

Thermodynamik und Kinetik in der Nanosynthese

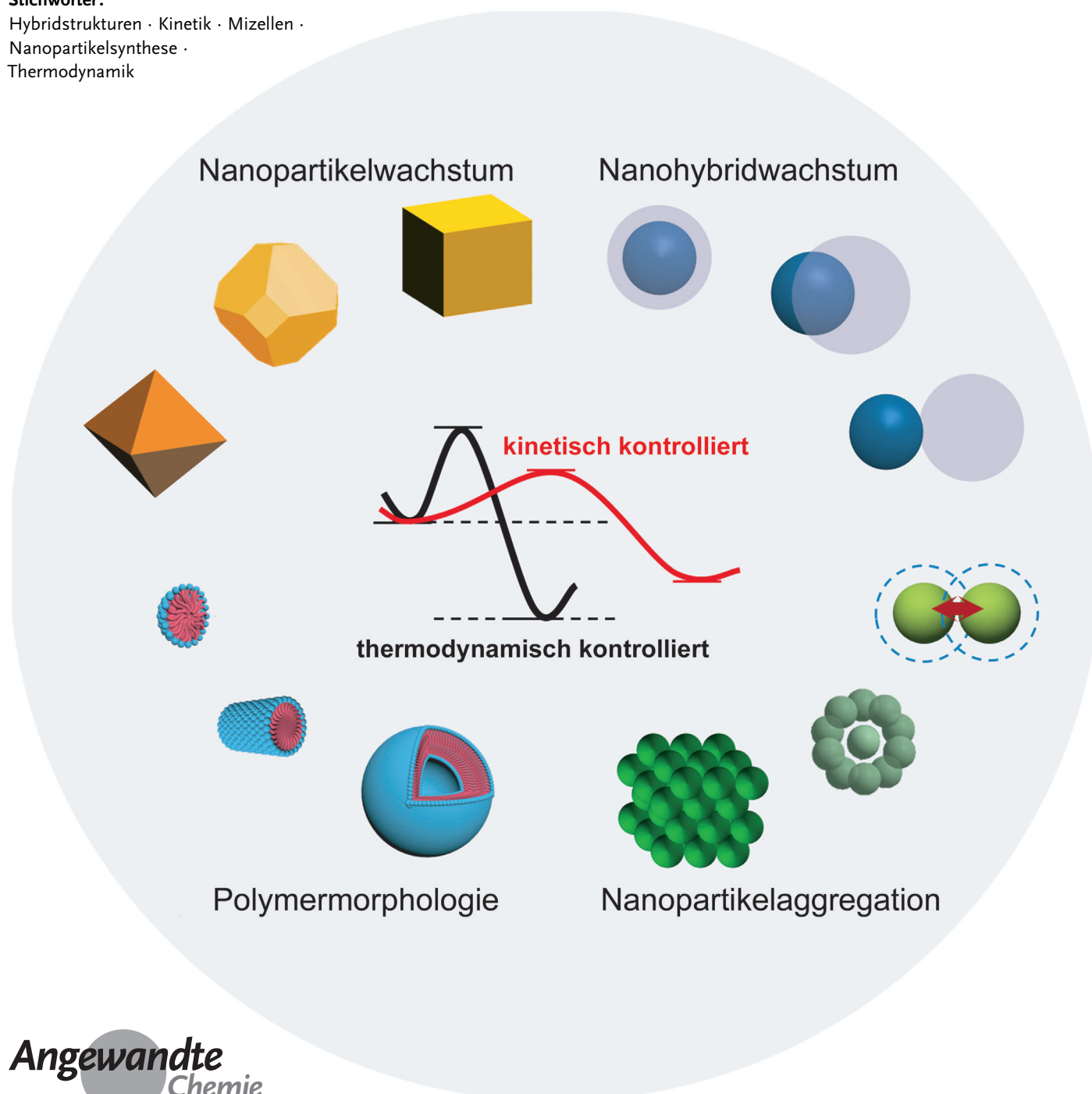
Yawen Wang, Jiating He, Cuicui Liu, Wen Han Chong und Hongyu Chen*

Stichwörter:

Hybridstrukturen · Kinetik · Mizellen ·

Nanopartikelsynthese ·

Thermodynamik



Ein Werkzeug aus Stein kann möglicherweise durch Zufall entdeckt werden, aber es erfordert mehr als nur Glück, um ein Auto oder ein Handy zu entwickeln. Mit zunehmenden Fortschritten der Nanowissenschaften verlangt die Synthese der immer aufwendigeren Nanostrukturen nach einem rationalen Design und einem systematischen Ansatz. In diesem Aufsatz plädieren wir für eine Unterscheidung zwischen thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Szenarien, oder anders gesagt, nach einer Unterscheidung, ob sich ein Produkt bildet, weil es sich um den stabilsten Zustand handelt oder weil der dahin führende Weg die geringste Barriere aufweist. Unser Ziele sind eine genaue Beschreibung der vielen, gleichzeitig ablaufenden Prozesse bei typischen Nanosynthesen und die Einordnung von mechanistischen Vorschlägen in der Literatur in einen gemeinsamen Rahmen, damit diese sich leichter vergleichen lassen.

