. Nicht dicht gepackte, einfache, kubische Anordnungen wurden jedoch durch die natürliche Organi-

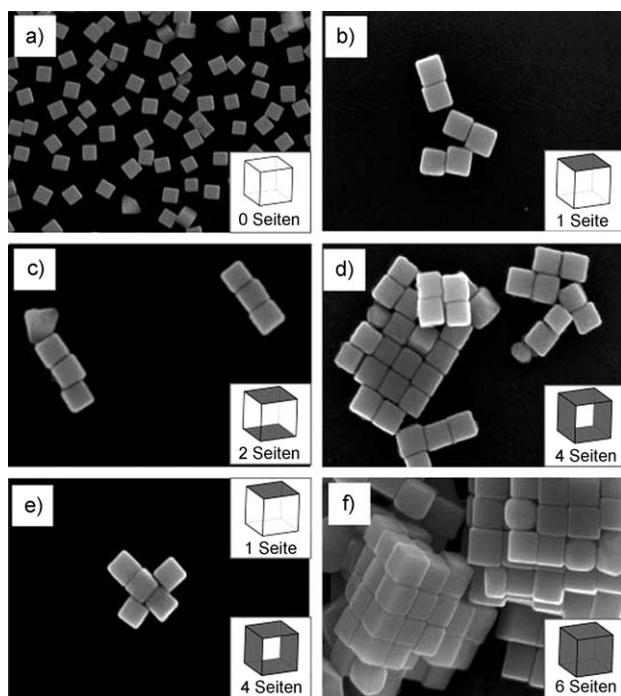


**Abbildung 24.** a) Gerichteter Organisationsprozess auf Grundlage einer reduktiven Aminierung. b) Monodisperse, kolloidale Siliciumdioxidkugeln mit einem Durchmesser von ca. 45 nm, die im Organisationsprozess verwendet wurden. c) TEM-Aufnahme eines an einem Armende angebrachten Siliciumdioxid-Kolloids. d–f) TEM-Aufnahmen aus unterschiedlichen Winkeln einer Ammoniak-ähnlichen Nanostruktur, die durch drei mit einem Tetrapoden verknüpfte, sphärische Siliciumdioxidkolloide gebildet wird. Wiedergabe aus Lit. [120] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2009.

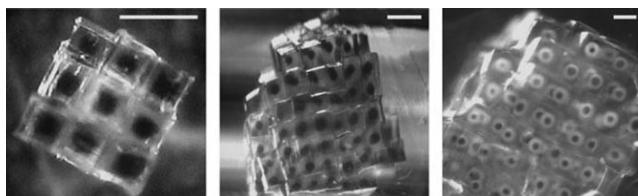
sation von aus zwei Materialarten bestehenden Kompositwürfeln mit anschließendem, selektivem Ätzen auf eine kontrollierte Weise erhalten (Abbildung 26). Wenn hier die „Hüllen“ der Partikel optisch transparent sind, können die „Kern“-Partikel als nicht dicht packte, einfache, kubische kolloidale Anordnungen betrachtet werden.<sup>[141]</sup>

## 7. DNA-gesteuerte Selbstorganisation

Eine besondere Art von Wasserstoffbrücken findet sich zwischen komplementären DNA-Basenpaaren. Selbst wenn einzelne Wasserstoffbrücken für eine kolloidale Anordnung vielleicht etwas schwach sind, können die Kräfte zwischen komplementären DNA-Strängen wegen der Art der polyvalenten Wechselwirkungen recht stark sein. DNA-Oligomere können durch direkte Bindung oder Wechselwirkungen mit bestimmten chemischen Einheiten auf der kolloidalen Oberfläche eingeführt werden. Verknüpfungen lassen sich nun durch Steuerung der DNA-Hybridisierung festlegen.



**Abbildung 25.** Selbstorganisation von Silbernanowürfeln, die an ausgewählten Oberflächen funktionalisiert sind (Kantenlänge ca. 100 nm). Die Zahl an funktionalisierten Oberflächen ist in den Einschüben in (a–f) gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [140] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2008.

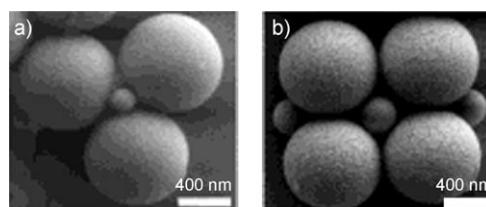


**Abbildung 26.** Dreidimensionale Anordnung von Kugeln-in-Würfel-Partikeln, die durch selektives Ätzen von Kompositwürfeln hergestellt wurden. Maßstabsbalken: 1 mm. Wiedergabe aus Lit. [141] mit Genehmigung von Wiley-VCH, Copyright 2009.

DNA wird häufig zur Verknüpfung von Nanopartikeln eingesetzt, denn sie lässt sich mit spezifischen Längen und Sequenzen von funktionellen Gruppen synthetisieren, die eine hoch spezifische Bindung ermöglichen.<sup>[142]</sup> Da es möglich ist, kurzkettige DNA oder Oligonucleotide mit hoch spezifischen Wechselwirkungen auf eine programmierbare Weise zu synthetisieren, können DNA-Stränge so entworfen werden, dass sie nur mit komplementären Strängen stark binden. Ereignisse von Bindung und Bindungslösung, d.h. die Hybridisierung von komplementären Strängen und die Dissoziation der doppelsträngigen Helix, sind vollständig reversibel und treten in einem engen Temperaturbereich auf, der als Schmelztemperatur bezeichnet wird, sodass die Modulation der Temperatur eine exakte Steuerung der Größe der Anziehung für Zwecke der Selbstorganisation ermöglicht. Typischerweise haben die entworfenen DNA-Linker sehr niedrige Schmelztemperaturen, sodass innersträngige Schleifen- und Haarna-

delkonfigurationen ungünstig sind. Jedoch können absichtlich gebildete Schleifen an ihrem Schwanz zum Selbstschutz dienen, um eine bessere Kontrolle des Organisationsprozesses zu bieten.<sup>[143]</sup> Da die Bildung von internen Haarnadeln innerhalb von DNA-Beschichtungen schneller geschieht als die Partikel-Partikel-Verknüpfung, verbessert sie die Fähigkeit zur Selbstheilung von Defekten derart, dass komplexere sequenzielle Organisationsprozesse möglich werden.<sup>[143]</sup>

Mit komplementären DNA-Strängen dekorierte Goldpartikel in zwei unterschiedlichen Größen ergaben Nanopartikel-Satellitenstrukturen.<sup>[144]</sup> Eine sorgfältige Einstellung der Kolloidgrößenverhältnisse ermöglichte zudem eine Steuerung der Symmetrie und Koordinationszahl. Eine binäre Mischung aus PS-Kugeln mit spezifischen Durchmesserverhältnissen führte zu polyedrischen Clustern mit Ionenkristall-ähnlichen Strukturen, darunter auch  $A_4B$ -Tetraedern bei  $d_B/d_A \approx 0.23$  und  $A_6B$ -Oktaedern bei  $d_B/d_A \approx 0.42$  (Abbildung 27).<sup>[145]</sup> Der DNA-Linker konnte so program-



**Abbildung 27.** DNA-basierte Selbstorganisation von binären Kolloiden zu geordneten Strukturen. Die kleinen Partikel in der Mitte der Aufnahmen sind von a) drei und b) vier größeren Kolloiden umgeben. Wiedergabe aus Lit. [145] mit Genehmigung von American Chemical Society, Copyright 2002.

miert werden, dass er die endgültige Symmetrie der Cluster lenkte. So wurde ein pyramidaler DNA-Linker synthetisiert, der eine Anknüpfung von vier kolloidalen Partikeln an jeder der Ecken ermöglichte. Mithilfe eines derartigen DNA-Linkers als Gerüst wurden tetrapodale Nanopartikelcluster hergestellt. Außerdem konnte durch Veränderung der DNA an den Ecken Chiralität eingeführt werden, um die sequenzielle Positionierung von verschiedenen Nanopartikeln zu steuern.<sup>[146]</sup>

Ein weiterer Vorteil von DNA-Linkern ist, dass sie eine flexible Kontrolle über die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bieten. Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen DNA-funktionalisierten PS-Kugeln wurden variiert durch Veränderung der Länge des Hybridisierungssegments (eine größere Zahl passender Basenpaare führt zu stärkerer Wechselwirkung), der Ionenstärke (höhere Ionenstärke führt zu stärkeren Wechselwirkungen, da sie die elektrostatischen Abstößungen verringert) und der Zusammensetzung der Suspensionsmischungen.<sup>[147]</sup> Zudem konnten die Wechselwirkungsenergien zwischen DNA-funktionalisierten Partikeln durch bewussten Einbau von Basenfehlpaarungen in die Struktur verringert werden.<sup>[148]</sup> Ein DNA-vermitteltes, reversibles Anordnen mikrometergroßer Kolloide gelang durch Zugabe eines Blockcopolymer-Stabilisators, der eine geeignete Abstoßung bot, um die Kolloidfixierung durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zu verhindern.<sup>[149]</sup>

Für eine weitere Entwicklung der DNA-vermittelten Organisation wäre die Einführung von Anisotropie von erheblichem Nutzen. Solche Anisotropie ist durch einen geeigneten Entwurf der DNA-Anker erreichbar. Mithilfe eines DNA-Strangtemplates konnten auf Goldnanopartikeln mehrere Arten von DNA-Ankern unter exakter Kontrolle ihrer Zahl und Position platziert werden.<sup>[150]</sup> Die Kombination einer Maskierungstechnik mit einer DNA-Hybridisierung ermöglichte eine ortsselektive DNA-Verknüpfung.<sup>[151]</sup> Stabile Nanopartikelketten wurden über eine Kombination aus Magnetfeldeffekten zur Lenkung der Partikelorganisation und DNA-Wechselwirkungen zur Stabilisierung der Endstrukturen gebildet.<sup>[152]</sup>

Das Ziel – und zugleich eine der schwierigsten Aufgaben für die DNA-vermittelte Organisation (und auch für andere Methoden zur kolloidalen Organisation) – ist letztlich eine Selbstorganisation hoch geordneter, ausgedehnter Strukturen. Die DNA-Hybridisierung wurde zur Erzeugung von geordneten 2D-Strukturen auf mikrometergroßen Kolloiden verwendet.<sup>[153]</sup> Mittlerweile haben Kontrollexperimente gezeigt, dass andere Verfahren, in denen Biomoleküle wie Biotin/Avidin und Carbodiimid eingesetzt werden, nicht zu geordneten Strukturen führen, wenngleich auch in diesen Systemen eine reversible Aggregation erreicht werden konnte. Dies unterstreicht zusätzlich die Bedeutung der Kontrolle der empfindlichen Wechselwirkungen, die für eine geordnete Aggregation notwendig sind. Kürzlich wurden DNA-Modifikationen eingesetzt, um geordnete 3D-Strukturen zu steuern, allerdings mit kleineren Goldnanopartikeln.<sup>[154]</sup> Die Organisation erfolgte bei einer Temperatur nahe dem Schmelzpunkt der DNA, um eine reversible Hybridisierung zu ermöglichen, da starke irreversible Verknüpfungen typischerweise unregelmäßige Aggregate erzeugen und eine Kristallisation verhindern. Das so gebildete Übergitter konnte mithilfe der DNA-Linker durchgestimmt werden.<sup>[155]</sup> Durch die Untersuchung der Selbstorganisation von DNA-gebundenen Goldnanopartikeln wurden mehrere Schlüsselschritte des Prozesses aufgeklärt, insbesondere die Abhängigkeit der Kristallisation von einer amorphen Phase auf den DNA-Komponenten.<sup>[156]</sup>

Ein alternativer Ansatz ist die Organisation kolloidaler Partikel auf einem Substrat. Anschließend können geordnete Strukturen mit einer Layer-by-Layer-Technik erreicht werden.<sup>[157]</sup> Das Substrat konnte durch Mikrokontaktdruck mit DNA strukturiert werden. Im strukturierten Bereich wurde durch DNA-Hybridisierung eine Monoschicht aus PS-Kolloiden mit komplementärer DNA angeordnet. Als einfache Möglichkeit zur Überwachung der PS-Bindung wurde dabei Laserstreuung genutzt.<sup>[158]</sup> Die Mikrostrukturen in den oben genannten Beispielen waren viel größer als die Kolloide, was die räumliche Auflösung beschränkte. Eine kontrollierte Organisation mit höherer Auflösung, vorzugsweise mit der Genauigkeit eines einzelnen Partikels, ist ein wichtiger nächster Schritt bei der Entwicklung der Substrat-gestützten Organisation.

## 8. Nach der Ordnungsbildung

### 8.1. Entfernen der Oberflächenstabilisatoren

Kolloide, insbesondere kleine Kolloide, benötigen zur Stabilisierung Oberflächenschutzschichten. Die fertigen selbstorganisierten Strukturen enthalten als Folge solcher Oberflächen jedoch einen beachtlichen Anteil an organischem Material. In einem System aus kleinen kolloidalen Partikeln kann die Menge an organischen Spezies beträchtlich sein und zu unerwünschten Effekten führen. Üblicherweise wird die organische Komponente durch Kalzinierung entfernt, was aber häufig auch zur Zerstörung der speziellen Merkmale nanoskaliger Strukturen führt. Zum Beispiel verlieren nanokristalline Quantenpunkte nach dem Erhitzen ihre Lumineszenz, weil ungesättigte, aus der Ligandenentfernung resultierende Oberflächenbindungen Störzustände in die Bandlücke einführen.<sup>[159]</sup> Ein alternatives Verfahren ist eine Plasmabehandlung, die einige Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Erhitzen bietet.<sup>[160]</sup> Dabei werden Kolloide zur Erzeugung eines dünnen Films auf einem Substrat abgeschieden und anschließend mit einem Luftplasma behandelt. Überraschenderweise induziert das Plasma eine Polymerisation der Ligandenhülle unter Bildung eines Polymernetzwerks, obwohl der Prozess im Endeffekt zur Entfernung der gesamten organischen Phase führt. Daher kann durch die Steuerung des Plasmaprozesses eine Kompositstruktur erzeugt werden, die eine verbesserte chemische und mechanische Beständigkeit bietet. Kürzlich wurde über einen ungewöhnlichen Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub>-Liganden berichtet, der Nanokristalle stabilisieren, sich bei kurzer Hitzebehandlung aber auch zu einer leitfähigen SnS<sub>2</sub>-Phase zersetzen kann, wobei die Merkmale der Nanokristalle erhalten bleiben.<sup>[159]</sup>

### 8.2. Produktisolierung und -reinigung

Oft enthält das Produkt nach dem Aufbau sowohl die gewünschten Organisationsstrukturen als auch unerwünschte Nebenprodukte. Daher müssen geeignete Methoden zur Isolierung oder Abtrennung der Produkte aus den Mischungen gefunden werden. Solche Prozesse können Gradientenzentrifugation, Filtration usw. umfassen. Gradientenzentrifugation ermöglicht eine Trennung von verschiedenen Objekten nach ihrer Dichte oder Größe, hat aber im Allgemeinen nur einen geringen Durchsatz. So stellt eine ausreichende Produktgewinnung durch Gradientenzentrifugation gelegentlich das Nadelöhr für eine Hochskalierung der Produktion dar.<sup>[161]</sup>

Alternativ können kolloidale Anordnungen unter Verwendung von Diffusiophorese (Bewegung suspendierter Kolloidpartikel unter dem Einfluss eines Gradienten eines gelösten molekularen Stoffes) getrennt, sortiert, fokussiert und durch Mikrokanäle gesteuert werden. Dieser Prozess verstärkt die Migration von langsam diffundierenden Kolloiden und bietet eine bessere Kontrolle ihres Transports. Diffusiophorese kann mit unterschiedlichen Oberflächenladungen ausgestattete Kolloide trennen, da diese mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten wandern.<sup>[162]</sup>

## 9. Theoretische Untersuchungen/Simulationen

### 9.1. Aufgaben und Hilfsmittel

In den bisherigen Abschnitten wurde ein breites Spektrum an unterschiedlichen Selbstorganisationsprozessen diskutiert, die durch verschiedene Kräfte (Van-der-Waals-, elektrostatische, Wasserstoffbrücken-, kovalente, Koordinations-, Kapillar-, konvektive, Scher-, optische und elektromagnetische Kräfte) gesteuert wurden. Für die Zukunft erwartet man, dass mit zunehmendem Verständnis dieser Wechselwirkungen Baueinheiten zur Steuerung der Struktur des Endprodukts entworfen und angepasst werden können. Eine maßgeschneiderte Selbstorganisation von Kolloiden, z.B. kolloidale Kristallisation anstatt amorphe Gelierung, erfordert eine Kontrolle sowohl über die Stärke als auch über die Reichweite dieser Wechselwirkungen.<sup>[163]</sup>

Dieser Aufsatz hat zwar seinen Schwerpunkt bei Kolloiden mit einer Größe von typischerweise mehr als 50 nm, allerdings liefert auch die Untersuchung der Selbstorganisation kleinerer Nanopartikel und Cluster wertvolle Erkenntnisse. Es muss jedoch auf einige wesentliche Unterschiede hingewiesen werden: Angesichts der großen Partikelabmessungen sollten Bindungswechselwirkungen (Van-der-Waals-, elektrostatische, Wasserstoffbrücken- und kovalente Wechselwirkungen) als Kräfte kurzer Reichweite betrachtet werden, die nur dann zu einer Verknüpfung führen, wenn die Kolloide nahe beieinander sind. Diese Kräfte können die Organisation nicht steuern. Andererseits sind sie aber stark genug, um eine Trennung der verknüpften Kolloide zu verhindern; daher tritt gewöhnlich eine irreversible Aggregation auf, bevor ein thermodynamisch stabiler Zustand erreicht ist. Zudem erfordert die Ordnung von größeren Kolloiden im Unterschied zu den kleineren Nanopartikeln eine große Zahl an Verknüpfungen. Unter idealen Bedingungen (atomare Flachheit) sind zwischen benachbarten Oberflächen ausreichende Verknüpfungen möglich; in realen Systemen mit einer beträchtlichen Oberflächenrauigkeit verringern sich die Chancen zur Bildung effektiver Verknüpfungen jedoch beträchtlich, wenn Wechselwirkungen nur mit kurzer Reichweite auftreten.<sup>[164]</sup> Ein weiterer Punkt ist der zeitliche Rahmen. Während 10 nm große Nanopartikel vielleicht nur wenige Sekunden für eine Diffusion über eine Oberfläche benötigen, kann dies für mikrometergroße Kolloide Monate dauern.<sup>[9]</sup> Dies wirkt sich deutlich auf Prozesse aus, die mit einer Moleküldiffusion einhergehen (z.B. Koaleszenz, Oberflächenmodifizierung und Reaktionen zwischen Partikeln).<sup>[9]</sup>

Aus theoretischen Untersuchungen ergibt sich, dass sorgfältig entworfene Kolloide zur gewünschten Struktur führen sollten, wenn ein Gleichgewicht erreicht und die Gibbs-Energie des Systems minimal ist. Ebenso wichtig, aber weniger leicht vorhersagbar ist die Kinetik des Organisationsprozesses. So kann ein Organisationsweg z.B. zu einem stabilen Zustand führen, der nicht notwendigerweise dem Gleichgewichtszustand entspricht, oder die Dauer bis zum Erreichen des Gleichgewichts könnte zu lang sein, wodurch der Prozess unpraktisch wird. Die beobachtete Kristallisierung einer kolloidalen Suspension folgte einem anfänglichen Nukleationsprozess, der sich deutlich von der klassischen

Theorie unterschied.<sup>[165]</sup> Es ist also auch ein gutes Verständnis des Weges notwendig, auf dem die Gleichgewichtskonfiguration erreicht wird, um bewerten zu können, ob ein Organisationsweg praktisch möglich ist, und um den bestgeeigneten Weg zu finden.

### 9.2. Kolloide mit isotropen Formen und Potentialen

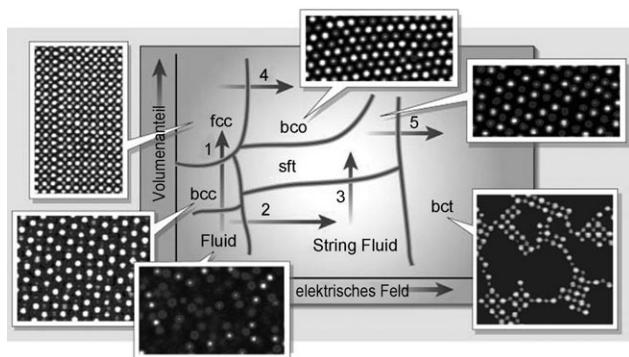
Zu Wechselwirkungen von Kugeln mit einem isotropen Potential gab es bereits viele Untersuchungen, bevor das Konzept der kolloidalen Selbstorganisation überhaupt populär wurde. Sphärische Kolloide, als die einfachsten Modellsysteme, ahmen die Thermodynamik von Atomkristallen nach und bieten so ein Modell zu Untersuchung der atomaren Kristallisation. Die Ordnungsprozesse in der atomaren Welt resultieren in einem reichhaltigen Phasenverhalten, selbst bei einfachen Potentialen. Ein Weg der maßgeschneiderten Selbstorganisation zu hoch geordneten Strukturen führt daher über die Kontrolle der Form und Reichweite der Wechselwirkungspotentiale.