1. Einleitung

Die Thermodynamik beschäftigt sich mit den Triebkräften, die ein System vom Anfangszustand in den Produktzustand bringen, während sich die Kinetik mit den Barrieren der spezifischen Wege in diesem Prozess beschäftigt.

Während thermodynamische und kinetische Analysen in den traditionellen Feldern der Chemie alltäglich sind,^[1] stellen sie in den Nanowissenschaften bisher eine Seltenheit dar. Der Kernpunkt dabei ist die Bewertung der relativen Stabilität von Ausgangsmaterialien, Zwischen- und Endprodukten. Die folgenden Diskussionen werden zeigen, dass es tatsächlich möglich ist, die verschiedenen Formen von Nanostrukturen unter Verwendung von einfachen Standards wie etwa dem Oberfläche-zu-Volumen(O/V)-Verhältnis und der Stärke von Wechselwirkungen zu vergleichen. Solche Analysen haben inzwischen zu ersten Erkenntnissen geführt, die das Design von Synthesewegen für kompliziertere Nanostrukturen ermöglichen.

1.1. Thermodynamik und Kinetik in der Chemie

Bei einer typischen chemischen Reaktion muss häufig unterschieden werden, ob diese thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert verläuft.^[1b,2] Anders gefragt: Bildet sich das Produkt, weil es sich um den stabilsten Zustand handelt oder weil der dahin führende Weg die geringste Barriere (Energieaufwand im Übergangszustand) aufweist. Dieses Problem wird im Folgenden als das T-K-Problem bezeichnet. Im ersten Fall wird die Wahl der Produkte unabhängig von den Reaktionswegen verglichen, während der letztere Fall die Wahl der Wege als Folge von unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten betrifft.

Das Verstehen dieses Unterschieds ist unerlässlich, um ein grundlegendes Verständnis zu erreichen und die Synthese gezielt zu steuern. Es wäre zum Beispiel sinnlos, wenn nur Gleichungen der thermodynamischen Faktoren zur Anpassung von Daten herangezogen würden, wenn die Reaktion tatsächlich kinetisch kontrolliert ist. Eine einfache Darstel-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2047
2. Bewertungsstandards	2050
3. Wachstum von Einzeldomänen-Nanopartikeln	2052
4. Wachstum von hybriden Nanostrukturen	2058
5. Aggregation von Nanopartikeln	2063
6. Selbstorganisation von Amphiphilen	2070
7. Zusammenfassung und Ausblick	2075

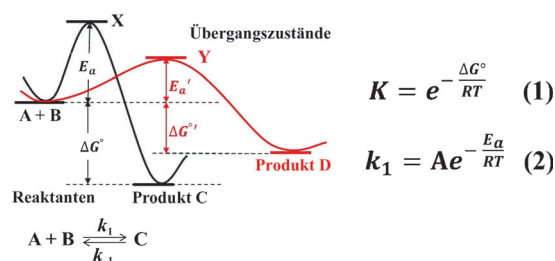


Abbildung 1. Einfache Energielandschaft, die die Wahl zwischen thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Produkten erläutert.

lung (Abbildung 1) zeigt den Verlauf der potentiellen Energie für zwei konkurrierende Reaktionen, wobei C das thermodynamisch begünstigte Produkt und D das kinetisch begünstigte Produkt ist. Die Geschwindigkeitskonstante ist exponentiell von der Aktivierungsenergie E_a abhängig [Gl. (2)].^[3] So ist die Reaktion auf dem roten Weg signifikant schneller und führt zu D als Hauptprodukt. Stellt sich jedoch ein Gleichgewicht ein, würden die Moleküle mehrfach die verschiedenen Produktzustände durchlaufen und schließlich alle im stabilsten Zustand akkumulieren. Die Gleichgewichtskonstante ist exponentiell von der Triebkraft ΔG° abhängig [Gl. (1)], was C zum Hauptprodukt macht.^[3]

Bei der Untersuchung einer kinetisch kontrollierten Reaktion müsste der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert und der darin vorhandene Übergangszustand verstanden werden. Die Schaffung neuer Wege (z.B. durch Verwendung von Katalysatoren) und die Manipulation von Wechselwirkungen in den Übergangszuständen wären wich-

[*] Y. Wang, J. He, C. Liu, W. H. Chong, Prof. H. Chen
Division of Chemistry and Biological Chemistry
Nanyang Technological University
21 Nanyang Link, Singapur 637371 (Singapur)
E-Mail: hongyuchen@ntu.edu.sg
Homepage: <http://www.ntu.edu.sg/home/hongyuchen/>

tiger als die Entwicklung von Methoden zur Stabilisierung des Produkts. Um die Ausbeute zu erhöhen, sollte die Temperatur so weit gesenkt werden, dass die Reaktion gerade noch ablaufen kann, und das Produkt sollte unmittelbar nach seiner Entstehung isoliert werden, sodass konkurrierende Reaktionen und die Rückreaktion unterdrückt werden. Dagegen sollte bei der Synthese eines thermodynamisch kontrollierten Produkts die Reaktionstemperatur erhöht werden, und es sollte ausreichend Zeit gewährt werden, damit die Reaktion ins Gleichgewicht kommen kann. Um die Ausbeute zu erhöhen, können die Bedingungen so gewählt werden, dass die Ausgangsmaterialien destabilisiert und/oder das Produkt stabilisiert werden.

Klassische Analyseverfahren, zum Beispiel die Kalorimetrie,^[1a,3,4] können nicht so ohne weiteres auf typische Probleme der Nanosynthese angewendet werden. Betrachten wir die Koaleszenz zweier Au-Nanokugeln mit $d = 15.9$ nm zu einer Produktkugel mit $d = 20$ nm, dann nimmt die Anzahl von Oberflächenatomen von rund 22000 auf 17000 ab (Abbildung 2). Unter der Annahme, dass jedes innere Atom (im fcc-Gitter) 12 bindende Nachbarn und jedes Oberflächenatom 9 hat (auf den (111)-Flächen), gibt es bei der Koaleszenz

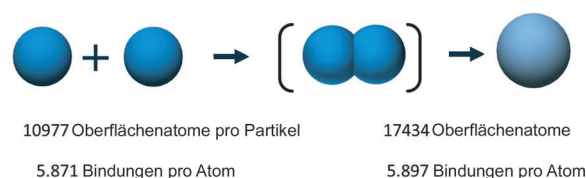


Abbildung 2. Die Messung von kalorimetrischen Veränderungen bei der Koaleszenz zweier kleiner Au-Nanokugeln ($d = 15.9$ nm) zu einer großen Kugel ($d = 20$ nm) ist schwierig. Die Enthalpieänderung pro Atom wäre nur schwer nachweisbar.

eine Zunahme von 7000 metallischen Bindungen. Bei insgesamt 253000 Atomen im System beträgt die thermodynamische Triebkraft etwa 0.026 Au-Au-Bindungen pro Atom, was sehr viel weniger ist als die Triebkraft einer typischen chemischen Reaktion. Bei unvollständiger Koaleszenz und unter Berücksichtigung der Bindungswechselwirkungen mit Oberflächenliganden wäre die Triebkraft sogar noch kleiner.

Auch wenn das junge Gebiet der Nanowissenschaften noch zu den ausgereiften Gebieten der physikalischen Chemie aufschließen muss, können einfache geometrische Analysen und eine logische Ableitung wirkungsvolle Vorhersagen bieten, die dann experimentell überprüft werden können.

1.2. Zwei Erklärungen für ein simples Phänomen

Wie könnte die Antwort auf die folgende ganz einfache Frage lauten: „Wie konnte das Handy auf den Boden fallen?“ Die Antwort: „Weil es auf dem Boden die geringste potentielle Energie hat“ mag komisch erscheinen, wäre aber tat-



Yawen Wang wurde in Zhejiang (China) geboren. 2010 erhielt sie ihren B.Sc. von der Division of Chemistry & Biological Chemistry der Nanyang Technological University von Singapur. Im gleichen Jahr begann sie ihre Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Hongyu Chen. Ihre Forschungsinteressen umfassen die kontrollierte Synthese von Edelmetall-Nanostrukturen und Nanokompositen.



Jiating He wurde in Guangdong (China) geboren. 2006 erhielt er seinen B.Sc. vom Department of Chemistry, Jilin University (China), wo er 2009 auch seinen M.Sc. erhielt. 2014 promovierte er in der Division of Chemistry & Biological Chemistry der Nanyang Technological University unter Betreuung durch Professor Hongyu Chen. Seine Forschungsinteressen umfassen die Synthese und Anwendung von Edelmetall-Nanomaterialien.



Cuicui Liu wurde in Jiangsu (China) geboren. 2006 erhielt sie ihren B.Sc. vom College of Chemistry der Soochow University, wo sie 2009 auch ihren M.Sc. erhielt. Sie wechselte zur Division of Chemistry & Biological Chemistry der Nanyang Technological University von Singapur und promovierte 2013 unter Betreuung durch Prof. Hongyu Chen. Ihre Forschungsinteressen umfassen die kontrollierte Selbstorganisation von Blockcopolymeren und deren Kombination mit Edelmetall-Nanopartikeln.