Ein kritisches Stadium der kolloidalen Kristallisation ist der Beginn der Nukleation. Trotz der Fortschritte bei der hochauflösenden TEM, die erstmals eine direkte Beobachtung von kleinen kristallinen Clustern und sogar Nukleationsprozessen ermöglichte, sind viele Informationen noch immer experimentell unzugänglich. Simulationen eignen sich gut, um Phänomene zu begreifen, die jenseits unserer experimentellen Möglichkeiten liegen. So wurde mithilfe einer Simulation gefunden, dass sich kleine Kristalle bilden, aber rasch auch wieder auflösen, sofern sie nicht eine kritische Größe erreichen, bei der die hohe Oberflächenenergie ausgeglichen ist. Ein weiterer wichtiger Punkt betrifft die Polydispersität eines kolloidalen Systems. Eine übliche Faustregel ist, dass hochkristalline Phasen nur mit < 3 % Polydispersität erhalten werden können. In der Simulation wurde nun gefunden, dass die Kristallisierung im Falle 500 nm großer Kolloide bei einer Polydispersität von mehr als 10 % vollständig unterdrückt werden kann, was zu einer vollständig amorphen Phase führt.<sup>[166]</sup>

### 9.3. Isotrope Kolloide in einem äußeren Feld

Wenn ein äußeres Feld, typischerweise ein elektrostatisches oder magnetisches Feld, an eine kolloidale Dispersion gelegt wird, treten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auf. Experimentell wurden solche äußeren Felder häufig zur Erzeugung eindimensionaler kolloidaler Anordnungen verwendet. Das äußere Feld kann auch einen grundlegenden Einfluss auf das System ausüben, z.B. durch Veränderung des Grundzustandes der kolloidalen Anordnung. In einer umfassenden Simulationsuntersuchung wurden Phasendiagramme von harten Kugeln (kurzreichweitige Abstoßung) wie auch weichen Kugeln (langreichweitige Abstoßung) in einem äußeren elektrischen oder magnetischen Feld bestimmt. Bei harten Kugeln enthielt die stabile Phase kubisch-flächenzentrierte, hexagonal-dichte und tetragonal-raumzentrierte Phasen. Für die weichen Kugeln wurde zusätzlich eine or-

orthorhombisch-raumzentrierte Phase vorhergesagt.<sup>[167]</sup> Diese Vorhersagen stimmten gut mit experimentellen Untersuchungen überein, in denen das isotrope Potential mithilfe der Ionenstärke durchgestimmt und ein äußeres elektrisches Feld zur Induzierung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen angelegt wurde. Die Ergebnisse bestätigten das Vorhandensein dieser unüblichen Phasen und gaben einen wertvollen Einblick in den Ordnungsmechanismus (Abbildung 28).<sup>[168]</sup>

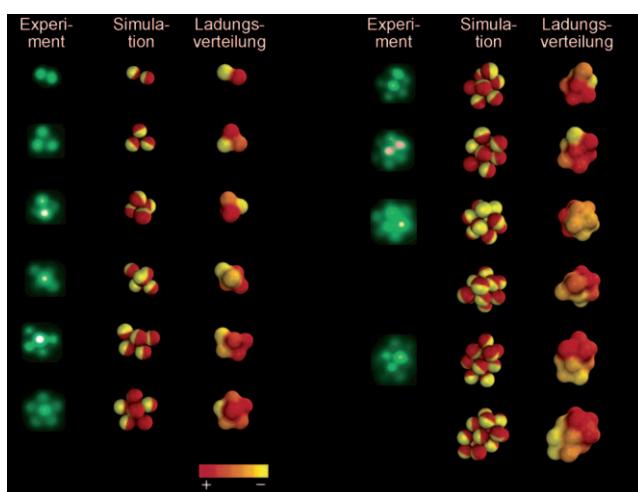


**Abbildung 28.** Phasendiagramm eines kolloidalen Modellsystems in einem elektrischen Feld. Beginnend mit einer ungeordneten Flüssigphase führt ein Ansteigen des Volumenanteils zunächst zu einer kubisch-raumzentrierten (bcc-) und danach zu einer kubisch-flächenzentrierten (fcc-)Phase (1). Bei höheren elektrischen Feldern wandelt sich die ungeordnete Flüssigphase in ein String Fluid um (2), das bei einer Zunahme des Volumenanteils in eine raumfüllend-tetragonale (sft-)Phase übergeht (3). Bei hohen Volumenanteilen überführt eine Zunahme des elektrischen Feldes die fcc-Phase in eine orthorhombisch-raumzentrierte (bco-)Phase (4) und die sft-Phase in eine relativ offene tetragonal-raumzentrierte (bct-)Phase (5). Wiedergabe aus Lit. [86] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2003.

Weniger offensichtlich ist der Einfluss des Gravitationsfeldes. Die Auswirkungen der Gravitation können durch die „skalierte Gravitationshöhe“  $h_{\text{grav}}/2a$ , wobei  $a$  ein Skalierungsfaktor ist, beurteilt werden.<sup>[169]</sup> Grob gesagt, wird die Wirkung des Gravitationsfeldes deutlich, wenn dieser Faktor nahe 1 liegt, d.h. die Gravitationskraft in etwa genauso stark ist wie die thermische Bewegung, und erst wenn  $h_{\text{grav}}/2a \gg 1$  gilt, kann dem System eine Brownsche Bewegung zugeschrieben werden.<sup>[169]</sup>

#### 9.4. Organisation amphiphiler Kolloide (Janus-Partikel)

Amphiphile Kolloide wie Janus-Partikel können effiziente spezifische Wechselwirkungen zwischen Partikeln aufweisen, dabei aber geometrisch einfach bleiben. Experimentell wurden verschiedene kettenähnliche Strukturen aus Partikeln nachgewiesen, die eine solche Divalenz aufweisen.<sup>[170]</sup> Eine noch komplexere Strukturkontrolle könnte realisiert werden, wenn es uns gelänge, unser Verständnis dieser Systeme durch Simulationen zu vertiefen. Mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen wurde gezeigt, dass Kugeln mit entgegengesetzten geladenen Hemisphären (zwitterionische Janus-Partikel) Cluster mit definierten Formen bilden können, in denen die elektrische Ladung anisotrop verteilt ist (Abbildung 29).<sup>[171]</sup> Angesichts der kurzen Reichweite der elektro-



**Abbildung 29.** Vergleich der experimentellen Befunde mit Simulationen verschiedener Cluster, die aus Janus-Partikel-Kolloiden mit entgegengesetzten Ladungen auf jeder Hemisphäre gebildet wurden. Wiedergabe aus Lit. [171] mit Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2006.

statischen Wechselwirkungen verglichen mit den Kugelgrößen erwies sich dieses Modell als geeignet, um die Selbstorganisation von schwach geladenen, mikrometergroßen kolloidalen Kugeln zu beschreiben.<sup>[171]</sup> In einem größeren Modell wurde ein System aus 5000 zwitterionischen Janus-Partikeln gebildet, wobei vielfältige und unkonventionelle Phasen nachgewiesen wurden. Insbesondere wurde festgestellt, dass kolloidale Cluster in Koexistenz mit einzelnen Partikeln (Gas) und ausgedehnten Ordnungen (Flüssigkeit) über einen recht ausgedehnten Bereich die stabile Phase darstellen.<sup>[172]</sup>

#### 9.5. Organisation von Kolloiden mit modifizierten Bereichen und Ankern

Ähnlich wie auf molekularem Niveau ermöglichen Kolloide, die mit modifizierten Bereichen versehen wurden, gezielte Wechselwirkungen zwischen den aktiven Stellen und erlauben eine genauere Kontrolle über den Ordnungsprozess. Wie in den vorherigen Abschnitten gezeigt, wurden einige dieser allgemeinen Überlegungen experimentell verifiziert. Simulationen mit solchen Modellen sollten nicht nur Einblicke in die Selbstorganisation von Nanopartikeln geben, sondern auch in andere Bereiche wie Proteinkristallisation und Fluiddynamik. Das Modellieren von Partikeln mit modifizierten Stellen geht bis in die 1980er Jahre zurück, als ähnliche Studien zur Untersuchung von molekularen Strukturen durchgeführt wurden.<sup>[173]</sup>

Die aus Kolloiden mit modifizierten Bereichen gebildeten, stabilen Phasen hängen vom Druck oder dem Volumenanteil ab. Ein einfacher Fall war die Berechnung des Phasendiagramms von Kolloiden mit sechs modifizierten Bereichen in einer oktaedrischen Konfiguration. Den Ergebnissen zufolge ist bei niedrigem Druck eine einfache kubische Geometrie stabil, wogegen bei höherem Druck kubisch-raumzentrierte und kubisch-flächenzentrierte Anord-

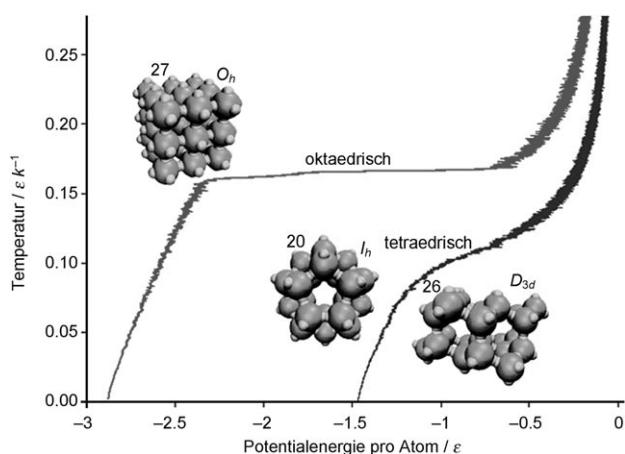
nungen bevorzugt sind.<sup>[174]</sup> Diese Tendenz zu einer dichteren Packung findet sich auch bei isotropen Kugeln. Die Simulation ergab aber auch, dass aus einer Veränderung der Oberflächenverteilung funktioneller Gruppen grundsätzliche Veränderungen resultieren können, die so weit gehen, dass die Kinetik und Thermodynamik des Ordnungsprozesses neu untersucht werden musste. Im Fall von Partikeln mit sphärischen Potentialen beansprucht der Gas-Flüssigkeits-Übergang einen größeren Volumenanteil an Kolloiden, wenn die Partikel-Partikel-Anziehung abnimmt. Bei Partikeln mit modifizierten Bereichen, die gerichtete Wechselwirkungen aufweisen, tritt der entgegengesetzte Trend auf.<sup>[175]</sup>

Die Größe der modifizierten Kolloidbereiche spielt eine wesentliche Rolle bei der Steuerung der Organisation der Kolloide in Richtung der gewünschten Strukturen.<sup>[176]</sup> Eine größere Ausdehnung eines solchen Bereichs bietet mehr Flexibilität und ermöglicht eine größere Vielfalt von Ordnungsmustern; um eine Fehlordnung zu vermeiden und die Bildung der gewünschten Strukturen sicherzustellen, sind jedoch kleinere Bereiche erforderlich.<sup>[176, 177]</sup>