Wen Han Chong wurde in Perak (Malaysia) geboren. Nachdem er seinen B.Sc. von der Division of Chemistry and Biological Chemistry der Nanyang Technological University in Singapur erhalten hatte, wechselte er 2010 zur Promotion in die Gruppe von Prof. Hongyu Chen. Sein Hauptforschungsinteresse ist die kontrollierte Selbstorganisation von magnetischen Kern-Schale-Nanostrukturen.



Hongyu Chen erhielt seinen B.Sc. 1998 von der University of Science and Technology of China (USTC). Er studierte Mn-Komplexe und Wasseroxidation an der Yale University. Nach seiner Promotion 2004 arbeitete er als Postdoktorand an der Cornell University zum Thema Protein-Nanopartikel-Hybride. 2006 wechselte er zur Division of Chemistry and Biological Chemistry der Nanyang Technological University von Singapur, wo er derzeit als Associate Professor tätig ist. Sein Hauptforschungsinteresse liegt auf der Entwicklung neuer Synthesemethoden für Nanostrukturen.

sächlich eine richtige Antwort. Aber obwohl das Gravitationsfeld der Erde die Triebkraft darstellt, würde man normalerweise eine andere Antwort erwarten. Meistens sind wir eher an der kinetischen Barriere und dem Ablauf interessiert, das heißt, was das Herunterfallen des Handys ursprünglich verhindert hat und was dann zu seinem freien Fall geführt hat.

Also gibt es mindestens zwei Erklärungen für dieses Phänomen, nämlich die Art der thermodynamischen Triebkraft und die Art der kinetischen Barriere. Da jeder spontane Prozess thermodynamisch begünstigt sein muss, ist die thermodynamische Erklärung anscheinend unnötig. Jedoch besteht das Ziel einer mechanistischen Studie darin, Vorhersagemöglichkeiten zu bieten (Abbildung 3), die teilweise verloren gehen, wenn eine der Antworten fehlt. Selbst wenn das Handy eine Neigung hat, zu Boden zu fallen, bedeutet das noch lange nicht, dass es dies auch tun wird. Ebenso wenig bedeutet die Entfernung der kinetischen Barriere notwendigerweise, dass es fallen wird. Ohne ein Gravitationsfeld würde es schweben.

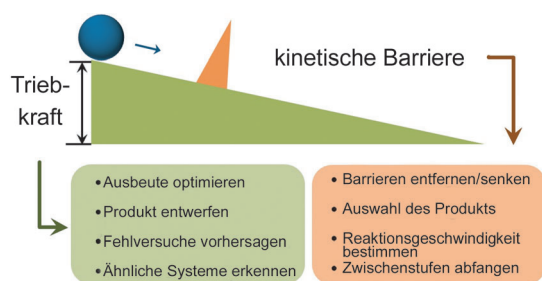


Abbildung 3. Ziel des Verständnisses von Thermodynamik und Kinetik sind rationale Vorhersagen. Fehlt ein Zweig, bedeutet das eine fehlende Vorhersagekraft.

1.3. Das T-K-Problem

In einem typischen Experiment wird ein interessantes Ergebnis beobachtet (z.B. Nanokristalle mit einer bestimmten Form) und ein experimenteller Schlüsselparameter notiert (z.B. die Ligandenkonzentration). Die Erklärung wäre vielleicht, dass die Liganden einen bestimmten Satz von Facetten stabilisieren, die so zu dieser Form der Nanokristalle führen. Auch wenn diese Aussage womöglich stimmt, ist das sicherlich keine vollständige Erklärung. Bei einem mechanistischen Vorschlag sollte kommuniziert werden, ob die stabilisierten Facetten zum stabilsten Endprodukt oder zum günstigsten Weg zu dem Produkt führen (ein bevorzugtes Wachstum an den instabilen Facetten zeigt zum Beispiel Abschnitt 3.3.3). Ein Vermischen dieser unvereinbaren Argumente würde eher zu Verwirrungen führen. Wie bei chemischen Reaktionen unterscheiden sich thermodynamisch und kinetisch gesteuerte Szenarien deutlich voneinander und resultieren in unterschiedlichen Folgen und Steuerungsmethoden.

Unserer Meinung nach ist eine solche Unterscheidung für eine mechanistische Untersuchung unerlässlich. Für Experimente ist das Erkennen der Art der thermodynamischen Triebkraft und der kinetischen Barriere entscheidend, damit

Probleme umgangen und innovative Ansätze erforscht werden können. Bei der Formulierung einer Theorie kann die Erstellung von Gleichungen ohne eine Lösung des T-K-Problems bei einem Leser und womöglich sogar bei den Autoren leicht zu Verwirrungen führen.

1.4. Prozessanalyse

Das T-K-Problem ist nur der erste Schritt bei der Analyse des Gesamtprozesses. Eine anfängliche Hypothese würde zumindest die Mehrdeutigkeit beseitigen, sodass die verschiedenen Faktoren, die die Observablen eines spezifischen Szenarios beeinflussen, interpretiert werden könnten. Die Schlussfolgerungen aus der Analyse können, sofern machbar, dann durch Experimente geprüft werden.