Anders als modifizierte Bereiche, bei denen die Funktionalität auf die Region nahe der Kolloidoberfläche begrenzt ist, haben Ankereinheiten trotz Bindung an das Kolloid mindestens eine ausgestreckte Kopfgruppe, die ein mehrteiliges Hybridsystem erzeugt. Für Kolloide mit einzelnen Ankern wurden Strukturen berechnet, die denen von Tensidanordnungen glichen.<sup>[178]</sup> Komplexere Systeme konnten aus Kolloiden mit zwei unterschiedlichen Ankern aufgebaut werden. Gesteuert durch die Ausrichtungen und Wechselwirkungen der Anker wurden komplexe Kristallstrukturen wie Zinkblende, alternierende tetragonale Zylinder/tetragonale Siebe sowie alternierende Diamantstrukturen erhalten.<sup>[179]</sup>

Kristalline Phasen niedriger Dichte oder so genannte offene Kristalle können durch anisotrope Wechselwirkungen stabilisiert werden. Ein faszinierendes Ziel für die Organisation von Kolloiden mit Ankern oder modifizierten Bereichen ist der Aufbau einer Diamantstruktur, die selbst bei einem relativ geringen dielektrischen Kontrast eine vollständige photonische Bandlücke bietet, also eine begehrte Struktur für photonische Anwendungen darstellt. Die Diamantstruktur sollte auf starken, gerichteten Wechselwirkungen von Kolloiden beruhen, da entsprechende Strukturen, wie sie in der Natur gefunden werden, aus tetraedrisch angeordneten kovalenten Bindungen resultieren. Auf Basis von Simulationen ergab sich jedoch, dass die Situation etwas komplizierter ist. In einer Vergleichsstudie wurden sowohl Kolloide mit sechs (oktaedrische Konfiguration) als auch solche mit vier modifizierten Bereichen (tetraedrische Konfiguration) eingesetzt, um zu kristallinen Strukturen zu gelangen. Während das erste System ohne Weiteres kristallisieren konnte und zu einem perfekten, einfach-kubischen Kristall führte, zeigte das zweite kaum eine Neigung, auch nur teilweise zu kristallisieren (Abbildung 30).<sup>[180]</sup> Im zweiten System hob die bevorzugte lokale Ordnung die globale kristalline Ordnung auf und verursachte eine Kristallisationsfrustration.

Simulationen wiesen allerdings auf mehrere Ansätze zur Lösung dieses Problems hin. So wurde gefunden, dass die Gegenwart eines kleinen Diamantkeims effizient eine weitere



**Abbildung 30.** Kurven der Potentialenergie beim Abkühlen tetraedrischer Partikel mit vier und oktaedrischer Partikel mit sechs modifizierten Bereichen. Einschübe: Durch Partikel mit vier oder sechs modifizierten Bereichen gebildete, isolierte Cluster, die für die globalen Zustände minimaler Energie stehen. Wiedergabe aus Lit. [180] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2007.

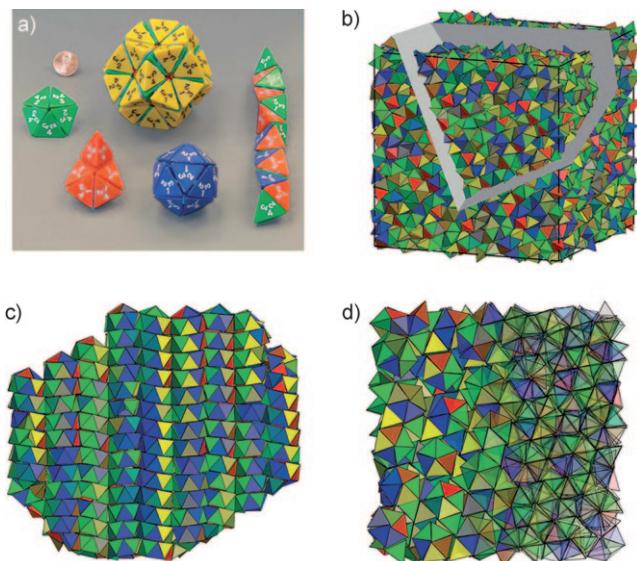
Kristallisation in der gleichen Konfiguration induzieren konnte.<sup>[180, 181]</sup> Eine recht neue Simulation ergab, dass ein Keim im kolloidalen Kristallisationsprozess erzeugt und rezykliert werden könnte.<sup>[182]</sup> Eine alternative Strategie beruht auf dem Zusammenbau von binären Partikeln, z.B. entgegengesetzt geladenen, tetraedrischen Kolloiden. Dies unterscheidet sich von einer vorherigen Strategie für isotrope binäre Kolloide, bei der die Bildung ionischer Kristallstrukturen durch Größenunterschiede gesteuert wird.<sup>[183]</sup> Beabsichtigt ist hier eine Manipulation der Partikelwechselwirkungen in der Art,<sup>[184]</sup> dass die Bildung von in anderen Strukturmotiven vorkommenden, ungeradzahligen Ringen benachteiligt wird, wodurch die Diamantstruktur begünstigt würde.<sup>[180]</sup>

## 9.6. Nichtsphärische Kolloide

Die Form kann bei der kolloidalen Organisation eine wesentliche Rolle spielen. Baueinheiten mit nichtsphärischen Formen bieten unterschiedliche Symmetrien, Packungsdichten und Direktionalitäten; daher ist eine größere Vielfalt an möglichen Organisationsstrukturen als bei ihren isotropen Gegenstücken zu erwarten. Mit zunehmender Komplexität der Partikelmorphologie wird auch die Partikelklassifizierung schwieriger. Kürzlich wurde versucht, Ordnung in die Begriffsvermischungen zu bringen, zu denen es in diesem multidisziplinären Forschungsgebiet gekommen ist. Gemäß diesem Vorschlag werden anisotrope Partikel basierend auf ihren „Abmessungen“ (einem aus dem Seitenverhältnis, der Facettierung, der Oberflächenstruktur, Verzweigungen, der Rauigkeit usw. zusammengesetzten Parameter) klassifiziert.<sup>[185]</sup>

Platonische Festkörper sind vermutlich die grundlegendsten und geläufigsten Strukturen von Nanopartikelmaterialien. Solche Partikel haben verschiedene Eigenschaften bezüglich ihrer Symmetrie, Packungsdichte und Anisotropie,

die für Untersuchungen von Materialien bis hin zu biologischen Systemen von Interesse sind. Die dichteste Packung einer Reihe von platonischen Festkörpern wurde kürzlich mithilfe eines neu entwickelten Simulationsverfahrens beschrieben.<sup>[186]</sup> Ein weiteres interessantes Gebiet betrifft quasikristalline Strukturen. Bestimmte polyedrische Kolloide mit Symmetrieeigenschaften, die in der klassischen Kristallographie verboten sind, können sich unter Umständen zu Strukturen mit weit reichender Periodizität organisieren. Der vorgeschlagene Bildungsprozess umfasst kinetisches Einfangen von Baueinheiten in einem wachsenden Nukleus mit minimaler Umlagerung während der Verfestigung.<sup>[187]</sup> Solche quasikristallinen Strukturen haben viele interessante Eigenschaften, einschließlich einer deutlich höheren Packungsdichte als kristalline Phasen sowie Symmetrien, die bei kristallinen Strukturen verboten sind.<sup>[188]</sup> Eine aktuelle Simulation ergab eine Reihe quasikristalliner Strukturen mit hohen Packungsdichten, die aus einfachen Tetraedern erhalten wurden (Abbildung 31).<sup>[189]</sup>

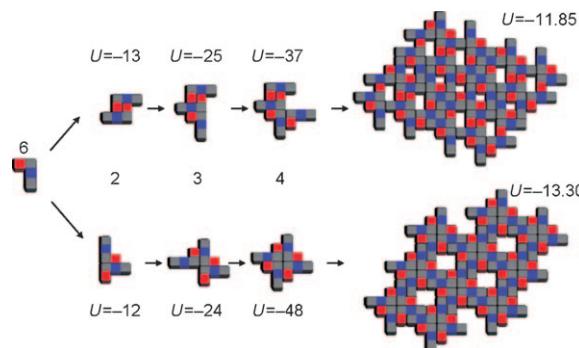


**Abbildung 31.** Tetraederpackung a) von Hand und b-d) nach Simulationen. Wiedergabe aus Lit. [189] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2009.

Anisotrope Partikel können auch gebildet werden, indem eine Anzahl an Hauptpartikeln (z.B. verschiedene, aus kolloidalen Kugeln gebildete, kolloidale Cluster) zu Gruppen zusammengebracht werden. Durch Bindung verschiedener Kolloide können asymmetrische Cluster gebildet werden. Es wurde ein Modellsystem mit kegelförmigen Partikeln untersucht, bei dem die Partikel durch eine Kugelkette gebildet werden. Solche kegelförmigen Partikel konnten sich spontan aus Clustern bilden, ähnlich wie kolloidale Cluster, die aus kolloidalen Kugeln in einer Emulsion bestehen. Außerdem wurden auch komplexere Strukturen, die bisher nicht experimentell zugänglich sind, deren Existenz jedoch in biologischen Systemen bekannt ist, beobachtet.<sup>[190]</sup>

Komplexere Kolloide, die bereits synthetisiert wurden, sind solche mit sowohl strukturellen als auch funktionellen

Anisotropien. Es ist interessant, die möglichen Ordnungsmuster theoretisch zu analysieren und strukturelle Korrelationen aufzudecken. Die Energieminimierung von solchen Strukturen galt jedoch wegen der komplizierten Wechselwirkungen als recht schwierig.<sup>[191]</sup> So wurden Tetris-ähnliche Partikel untersucht, um ihre Ordnung auf Basis eines zweidimensionalen, quadratischen Gitters zu bestimmen.<sup>[192]</sup> Wurden nur Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn berücksichtigt, sagten die Rechnungen verschiedene stabilisierte Aggregate voraus, deren Anordnungen von den Baueinheiten und den daraus erzeugten Clustern abhingen (Abbildung 32).<sup>[191,192]</sup>



**Abbildung 32.** Beispiele für die Organisation L-förmiger, Tetris-artiger Baueinheiten (Typ-6-Baueinheiten) zu einer periodischen 2D-Anordnung. Unterschiedliche Anordnungen von Dimeren (2), Trimeren (3), Tetrameren (4) und größeren Clustern sowie die zugehörigen Potentialenergien ( $U$ ) sind gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [191] mit Genehmigung des American Institute of Physics, Copyright 2009.

## 10. Anwendungen kolloidaler Anordnungen

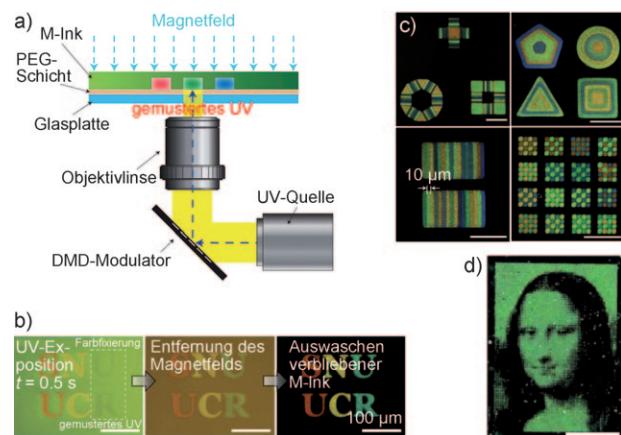
Derzeit beruhen die meisten Anwendungen von selbstorganisierten Kolloiden auf kolloidalen 3D- oder 2D-Kristallen, wobei man im Wesentlichen ihre optischen Eigenschaften oder ihre Wirkung als Template für poröse Feststoffe und Membranen nutzt. Ein interessantes Merkmal kolloidaler Strukturen resultiert aus ihrer Größe, die in etwa der Wellenlänge von sichtbarem Licht entspricht. Opalstrukturen zeigen charakteristische Reflexionsspektren mit so genannten Stoppbändern, deren Bandenlagen vom Netzebenenabstand, dem Brechungsindexkontrast, den Volumenanteilen der Bestandteile sowie vom Beobachtungswinkel abhängen.<sup>[193]</sup> Die zugehörigen Farben werden „strukturelle Farben“ genannt, da sie von der Wechselwirkung von Licht mit den periodischen Strukturen herrühren und von den Abständen zwischen den Strukturmerkmalen abhängen. Veränderungen im Transmissions- oder Reflexionsspektrum sowie der Farbe resultieren aus einer Infiltration der Zwischenräume durch Flüssigkeiten, einschließlich Flüssigkristallen, deren Brechungsindices mit der Temperatur<sup>[194]</sup> und Molekülorientierung variieren. Das Anlegen von elektrischen Feldern an mit Flüssigkristallphasen infiltrierten Opalen ermöglicht ein Schalten der optischen Zustände<sup>[195]</sup> ebenso wie das Auffüllen der periodischen Anordnungen mit photochromen Farbstoffen, die durch Lichtbestrahlung reversibel geschaltet werden

können.<sup>[196]</sup> Verschiebungen der Stoppbandlage mit der Temperatur sind ebenfalls möglich, und zwar indem ferroelektrische Bestandteile in die Zwischenräume eingebracht werden.<sup>[197]</sup> Opalstrukturen aus sphärischen Kolloiden mit einem superparamagnetischen Bestandteil zeigen Farben, die stark auf Magnetfelder reagieren.<sup>[198]</sup> Diese Materialien kommen für eine Anwendung bei wiederbeschreibbarem photonischem Papier infrage, dessen Farbe sich lokal dort verändert, wo das Papier mit einer Salz-basierten Tinte infiltriert wird.<sup>[199]</sup>

Optische Spektren periodischer Kugelanordnungen reagieren stark auf Veränderungen des Netzebenenabstands der Anordnungen. Eine solche Veränderung kann leicht durch Einbetten kolloidaler Partikel in eine quell- oder dehbare Matrix, z. B. eine Hydrogel- oder Elastomermatrix, erreicht werden. Komposite aus geordneten Siliciumdioxidkugeln in Hydrogelmatrizen wirken nachweislich als optische Sensoren für Temperatur,<sup>[200]</sup> pH-Wert,<sup>[201]</sup> Ionenkonzentration,<sup>[202]</sup> Lösungsmittel,<sup>[203]</sup> bestimmte Analyten (z. B. Glucose, Kreatinin)<sup>[204]</sup> und mechanischen Stress.<sup>[205]</sup> Durch den Austausch von Wasser in einer Hydrogelmatrix gegen photopolymerisierte Vorstufen ist es unter Verwendung geeigneter Photomasken möglich, vielfarbige Strukturen in photonischen Kristallhydrogelen zu erzeugen und zu stabilisieren.<sup>[206]</sup>

Durch Einbettung von Siliciumdioxidkugeln in ein redoxaktives Metallocopolymer war es möglich, elektrochrome und elektromechanochrome Komposite – so genannte photonische Tinten (P-Inks) – zu erzeugen. Diese P-Ink-Materialien eignen sich für die Konstruktion von Displays, in denen die Anfangsfarben durch den Herstellungsprozess gesteuert und im Anschluss durch Anwenden eines elektrischen Potentials durchgestimmt werden können.<sup>[207]</sup> Andere geeignete Matrices für Displays auf Basis kolloidaler Kristalle sind Elastomere, deren Farbreaktionen mit angelegten Belastungen variieren.<sup>[208]</sup> Solche Systeme wurden in Geräten für eine biometrische Erkennung getestet, mit denen sich Bilder von Fingerabdrücken erzeugen lassen.<sup>[209]</sup> Wenn Lösungsmittel ein lokales Aufquellen des Elastomers induzieren, können die Elastomer-Kugel-Komposite als photonisches Papier verwendet werden.<sup>[210]</sup> Die strukturelle Farbe kann fixiert werden, indem dynamisch organisierte, superparamagnetische Kolloide in einer photopolymerisierten Matrix eingeschlossen werden. Basierend auf diesem Ansatz wurden gekoppelte Verfahren aus einer magnetischen Farberzeugung und einer Photopolymerisierung entwickelt, um Muster mit hoher Auflösung zu drucken, die strukturelle Farben in der Natur nachahmen (Abbildung 33).<sup>[211]</sup> Dabei wurde nachgewiesen, dass Herstellungsprozesse für Elastomerkomposite, die weiche Polymerkugeln enthalten, bei Verwendung von Extrusions- und Schmelzflusstechniken für eine Hochskalierung geeignet sind.<sup>[212]</sup> Mit diesen Verfahren wurden deformierbare Folien produziert, die beim Aufbringen auf eine harte, gekrümmte Form wegen der differenziellen Deformation ein Spektrum verschiedenster Farben zeigten. Die Farbintensitäten wurden durch Einbau von Kohlenstoffnanopartikeln in die Polymermischungen weiter verstärkt.<sup>[213]</sup>

Mit 2D-Anordnungen von Janus-Partikeln sind auch optische Displays möglich, die nicht auf photonischen Kristallen beruhen. So wurde ein Displaysystem vorgestellt, bei dem



**Abbildung 33.** Strukturfarbdrucken durch eine mithilfe eines Magnetfeldes abgestimmte Organisation superparamagnetischer Kolloide.

a) Farberzeugung über die Einstellung der Magnetfeldstärke und Farbfixierung auf einer photohärtbaren Polymermatrix; M-Ink = magnetische Tinte auf Basis eines photonischen Kristalls, PEG = Polyethylenglycol. b) Beispiel für die Farberzeugung und den Fixierungsprozess; Maßstabsbalken: 100 µm. Gemustertes UV = gemustertes UV-Licht, das von einem digitalen Modulator in Form einer Mikrospiegelanordnung reflektiert wird. c) Untersuchung der unterschiedlichen Musterbildung und räumlichen Definition; Maßstabsbalken: 250 µm (oben links und unten rechts) und 100 µm (oben rechts und unten links). d) Auf struktureller Farbe basierendes, hochauflösendes Bild der Mona Lisa; Maßstabsbalken: 2 mm. Wiedergabe aus Lit. [211] mit Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2009.

mithilfe eines elektrischen Feldes die Rotation von Janus-Kugeln gesteuert wurde, deren Halbkugeln mit schwarzen oder weißen Pigmenten gefüllt waren.<sup>[214]</sup> In Antireflexionsbeschichtungen erwies sich eine Submonoschicht aus asymmetrischen kolloidalen Clustern als effektiv.<sup>[115]</sup> Kürzlich wurde eine kolloidale 2D-Anordnung verwendet, um Metamaterialien für die Wellenlängen von sichtbarem und IR-Licht herzustellen, die letztlich zur Herstellung von optischen Nanoschaltungen führen könnte.<sup>[215]</sup> Die 2D-Anordnung von kolloidalen Partikeln auf einem Substrat ermöglicht auch eine einfache Modifizierung von Oberflächeneigenschaften. So konnte eine fein abgestimmte kolloidale Schicht die Oberflächenhydrophobie unter Bildung einer superhydrophoben Oberfläche deutlich verändern.<sup>[42]</sup>

Selbstorganisierte kolloidale Strukturen können auch als Template für die Herstellung anderer Funktionsmaterialien genutzt werden. Zum Beispiel wurden polymerbeschichtete magnetische Kolloide aufgebaut, um nach Pyrolyse und Entfernen der magnetischen Partikel Kohlenstoffpartikelketten zu erzeugen.<sup>[216]</sup> Die Verwendung kolloidaler Kristalle als Template ist bereits eine recht weit fortgeschrittene Technik zur Herstellung von porösen 3D-Strukturen.<sup>[217]</sup> Bei der Verwendung kolloidaler Janus-Partikel, die auf einer Hemisphäre mit Titanoxid beschichtet waren, als Template wurde die Titanoxidbeschichtung auf die Oberfläche poröser Abgüsse übertragen, die für katalytische Reaktionen eingesetzt wurden.<sup>[218]</sup> Darüber hinaus kommen noch andere mögliche Anwendungen von kolloidalen Anordnungen infrage, z. B. für photonische/plasmonische Geräte, in der Nanoelektronik, für eine hoch effiziente Energieumwandlung

und -speicherung, in miniaturisierten Diagnosesystemen, beim Wirkstoff-/Gentransport sowie in hierarchisch strukturierten Katalysatoren.<sup>[3, 7]</sup>

## 11. Zusammenfassung und Ausblick

Der Erfolg einer Organisation kolloidaler Partikel zu gewünschten Strukturen hängt von vielzähligen Parametern ab: 1) von den Partikelformen und -größen, inklusive der Größenverhältnisse in multimodalen Partikelsorten; 2) von der Fähigkeit, abstoßende und anziehende Wechselwirkungen zwischen Partikeln im Gleichgewicht zu halten und anisotrope Partikel auszurichten; 3) von Grenzflächen- und Through-Space-Wechselwirkungen zwischen Partikeln und ihren Umgebungen. Dieser Aufsatz hat gezeigt, dass bei Verfahren, die diese Parameter berücksichtigen, rasche Fortschritte erzielt werden. Die Bandbreite der kolloidalen Organisation konnte in den letzten Jahren dank der Verfügbarkeit neuer Synthesetechniken zur Steuerung von kolloidalen Strukturen, Zusammensetzungen, Oberflächeneigenschaften, Wechselwirkungen usw. deutlich erweitert werden.

Partikelmorphologien sind üblicherweise durch Kristallstruktur und spezifische Wachstumsparameter definiert, aber aktuelle Fortschritte bei Templatverfahren bieten nun Möglichkeiten zur Erzeugung von bestimmten Formen, unabhängig von der Materialzusammensetzung und -struktur. Darüber hinaus werden durch die Fortschritte bei der Synthese „kolloidaler Moleküle“ neue anisotrope Baueinheiten bereitgestellt, die für einen Aufbau von immer komplexeren kolloidalen Oligomeren, Makromolekülen und Kristallen geeignet sein sollten.