Während die thermodynamische Analyse nur die Ausgangs- und Endzustände berücksichtigen muss, betrifft die kinetische Analyse den Prozess in seinen Einzelheiten, d.h., wie die verschiedenen Faktoren miteinander wechselwirken und wie genau diese Wechselwirkungen zu den Observablen führen. Angesichts der Komplexität wäre es unpraktisch, alle Zustände entlang der verschiedenen Wege zu charakterisieren. Anders als bei einer typischen chemischen Reaktion gibt es bei einer typischen Nanosynthese häufig zahlreiche gleichzeitig ablaufende Prozesse. Diesen Gesamtprozess grob als „Black Box“ zur Dateninterpretation zu behandeln, ist viel zu plump und oft genug fehlerhaft.

In der Chemie geht man typischerweise so vor, dass auf der Basis einiger weniger Schlüsselobservablen eine mechanistische Hypothese erstellt wird, wobei sichergestellt wird, dass diese auch mit Kontrollexperimenten sowie den abgefangenen Zwischenstufen übereinstimmt. Der entscheidende Schritt ist dann, spezifische Experimente zu entwerfen, um die Hypothese gegenüber alternativen Erklärungen zu testen. In den Nanowissenschaften wurde bisher große Aufmerksamkeit auf die physikalische Charakterisierung von Nanokristallen gerichtet. Trotz der Bedeutung von Form und innerer Struktur ist ein statischer Zustand häufig keine ausreichende Basis für eine Interpretation des Gesamtprozesses. Wir sollten den Chemieansatz nachahmen, um hypothetische Vorhersagen anhand experimenteller Observablen zu überprüfen. In diesem Aufsatz bemühen wir uns um die genaue Beschreibung verschiedener Szenarien und die Kategorisierung der möglichen Erklärungen, um einen Vergleich in mechanistischen Studien zu erleichtern. Wie im Folgenden ausgeführt, sind das Erkennen der verschiedenen Prozesse und das logische Kombinieren ihrer Wirkungen für eine mechanistische Analyse wesentlich.

1.5. Vorgehensweise in diesem Aufsatz

Wir verwenden den Begriff „Nanosynthese“, um den gesamten Bereich der Kolloidsynthese zu bezeichnen, einschließlich Wachstum, Ätzen, Organisation und Formumwandlung von Nanostrukturen. Im Unterschied dazu bezeichnet der Begriff „chemische Synthese“ die Erzeugung von Verbindungen über molekulare Reaktionen, und der

Begriff „Nanoherstellung“ bezeichnet klassischerweise den Aufbau von nanoskaligen Merkmalen auf der Substratoberfläche, häufig mithilfe von Reinraumtechniken.^[5]

Wir wenden die thermodynamische und kinetische Analyse als übliche Praxis auf die typischen Probleme in der Nanosynthese an. Ziel ist, die Probleme zu zerlegen und die logischen mechanistischen Vorschläge zum leichteren Vergleich in einem bekannten Rahmen zusammenzufassen. Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt daher nicht auf Einzelheiten der Synthese, sondern auf den zugrundeliegenden Prinzipien. Um Überschneidungen zu vermeiden, werden bestehende Übersichten zitiert, aber nicht im Detail diskutiert.

2. Bewertungsstandards

Wie in Abbildung 1 gezeigt, ist der Schlüsselprozess der thermodynamischen und kinetischen Analyse der Vergleich der relativen Stabilität der Anfangs-, Zwischen- und Produktzustände. Bei einer chemischen Reaktion wird die Stabilität der Moleküle üblicherweise auf der Grundlage etwa der Bindungsenergie oder mithilfe von Computersimulationen bestimmt.^[6] Die gleichen Standards lassen sich bei der Nanosynthese jedoch nicht so ohne weiteres anwenden.

Da typische Nanostrukturen eine erhebliche Anzahl von Atomen enthalten, muss der Vergleich der bindenden Wechselwirkungen auf eine andere Weise erfolgen. Bei metallischen Clustern mit weniger als 100 Atomen sind Kalorimetrie und Computersimulationen noch durchführbar. In der Tat finden sich detaillierte thermodynamische und kinetische Analysen solcher Cluster in der Literatur und in verschiedenen Übersichten.^[1a,7] Bei Nanopartikeln mit Tausenden von Atomen (ein 3.2 nm großer Au-NP umfasst rund 1000 Atome) wären herkömmliche Simulationsverfahren jedoch viel zu aufwendig, was die Rechenzeit angeht. Daher sind neue Verfahrensweisen erforderlich.^[8]

Darüber hinaus weist eine Ansammlung von NP, anders als Moleküle mit identischer Zusammensetzung, trotz aller Gleichmäßigkeit stets eine gewisse Verteilung von Größe, Form, Oberflächenligandendichte und sogar chemischer Zusammensetzung auf. Zu guter Letzt gibt es bei so typischen Phänomenen wie Wachstum, Aggregation und morphologischer Entwicklung Unsicherheiten auf molekularer Ebene. Zum Beispiel sind die Kontaktfläche zwischen den NP sowie die darauf befindliche Ligandendichte während der Aggregation von entscheidender Bedeutung für die Stabilität des resultierenden Clusters. Allerdings sind solche Eigenschaften in der Mischung äußerst veränderlich und nur sehr schwer charakterisierbar.