Die Abstimmung von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen wurde vereinfacht, indem Verfahren zur Modifizierung der Kolloidoberflächen mit funktionellen Gruppen entwickelt wurden, die Ladungen sowie Hydro- und Lipophilie auf statische und dynamische Weise variieren können. Wir haben mehrere Beispiele gesehen, in denen Oberflächenmodifizierer nur auf kleine Stellen der Partikel angewendet wurden, manchmal mit vordefinierten Richtungen, um multipolare Eigenschaften wie auf der molekularen Ebene nachzuahmen. Fortschritte bei der Synthese von Partikeln, die sowohl wünschenswerte Formen als auch gerichtete Wechselwirkungen aufweisen, bereiten jetzt den Weg für den Aufbau komplexerer Strukturen. Oftmals sind dabei sorgfältig ausgewählte Materialien und Lösungsmittel erforderlich, um ein ausgewogenes System zu gewährleisten, in dem eine zufällige Aggregation von Partikeln zugunsten einer geordneten Zusammenlagerung vermieden wird.

Verfahren zum gelenkten Aufbau ermöglichen eine kolloide Organisation, die nicht zu den thermodynamisch stabilsten Anordnungen führt. Deren Fixierung durch starke Wechselwirkungen macht es möglich, zu molekularen Analoga kinetisch stabilisierter Strukturen zu gelangen, einschließlich sehr offener Strukturen, die für kolloidale Anordnungen nur schwer zugänglich waren. Steuerung durch räumliche Beschränkung oder durch Grenzflächen ist das Mittel der Wahl, um ungewöhnliche Geometrien und Strukturen zu erhalten. Derzeit werden solche Strukturen oftmals

zunächst durch Top-down-Ansätze erhalten, die die Auflösung beschränken. Stetige Verbesserungen der Auflösung verkleinern jedoch die Lücke zwischen Top-down- und Bottom-up-Verfahren allmählich, sodass beide Ansätze kombiniert eingesetzt werden können.<sup>[219]</sup> Ähnliche technologische Verbesserungen sind auch für die Auflösung von äußeren Kräften zu verzeichnen, die zur Lenkung von Partikeln eingesetzt werden. In den hier vorgestellten Beispielen wurden äußere Kräfte (Magnetfelder, Licht usw.) typischerweise auf 2D-Strukturen angewendet. Ein weiterer großer Schritt nach vorn ist zu erwarten, wenn neue Techniken zur Partikelmanipulation entwickelt werden, die Kolloide zu 3D-Anordnungen mit einer räumlichen Präzision zusammensetzen, die der von Hologrammen entspricht.

Simulationen geben wichtige Einblicke in den Organisationsprozess und die Wechselwirkungen, wobei die Vorhersagen über zugängliche Strukturen und Organisationswege manchmal zwar gewagt waren, aber häufig richtig lagen. Diese Simulationen bilden eine Grundlage für weitere experimentelle Forschungsaktivitäten.

Eine Hochskalierung von Verfahren, um größere Ausbeuten an Baueinheiten und geordneten Materialien zu erhalten, werden für eine Kommerzialisierung von maßgeschneiderten kolloidalen Anordnungen unabdingbar sein,<sup>[7]</sup> aber auch im kleinen Maßstab dürfen wir weiterhin viele Verbesserungen zur Vergrößerung des Angebots an Baueinheiten und daraus zusammengesetzten Strukturen erwarten. Man könnte sich z.B. eine Struktur vorstellen, die aus einzelnen kolloidalen Baueinheiten besteht, die jeweils eine bestimmte Funktionalität beitragen und vielleicht synergistisch mit der Funktionalität der Gesamtstruktur wechselwirken. Vorschläge für kolloidale Anordnungen zur Erzeugung von optischen Metamaterialien sind nur ein erster Schritt in Richtung komplexer Funktionalität, z.B. optischer Nano-Schaltungen.<sup>[215]</sup> Zwar befinden sich Anwendungen kolloidaler Strukturen noch im Anfangsstadium, ihre Zukunft ist jedoch äußerst vielversprechend.

*Wir danken der National Science Foundation (NSF) (DMR-0704312) und dem US Department of Energy (DE-FG02-06ER46348) für finanzielle Unterstützung. Teile dieser Arbeit wurden am Institute of Technology Characterization Facility, University of Minnesota, durchgeführt und erhielten teilweise Unterstützung durch die NNIN- und MRSEC-Programme der NSF.*

Eingegangen am 10. März 2010  
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2010

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen.

- 
- [1] V. J. Anderson, H. N. W. Lekkerkerker, *Nature* **2002**, *416*, 811; U. Gasser, *J. Phys. Condens. Matter* **2009**, *21*, 203101.
  - [2] H. Zhang, E. W. Edwards, D. Wang, H. Möhwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3288.
  - [3] G. A. Ozin, K. Hou, B. V. Lotsch, L. Cademartiri, D. P. Puzzo, F. Scotognella, A. Ghadimi, J. Thomson, *Mater. Today* **2009**, *12*, 12.
  - [4] E. Matijević, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 22.

- [5] S. John, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 2486; J. D. Joannopoulos, R. D. Meade, J. N. Winn, *Photonic Crystals*, Princeton Univ. Press, Princeton, **1995**.
- [6] Y. Xia, B. Gates, Y. Yin, Y. Lu, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 693.
- [7] O. D. Velev, S. Gupta, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1897.
- [8] M. P. Pileni, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1799.
- [9] Y. Min, M. Akbulut, K. Kristiansen, Y. Golan, J. Israelachvili, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 527.
- [10] E. C. Nelson, P. V. Braun, *Science* **2007**, 318, 924.
- [11] Y. K. Koh, C. H. Yip, Y.-M. Chiang, C. C. Wong, *Langmuir* **2008**, 24, 5245; F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6328; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6212.
- [12] P. D. Kaplan, J. L. Rouke, A. G. Yodh, D. J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 72, 582.
- [13] J. K. G. Dhont, C. Smits, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 152, 386.
- [14] L. V. Woodcock, *Nature* **1997**, 385, 141.
- [15] N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature* **1993**, 361, 26; P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang, V. L. Colvin, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2132; H. Cong, W. Cao, *Langmuir* **2003**, 19, 8177.
- [16] S. H. Im, Y. T. Lim, D. J. Suh, O. O. Park, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1367.
- [17] T. Kanai, T. Sawada, *Langmuir* **2009**, 25, 13315.
- [18] L. Wang, X. S. Zhao, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 8538.
- [19] J. V. Sanders, M. J. Murray, *Nature* **1978**, 275, 201.
- [20] S. Hachisu, S. Yoshimura, *Nature* **1980**, 283, 188; P. Bartlett, R. H. Ottewill, P. N. Pusey, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 3801; N. Hunt, R. Jardine, P. Bartlett, *Phys. Rev. E* **2000**, 62, 900; V. Kitaev, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 75; H. Cong, W. Cao, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1695.
- [21] L. Wang, Y. Wan, Y. Li, Z. Cai, H.-L. Li, X. S. Zhao, Q. Li, *Langmuir* **2009**, 25, 6753.
- [22] Z. Zhou, Q. Yan, Q. Li, X. S. Zhao, *Langmuir* **2007**, 23, 1473.
- [23] A. Rugge, S. H. Tolbert, *Langmuir* **2002**, 18, 7057.
- [24] M. E. Leunissen, C. G. Christova, A.-P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, M. Dijkstra, R. van Roij, A. van Blaaderen, *Nature* **2005**, 437, 235.
- [25] E. C. M. Vermolen, A. Kujik, L. C. Filion, M. Hermes, J. H. J. Thijssen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, 106, 16063.
- [26] P. Bartlett, A. I. Campbell, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 128302.
- [27] A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, 312, 420.
- [28] E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, 439, 55; E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, C. B. Murray, S. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3620.
- [29] T. Ming, X. Kou, H. Chen, T. Wang, H.-L. Tam, K.-W. Cheah, J.-Y. Chen, J. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9685.
- [30] B. Pietrobon, M. McEachran, V. Kitaev, *ACS Nano* **2009**, 3, 21.
- [31] F. Li, Z. Wang, A. Stein, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1917; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1885.
- [32] F. Li, S. A. Delo, A. Stein, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6786; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6666.
- [33] E. P. Lewandowski, J. A. Bernate, A. Tseng, P. C. Searson, K. J. Strebe, *Soft Matter* **2009**, 5, 886.
- [34] F. Li, Y. Qian, A. Stein, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3226.
- [35] F. Garcia-Santamaría, H. T. Miyazaki, A. Urquía, M. Ibáñez, M. Belmonte, N. Shinya, F. Meseguer, C. López, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 1144.
- [36] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, 385, 321; K.-H. Lin, J. C. Crocker, V. Prasad, A. Schofield, D. A. Weitz, T. C. Lubensky, A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 1770.
- [37] G. A. Ozin, S. M. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 95; Y. Yin, L. Yu, B. Gates, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8718; S. M. Yang, H. Míguez, G. A. Ozin, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, 12, 425; Y. Xia, Y. Yin, Y. Lu, J. McLellan, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13, 907.
- [38] Y. Yin, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2048.
- [39] R. E. Schaak, R. E. Cable, B. M. Leonard, B. C. Norris, *Langmuir* **2004**, 20, 7293.
- [40] M. Rycenga, P. H. C. Camargo, Y. Xia, *Soft Matter* **2009**, 5, 1129.
- [41] N. N. Khanh, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14228.
- [42] G. Zhang, D. Wang, Z.-Z. Gu, H. Möhwald, *Langmuir* **2005**, 21, 9143.
- [43] H. Zheng, M. F. Rubner, P. T. Hammond, *Langmuir* **2002**, 18, 4505.
- [44] J. Aizenberg, P. V. Braun, P. Wiltzius, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 2997.
- [45] W. M. Choi, O. O. Park, *Colloids Surf. A* **2006**, 277, 131.
- [46] A. R. Tao, J. Huang, P. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1662.
- [47] J. Huang, F. Kim, A. R. Tao, S. Connor, P. Yang, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 896.
- [48] J. Huang, A. R. Tao, S. Connor, R. He, P. Yang, *Nano Lett.* **2006**, 6, 524.
- [49] S. Acharya, J. P. Hill, K. Ariga, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2959.
- [50] S. C. Warren, F. J. Disalvo, U. Wiesner, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 156.
- [51] K. P. Sharma, G. Kumaraswamy, I. Ly, O. Mondain-Monval, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 3423.
- [52] M. Fukao, A. Sugawara, A. Shimojima, W. Fan, M. A. Arunagirinathan, M. Tsapatsis, M. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16344.
- [53] M. S. Nikolic, C. Olsson, A. Salcher, A. Kornowski, A. Rank, R. Schubert, A. Frömsdorf, H. Weller, S. Förster, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2790; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2752.
- [54] L. Carbone, L. Manna, C. Sönnichsen, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4346; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4282.
- [55] T. M. Hermans, M. A. C. Broeren, N. Gomopoulos, P. van der Schoot, M. H. P. van Genderen, N. A. J. M. Sommerdijk, G. Fytas, E. W. Meijer, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, 4, 721.
- [56] D. R. Nelson, *Nano Lett.* **2002**, 2, 1125.
- [57] I. Mušević, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, S. Žumer, *Science* **2006**, 313, 954.
- [58] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, I. Mušević, M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, I. Poberaj, D. Babić, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 217803.
- [59] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, M. Škarabot, I. Mušević, *Langmuir* **2009**, 25, 12092.
- [60] C. P. Lapointe, T. G. Mason, I. I. Smalyukh, *Science* **2009**, 326, 1083.
- [61] A. D. Dinsmore, M. F. Hsu, M. G. Nikolaides, M. Marquez, A. R. Bausch, D. A. Weitz, *Science* **2002**, 298, 1006.
- [62] J.-W. Kim, A. Fernández-Nieves, N. Dan, A. S. Utada, M. Marquez, D. A. Weitz, *Nano Lett.* **2007**, 7, 2876.
- [63] D. J. Kraft, W. S. Vlug, C. M. van Kats, A. van Blaaderen, A. Imhof, W. K. Kegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1182.
- [64] G.-R. Yi, T. Thorsen, V. N. Manoharan, M.-J. Hwang, S.-J. Jeon, D. J. Pine, S. R. Quake, S.-M. Yang, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1300; Z. Nie, S. Xu, M. Seo, P. C. Lewis, E. Kumacheva, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8058.
- [65] J.-I. Park, Z. Nie, A. Kumacheva, A. I. Abdelrahman, B. P. Binks, H. A. Stone, E. Kumacheva, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5404; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5300.
- [66] V. N. Manoharan, M. T. Elsesser, D. J. Pine, *Science* **2003**, 301, 483; V. N. Manoharan, *Solid State Commun.* **2006**, 139, 557.
- [67] D. Zerrouki, B. Rotenberg, S. Abramson, J. Baudry, C. Goubault, F. Leal-Calderon, D. J. Pine, J. Bibette, *Langmuir* **2006**, 22, 57; S. Korkut, D. A. Saville, I. A. Aksay, *Langmuir* **2008**, 24, 12196.
- [68] S.-Y. Cho, G.-R. Yi, J.-M. Lim, S.-H. Kim, V. N. Manoharan, D. J. Pine, S.-M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15968.