Doch trotz dieser Einschränkungen sind thermodynamische und kinetische Analysen noch machbar, indem man sich auf die bestimmenden Faktoren und die Haupttrends konzentriert. In diesem Aufsatz diskutieren wir einige mögliche Mittel zur Bewertung der relativen Stabilität von Nanostrukturen. Mit fortschreitender Entwicklung auf diesem Gebiet werden hoffentlich mehr Standards entwickelt, die für die besondere Natur der Probleme der Nanosynthese geeignet sind.

2.1. Art und Stärke der Wechselwirkungen

Ein in einer Lösung suspendiertes NP erfährt kohäsive Wechselwirkungen innerhalb des NP sowie Oberflächenwechselwirkungen mit der Umgebung. In Abhängigkeit vom Material umfassen kohäsive Wechselwirkungen die metallische, kovalente oder Ionenbindung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen, H-Brücken usw. Die Oberflächenatome können direkt mit der Umgebung wechselwirken oder über Liganden. Demzufolge umfassen Oberflächenwechselwirkungen NP-Lösungsmittel-, NP-Ligand-, Ligand-Ligand- und Ligand-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Anders als in Computersimulationen ist es in experimentellen Untersuchungen häufig schwierig, diese Wechselwirkungen zu trennen. Im Folgenden betrachten wir die Oberflächenenergie als ein Ganzes, einschließlich der Beiträge von Liganden und Grenzflächendefekten. Bei einer Ansammlung von NP sind auch die NP-NP-Wechselwirkungen (z. B. Ladungs- und Dipol-Wechselwirkungen) von Bedeutung.

In den Nanowissenschaften spielt häufig die hydrophobe Wechselwirkung eine wichtige Rolle.^[9] Betrachtet man zum Beispiel die Aggregation zweier Kohlenstoffnanoröhren (CNT) in Wasser, so ist der Prozess begünstigt, da er die exponierte Oberfläche verringert. Die nicht aggregierten CNT sind nicht stabil, da ihre Unfähigkeit zur H-Bindung zu einer Unterbrechung der hochdynamischen H-Bindungen zwischen den Wassermolekülen führt, was die Mobilität der CNT einschränkt und zu einem strukturierten „Käfig“ um die unpolare Oberfläche führt (ein hauptsächlich entropischer Beitrag, aufgrund der verringerten Freiheit der Wassermoleküle).^[10] Während es im Produktzustand nur Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den CNT gibt, stammt ein Teil der Stabilität des Aggregats aus der Verringerung der ungünstigen CNT-Wasser-Wechselwirkung im Anfangszustand. Im Anbetracht dieses „unsichtbaren“ Beitrags (es besteht keine reale hydrophobe Kraft zwischen den aggregierten CNT) wird zur Bezeichnung der Triebkraft des Gesamtsystems typischerweise der Begriff „hydrophobe Wechselwirkung“ verwendet. Diese Wechselwirkung ist für biologische Systeme wohl bekannt (z. B. bei der Proteinfaltung),^[11] hat im Bereich der Nanowissenschaften jedoch noch keine verbreitete Anerkennung gefunden.

Wie wir in den folgenden Hauptabschnitten sehen werden, lässt sich oftmals die relative Stärke der Wechselwirkungen heranziehen, um die Stabilität der verschiedenen Zustände zu vergleichen. Angesichts der zahlreichen verschiedenen Arten von Wechselwirkungen bei Nanostrukturen ist es wichtig, sowohl die Qualität als auch die Quantität von Wechselwirkungen zu vergleichen. Zum Beispiel verringern die Bildung von Defekten in Nanokristallen oder die Gitterfehlpassung zwischen benachbarten Domänen die Anzahl von Bindungswechselwirkungen darin (Abschnitt 4.1.1). Die Einführung von ionischen Polymeren in hydrophobe Domänen führt zu den weniger günstigen polaren/unpolaren Wechselwirkungen (Abschnitt 6.1). In beiden Beispielen verursacht die Verringerung der Wechselwirkungen hinsichtlich der Qualität und/oder der Quantität instabile Zustände. Andererseits führt eine bessere Packung der Polymerketten in einer Domäne zu einer größeren Anzahl von

kohäsiven Wechselwirkungen pro Mengeneinheit Material (z.B. Van-der-Waals-Wechselwirkungen in Polystyrol), allerdings unter Entropieabnahme. Die gleiche Logik gilt bei einem Vergleich von amorphen und kristallinen Zuständen eines gleichen Materials. Im Allgemeinen ist eine geordnete Packung energetisch begünstigt, und zwar aufgrund des dominierenden Enthalpiebeitrags.