- [69] F. Li, X. Badel, J. Linnros, J. B. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3268; M. Tymchenko, L. F. Marsal, T. Trifonov, I. Rodriguez, F. Ramiro-Manzano, J. Pallares, A. Rodriguez, R. Alcubilla, F. Meseguer, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2315.
- [70] J.-M. Lim, J. H. Moon, G.-R. Yi, C.-J. Heo, S.-M. Yang, *Langmuir* **2006**, 22, 3445.
- [71] V. K. Kodali, W. Roos, J. P. Spatz, J. E. Curtis, *Soft Matter* **2007**, 3, 337.
- [72] M. Piech, M. C. George, N. S. Bell, P. V. Braun, *Langmuir* **2006**, 22, 1379.
- [73] K. N. Plunkett, A. Mohraz, R. T. Haasch, J. A. Lewis, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14574.
- [74] V. Garcés-Chávez, R. Quidant, P. J. Reece, G. Badenes, L. Torner, K. Dholakia, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 085417.
- [75] M. Righini, A. S. Zelenina, C. Girard, R. Quidant, *Nat. Phys.* **2007**, 3, 477.
- [76] P. Y. Chiou, A. T. Ohta, M. C. Wu, *Nature* **2005**, 436, 370.
- [77] H. Hwang, Y.-H. Park, J.-K. Park, *Langmuir* **2009**, 25, 6010.
- [78] K. D. Hermanson, S. O. Lumsdon, J. P. Williams, E. W. Kaler, O. D. Velev, *Science* **2001**, 294, 1082; K. H. Bhatt, O. D. Velev, *Langmuir* **2004**, 20, 467; K.-Q. Zhang, X. Y. Liu, *Nature* **2004**, 429, 739.
- [79] M. E. Leunissen, H. R. Vutukuri, A. van Blaaderen, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 3116.
- [80] J. R. Millman, K. H. Bhatt, B. G. Prevo, O. D. Velev, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 98.
- [81] J. Ge, Y. Yin, *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 5041.
- [82] D. Zerrouki, J. Baudry, D. Pine, P. Chaikin, J. Bibette, *Nature* **2008**, 455, 380.
- [83] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen, *Nature* **2009**, 457, 999.
- [84] A. T. Skjeltorp, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 51, 2306.
- [85] B. A. Grzybowski, H. A. Stone, G. M. Whitesides, *Nature* **2000**, 405, 1033.
- [86] W. B. Russell, *Nature* **2003**, 421, 490.
- [87] P. Tierno, T. M. Fischer, T. H. Johansen, F. Sagués, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 148304.
- [88] B. A. Grzybowski, G. M. Whitesides, *Science* **2002**, 296, 718.
- [89] A. Snezhko, I. S. Aranson, W. K. Kwok, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 078701; M. Belkin, A. Snezhko, I. S. Aranson, W. K. Kwok, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 158301.
- [90] A. Snezhko, M. Belkin, I. S. Aranson, W. K. Kwok, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 118103.
- [91] N. Osterman, I. Poberaj, J. Dobnikar, D. Frenkel, P. Ziherl, D. Babic, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 228301.
- [92] J. F. Douglas, *Nature* **2010**, 463, 302.
- [93] C. E. Sing, L. Schmid, M. F. Schneider, T. Franke, A. Alexander-Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 535.
- [94] T. Sawetzki, S. Rahmouni, C. Bechinger, D. W. M. Marr, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 20141.
- [95] M. E. Leunissen, R. Dreyfus, R. Sha, T. Wang, N. C. Seeman, D. J. Pine, P. M. Chaikin, *Soft Matter* **2009**, 5, 2422.
- [96] Z. Mao, H. Xu, D. Wang, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1053.
- [97] T. Ding, Z.-F. Liu, K. Song, K. Clays, C.-H. Tung, *Langmuir* **2009**, 25, 10218.
- [98] E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C. M. van Kats, M. L. Brongersma, A. Polman, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1511; E. Snoeks, A. van Blaaderen, T. van Dillen, C. M. van Kats, M. L. Velikov, M. L. Brongersma, A. Polman, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2001**, 178, 62.
- [99] D. Dendukuri, K. Tsoi, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Langmuir* **2005**, 21, 2113; D. Dendukuri, D. C. Pregibon, J. Collins, T. A. Hatton, P. S. Doyle, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 365.
- [100] Y. Lu, Y. Yin, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 415.
- [101] S.-H. Kim, G.-R. Yi, K.-H. Kim, S.-M. Yang, *Langmuir* **2008**, 24, 2365.
- [102] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **1992**, 64, 645.
- [103] A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, 4, 663.
- [104] A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3745.
- [105] K. Fujimoto, K. Nakahama, M. Shidara, H. Kawaguchi, *Langmuir* **1999**, 15, 4630.
- [106] S. Jiang, S. Granick, *Langmuir* **2009**, 25, 8915.
- [107] H. Takei, N. Shimizu, *Langmuir* **1997**, 13, 1865.
- [108] Z. Bao, L. Chen, M. Weldon, E. Chandross, O. Cherniavskaya, Y. Dai, J. B.-H. Tok, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 24.
- [109] Y. Lu, H. Xiong, X. Jiang, Y. Xia, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12724.
- [110] G. Zhang, D. Wang, H. Moehwald, *Nano Lett.* **2005**, 5, 143.
- [111] G. Zhang, D. Wang, H. Möhwald, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7767.
- [112] V. N. Paunov, O. J. Cayre, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 788.
- [113] K. Nakahama, H. Kawaguchi, K. Fujimoto, *Langmuir* **2000**, 16, 7882.
- [114] O. Cayre, V. N. Paunov, O. D. Velev, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2445.
- [115] H. Y. Koo, D. K. Yi, S. J. Yoo, D.-Y. Kim, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 274.
- [116] Y. Yin, Y. Lu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 771.
- [117] L. Nagle, D. Ryan, S. Cobbe, D. Fitzmaurice, *Nano Lett.* **2003**, 3, 51.
- [118] L. Nagle, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 933.
- [119] A. Stein, F. Li, Z. Wang, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2102.
- [120] F. Li, W. C. Yoo, M. B. Beernink, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18548.
- [121] K. Furusawa, Y. Kimura, T. Tagawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 109, 69; A. T. Skjeltorp, J. Ugelstad, T. Ellingsen, *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, 113, 577; M. Okubo, K. Kanaiwa, T. Matsumoto, *Colloid Polym. Sci.* **1987**, 265, 876; H. R. Sheu, M. S. El-Aasser, J. W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, 28, 653; J.-E. Joensson, H. Hassander, L. H. Jansson, B. Törnell, *Macromolecules* **1991**, 24, 126; S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, S. Ravaine, C. Mingotaud, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2354; S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, A. Perro, E. Duguet, E. Bourgeat-Lami, C. Mingotaud, S. Ravaine, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3338.
- [122] J.-G. Park, J. D. Forster, E. R. Dufresne, *Langmuir* **2009**, 25, 8903.
- [123] W. S. Choi, H. Y. Koo, W. T. S. Huck, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 4943.
- [124] K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 759.
- [125] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4878; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4774.
- [126] S. Kudera, L. Carbone, M. F. Casula, R. Cingolani, A. Falqui, E. Snoeck, W. J. Parak, L. Manna, *Nano Lett.* **2005**, 5, 445.
- [127] H. Liu, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2004**, 4, 2397.
- [128] C. M. Liddell, C. J. Summers, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1715.
- [129] M. Ibisate, Z. Zou, Y. Xia, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1627.
- [130] F. Li, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9920.
- [131] C. E. Snyder, M. Ong, D. Velegol, *Soft Matter* **2009**, 5, 1263.
- [132] X. Y. Ling, I. Y. Phang, C. Acikgoz, M. D. Yilmaz, M. A. Hempenius, G. J. Vancso, J. Huskens, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 7813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7677.
- [133] M. A. Olson, A. Coskun, R. Klajn, L. Fang, S. K. Dey, K. P. Browne, B. A. Grzybowski, J. F. Stoddart, *Nano Lett.* **2009**, 9, 3185.
- [134] T. Shirman, T. Arad, M. E. van der Boom, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 938; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 926.
- [135] A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, V. M. Rotello, *Nature* **2000**, 404, 746.
- [136] T. H. Galow, A. K. Boal, V. M. Rotello, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 576.
- [137] H. Onoe, K. Matsumoto, I. Shimoyama, *Small* **2007**, 3, 1383.