2.2. Oberflächenenergie auf der Nanoskala

In der Nanosynthese leistet die Oberflächenenergie häufig einen maßgeblichen Beitrag, da sich die Materialmengen und deren chemische Zusammensetzung typischerweise während Aggregation, Koaleszenz oder morphologischer Entwicklung nicht verändern. In diesem Zusammenhang besteht bei der Betrachtung von möglichen Zuständen von NP mit verschiedenen Größen und Formen der Hauptunterschied in der Menge der Oberflächenatome/-moleküle, die weniger günstige Wechselwirkungen aufweisen als innere Atome oder Moleküle. Als einfaches Modell zur Erläuterung dieses Punkts dient uns ein Wassertropfen (Abbildung 4).

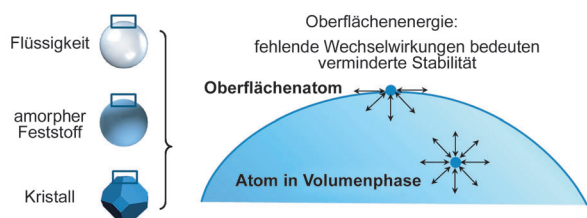


Abbildung 4. Die Oberflächenenergie: Eine Minimierung der Systemenergie erfordert die Minimierung der Anzahl von Oberflächenatomen mit ungünstigen Wechselwirkungen. Dieses Prinzip gilt für alle Nanostrukturen, allerdings sind bei Kristallen auch die Facetten von Bedeutung.

Ein Molekül auf der Oberfläche eines Wassertropfens weist geringe Wechselwirkungen mit der Umgebungsluft, aber starke H-Bindungen mit den benachbarten Molekülen in dem Tropfen auf. Daher erfährt es im Mittel eine Nettokraft senkrecht zur Wasser-Luft-Grenzfläche, nämlich die Oberflächenspannung. Das Gleichgewicht der Oberflächenspannung um den Tropfen herum führt zu einer Kugelform. Aus der Sicht des Chemikers erfahren die Oberflächenmoleküle schwächere Wechselwirkungen als die inneren (und zusätzlich einen Entropiebeitrag, wenn sie eine geringere Mobilität aufweisen). Um die günstigen Wechselwirkungen innerhalb des Tropfens zu maximieren, sollte dieser die Anzahl von Oberflächenmolekülen minimieren, d. h., das O/V-Verhältnis in der Form einer Kugel minimieren (Abbildung 4). Basierend auf dieser Analyse sollten stärkere kohäsive Wechselwirkungen innerhalb eines Materials während der Minimierung seines O/V-Verhältnisses zu einer größeren Triebkraft führen.

Auf die gleiche Weise kann die Kugelform von nanometergroßen Flüssigkeitstropfen basierend auf ihrer Oberflächenenergie erklärt werden. Angesichts des höheren Pro-

zentsatzes von Oberflächenmolekülen auf einer kleineren Domäne sollte die Oberflächenenergie eine noch größere Rolle spielen.^[12] Bei einem festen NP ist eine mechanische Analyse der Oberflächenspannung schwierig, aber es ist denkbar, dass die Maximierung der kohäsiven Wechselwirkungen innerhalb des NP (metallische Bindungen, Ionenbindungen usw.) das System zu einem minimierten O/V-Verhältnis treiben sollte.

Im Anbetracht der geringen Wechselwirkungen auf einer Oberfläche ist die Oberflächenenergie definiert als Energieeinheit, die zur Erzeugung einer neuen Oberfläche erforderlich ist.^[13] Hierbei ist darauf zu achten, dass diese Energie relativ zu der Energie der Volumenphase definiert ist, was ihr einen positiven Wert verleiht (ungünstig). In Experimenten wechselwirkt die Oberfläche häufig mit einem Medium (Gas oder Lösungsmittel) oder einem anderen Feststoff. Daher verringert sich die Oberflächenenergie, wenn starke Oberflächenwechselwirkungen (in Qualität und Quantität) existieren. Im Folgenden verwenden wir den Begriff „Grenzflächenenergie“ anstelle von „Oberflächenenergie“, wenn die Wechselwirkungen der Oberfläche mit deren Umgebung oder der benachbarten Domäne betont werden sollen. Typischerweise sollten die Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und dem Medium (Lösungsmittelmoleküle) schwächer sein als die kohäsiven Wechselwirkungen innerhalb des NP.^[3] Andernfalls würde das System eine Maximierung der Lösungsmittel-NP-Grenzfläche anstreben, was bedeutet, dass sich die NP auflösen würden.