- [138] T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi, U. Banin, *Science* **2004**, *304*, 1787.
- [139] A. Figueroa, I. R. Franchini, A. Fiore, R. Mastria, A. Falqui, G. Bertoni, S. Bals, G. Van Tendello, S. Kudera, R. Cingolani, L. Manna, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 550.
- [140] M. Rycenga, J. M. McLellan, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2416.
- [141] P. J. Wesson, S. Soh, R. Klajn, K. J. M. Bishop, T. P. Gray, B. A. Grzybowski, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1911.
- [142] A. P. Alivisatos, K. P. Johnsson, X. Peng, T. E. Wilson, C. J. Loweth, M. P. Bruchez, Jr., P. G. Schultz, *Nature* **1996**, *382*, 609; C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607.
- [143] M. E. Leunissen, R. Dreyfus, F. C. Cheong, D. G. Grier, R. Sha, N. C. Seeman, P. M. Chaikin, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 590.
- [144] R. C. Mucic, J. J. Storhoff, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12674.
- [145] C. M. Soto, A. Srinivasan, B. R. Ratna, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8508.
- [146] A. J. Mastrianni, S. A. Claridge, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8455.
- [147] V. T. Milam, A. L. Hiddessen, J. C. Crocker, D. J. Graves, D. A. Hammer, *Langmuir* **2003**, *19*, 10317.
- [148] A. J. Kim, R. Scarlett, P. L. Biancaniello, T. Sinno, J. C. Crocker, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 52.
- [149] M. P. Valignat, O. Theodoly, J. C. Crocker, W. B. Russel, P. M. Chaikin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 4225.
- [150] K. Suzuki, K. Hosokawa, M. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7518.
- [151] M. M. Maye, D. Nykypanchuk, M. Cuisinier, D. van der Lelie, O. Gang, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 388.
- [152] D. Li, J. Rogers, S. L. Biswal, *Langmuir* **2009**, *25*, 8944.
- [153] A. J. Kim, P. L. Biancaniello, J. C. Crocker, *Langmuir* **2006**, *22*, 1991; P. L. Biancaniello, A. J. Kim, J. C. Crocker, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 058302.
- [154] S. Y. Park, A. K. R. Lytton-Jean, B. Lee, S. Weigand, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Nature* **2008**, *451*, 553; D. Nykypanchuk, M. M. Maye, D. van der Lelie, O. Gang, *Nature* **2008**, *451*, 549.
- [155] H. D. Hill, R. J. Macfarlane, A. J. Senesi, B. Lee, S. Y. Park, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2341.
- [156] R. J. Macfarlane, B. Lee, H. D. Hill, A. J. Senesi, S. Seifert, C. A. Mirkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 10493.
- [157] B. Kannan, R. P. Kulkarni, A. Majumdar, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1521.
- [158] M. H. S. Shyr, D. P. Wernette, P. Wiltzius, Y. Lu, P. V. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8234.
- [159] M. V. Kovalenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417.
- [160] L. Cademartiri, A. Ghadimi, G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1820.
- [161] H. A. Jerri, W. P. Sheehan, C. E. Snyder, D. Velegol, *Langmuir* **2010**, *26*, 4724.
- [162] B. Abécassis, C. Cottin-Bizonne, C. Ybert, A. Ajdari, L. Bocquet, *New J. Phys.* **2009**, *11*, 075022.
- [163] K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600.
- [164] A. Kulak, Y. S. Park, Y. J. Lee, Y. S. Chun, K. Ha, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9308.
- [165] U. Gasser, E. R. Weeks, A. Schofield, P. N. Pusey, D. A. Weitz, *Science* **2001**, *292*, 258.
- [166] S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **2001**, *413*, 711.
- [167] A.-P. Hyyninen, M. Dijkstra, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 138303.
- [168] A. Yethiraj, A. van Blaaderen, *Nature* **2003**, *421*, 513.
- [169] A. Yethiraj, *Soft Matter* **2007**, *3*, 1099.
- [170] S. K. Smoukov, S. Gangwal, M. Marquez, O. D. Velev, *Soft Matter* **2009**, *5*, 1285.
- [171] L. Hong, A. Cacciuto, E. Luijten, S. Granick, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2510.
- [172] F. Sciortino, A. Giacometti, G. Pastore, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 237801.
- [173] J. Kolafa, I. Nezbeda, *Mol. Phys.* **1987**, *61*, 161.
- [174] E. G. Noya, C. Vega, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 054501.
- [175] E. Bianchi, J. Largo, P. Tartaglia, E. Zaccarelli, F. Sciortino, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 168301.
- [176] A. W. Wilber, J. P. K. Doye, A. A. Louis, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 175101.
- [177] R. Fantoni, D. Gazzillo, A. Giacometti, M. A. Miller, G. Pastore, *J. Chem. Phys.* **2008**, *127*, 234507.
- [178] Z. Zhang, M. A. Horsch, M. H. Lamm, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1341.
- [179] C. R. Iacobella, S. C. Glotzer, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1206.
- [180] J. P. K. Doye, A. A. Louis, I. C. Lin, L. R. Allen, E. G. Noya, A. W. Wilber, H. C. Kok, R. Lyus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2197.
- [181] Z. Zhang, A. S. Keys, T. Chen, S. C. Glotzer, *Langmuir* **2005**, *21*, 11547.
- [182] A. Cacciuto, S. Auer, D. Frenkel, *Nature* **2004**, *428*, 404.
- [183] A.-P. Hyyninen, J. H. J. Thijssen, E. C. M. Vermolen, M. Dijkstra, A. van Blaaderen, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 202.
- [184] C. G. Sztrum, E. Rabani, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 565.
- [185] S. C. Glotzer, M. J. Solomon, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 557.
- [186] S. Torquato, Y. Jiao, *Nature* **2009**, *460*, 876.
- [187] A. S. Keys, S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 235503.
- [188] D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, M. I. Bodnarchuk, X. Ye, J. Chen, C. B. Murray, *Nature* **2009**, *461*, 964.
- [189] A. Haji-Akbari, M. Engel, A. S. Keys, X. Y. Zheng, R. G. Petschek, P. Palfy-Muhoray, S. C. Glotzer, *Nature* **2009**, *462*, 773.
- [190] T. Chen, Z. Zhang, S. C. Glotzer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 717; T. Chen, Z. Zhang, S. C. Glotzer, *Langmuir* **2007**, *23*, 6598.
- [191] E. Jankowski, S. C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 104104.
- [192] A. Troisi, V. Wong, M. A. Ratner, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 255.
- [193] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, 7. Aufl., Cambridge University Press, New York, **2001**; W. L. Vos, R. Sprink, A. van Blaaderen, A. Imhof, A. Lagendijk, G. H. Wegdam, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 16231.
- [194] J. Ballato, A. James, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, *82*, 2273; J. Li, W. Huang, Z. Wang, Y. Han, *Colloids Surf. A* **2007**, *293*, 130.
- [195] K. Yoshino, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 932; Y. Shimoda, M. Ozaki, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3627.
- [196] Z.-Z. Gu, T. Iyoda, A. Fujishima, O. Sato, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1295.
- [197] J. Zhou, C. Q. Sun, K. Pita, Y. L. Lam, Y. Zhou, S. L. Ng, C. H. Kam, L. T. Li, Z. L. Gui, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 661.
- [198] Y. Lu, Y. Yin, B. T. Mayers, Y. Xia, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 183; J. Ge, Y. Hu, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7572; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7428; J. Ge, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3485; J. Ge, L. He, J. Goebel, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3484; J. Ge, H. Lee, L. He, J. Kim, Z. Lu, H. Kim, J. Goebel, S. Kwon, Y. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15687.
- [199] J. Ge, J. Goebel, L. He, Z. Lu, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4259.
- [200] J. M. Weissman, H. B. Sunkara, A. S. Tse, S. A. Asher, *Science* **1996**, *274*, 959; Z. Hu, X. Lu, J. Gao, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1708; J. D. Debord, L. A. Lyon, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6327; M. Kumoda, M. Watanabe, Y. Takeoka, *Langmuir* **2006**, *22*, 4403.
- [201] K. Lee, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9534; M. M. W. Muscatello, S. A. Asher, *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1186.
- [202] J. H. Holtz, S. A. Asher, *Nature* **1997**, *389*, 829; H. Saito, Y. Takeoka, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, 2126.

- [203] Y. Takeoka, M. Watanabe, *Langmuir* **2003**, *19*, 9554.
- [204] S. A. Asher, V. L. Alexeev, A. V. Goponenko, A. C. Sharma, I. K. Lednev, C. S. Wilcox, D. N. Finegold, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3322; A. C. Sharma, T. Jana, R. Kesavamoorthy, L. Shi, M. A. Virji, D. N. Finegold, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2971.
- [205] Y. Iwayama, J. Yamanaka, Y. Takiguchi, M. Takasaka, K. Ito, T. Shinohara, T. Sawada, M. Yonese, *Langmuir* **2003**, *19*, 977; J. Xia, Y. Ying, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2463.
- [206] P. Jiang, J. Smith, D. W. J. M. Ballato, S. H. Foulger, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 179.
- [207] A. C. Arsenault, D. P. Puzzo, I. Manners, G. A. Ozin, *Nat. Photonics* **2007**, *1*, 468; D. P. Puzzo, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 943; A. C. Arsenault, H. Miguez, I. Manners, G. A. Ozin, U.S. Patent 7364673, **2008**.
- [208] S. H. Foulger, P. Jiang, A. Lattam, D. W. Smith, Jr., J. Ballato, D. E. Dausch, S. Grego, B. R. Stoner, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 685; K. Sumioka, H. Kayashima, T. Tsutsui, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1284.
- [209] A. C. Arsenault, T. J. Clark, G. von Freymann, L. Cademartiri, R. Sapienza, J. Bertolotti, E. Vekris, S. Wong, V. Kitaev, I. Manners, R. Z. Wang, S. John, D. Wiersma, G. A. Ozin, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 179.
- [210] H. Fudouzi, Y. Xia, *Langmuir* **2003**, *19*, 9653; H. Fudouzi, T. Sawada, *Langmuir* **2006**, *22*, 1365.
- [211] H. Kim, J. Ge, J. Kim, S. E. Choi, H. Lee, H. Lee, W. Park, Y. Yin, S. Kwon, *Nat. Photonics* **2009**, *3*, 534.
- [212] O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, K. Ryan, J. Bauer, H. Winkler, B. Viel, T. Ruhl, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 101902; B. Viel, T. Ruhl, G. P. Hellmann, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5673.
- [213] O. L. J. Pursiainen, J. J. Baumberg, H. Winkler, B. Viel, P. Spahn, T. Ruhl, *Opt. Express* **2007**, *15*, 9553.
- [214] T. Nisisako, T. Torii, T. Takahashi, Y. Yakizawa, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1152.
- [215] N. Engheta, *Science* **2007**, *317*, 1698.
- [216] S. E. Bowles, W. Wu, T. Kowalewski, M. C. Schalnat, R. J. Davis, J. E. Pemberton, I. Shim, B. D. Korth, J. Pyun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8694.
- [217] A. Stein, F. Li, N. R. Denny, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 649.
- [218] J. H. Song, I. Kretzschmar, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1747.
- [219] J. Y. Cheng, C. A. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505.