Bei zwei nebeneinander liegenden Domänen einer kondensierten Phase stellt deren Grenzfläche eine wesentliche Komponente der gesamten Grenzflächenenergie dar. Sie hängt grundlegend von der Stärke der Wechselwirkungen an der Grenzfläche ab, genauer gesagt von der Qualität der Bindungswechselwirkungen zwischen den Domänen, der Passung der aufeinandertreffenden Gitter (was sich auf die Anzahl von Bindungswechselwirkungen und/oder Bindungsabständen auswirkt), den Grenzflächendefekten sowie den Entropiebeiträgen. So eine chemische Analyse kann eine alternative Sichtweise auf die Benetzungseigenschaften bieten, die in der Physik umfassend diskutiert werden. Bei einem Flüssigkeitstropfen auf einer festen Oberfläche würde die flüssige Domäne eine Konfiguration mit einer minimierten Gesamtgrenzflächenenergie einnehmen, oder anders ausgedrückt, eine mit maximalen Gesamtbindungswechselwirkungen. Angenommen es gibt nur geringe Bindungswechselwirkungen an der Fest-flüssig-Grenzfläche, dann könnte die Maximierung der kohäsiven Wechselwirkungen eine bessere Option darstellen. Dies hindert den Tropfen an einer Ausbreitung, was wiederum zu einer schlechten Benetzung führt. Eine detaillierte Analyse wird in Abschnitt 4 diskutiert.

Kurz gesagt können wir, auch wenn die Grenzflächenenergien für Nanostrukturen nur schwer zu messen sind, wesentliche Trends durch deren Vergleich auf der Basis der Bindungswechselwirkungen ableiten. Bei vielen Strukturen stellt das O/V-Verhältnis einen bequemen Standard dar, der zugegebenermaßen nicht so präzise ist wie die Grenzflächenenergie. Im Gegensatz zu letzterer kann es jedoch ganz einfach aus den experimentell beobachteten Strukturen berechnet werden.

3. Wachstum von Einzeldomänen-Nanopartikeln

3.1. Ligandeneffekte

In der NP-Synthese spielen Liganden eine ausschlaggebende Rolle. Der Prozess der Ligandenbindung an eine NP-Oberfläche hat eine thermodynamische Triebkraft und trifft auf kinetische Barrieren,^[14] die nicht mit den thermodynamischen und kinetischen Faktoren des Nanokristallwachstums verwechselt werden sollten, die in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Die Affinität eines Liganden für eine NP-Oberfläche hängt nicht nur von der chemischen Bindung am Ankerpunkt ab, sondern auch von den Ligand-Ligand-Packungswchselwirkungen.^[15] Grundsätzlich müssen an einer Stelle dicht nebeneinandersitzende Liganden erst die Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn brechen, was ihre Dissoziation erschwert. Daher sind die Größe und das Maß der Ordnung der Ligandenstelle von Bedeutung, da eine bessere Packung zu effektiveren Liganden-Liganden-Wechselwirkungen führt. Infolgedessen werden die Größe und Form von NP relevant, da die Größe der Ligandenstelle von der Größe der darunter liegenden Facette abhängt.

In einer kolloidalen Lösung adsorbieren Liganden auf und lösen sich dynamisch von der NP-Oberfläche.^[16] In ihrer Gegenwart wird das Wachstum der darunter liegenden Facette abgeschwächt, da die Wachstumsmaterialien sich nicht direkt auf den Liganden abscheiden können (wobei einige wenige Ausnahmen des Einbaus von Defekten in Nanokristalle beachtet werden sollten).^[17] Die Materialabscheidung muss „warten“, bis die Ligandendissoziation die Kristalloberfläche freilegt. Daher bestimmt die Ligandenaffinität das „On“/„Off“-Verhältnis des Liganden,^[18] was wiederum die Geschwindigkeit des Facettenwachstums (die Kinetik) bestimmt.

Da die Ligandenschicht sowohl mit dem Lösungsmittel als auch mit der Kristalloberfläche wechselwirkt, moduliert sie auch die thermodynamische Stabilität der Facetten, was die Endzustände des Nanokristallwachstums beeinflusst.

3.2. Thermodynamische Analyse

Die übliche Erklärung für die Form eines NP ist, dass „diese stabil ist“. Wird diese Form jedoch nicht mit den alternativen Formen verglichen, bietet diese Aussage wenig Informationen, da alles, was sich bildet, energetisch günstiger sein muss als die Ausgangsmaterialien ($\Delta G < 0$). Um die Stabilität von NP zu bewerten, müssen die verschiedenen Endzustände (z. B. Würfel/würfelartig), die Wahl der Facetten sowie die Schärfe/Rundheit der Ecken und Kanten verglichen werden.

Zur Vereinfachung analysieren wir zunächst die Oberflächenenergie eines Nanokristalls mit einem unveränderlichen Volumen (kein Wachstum oder Aggregation). Im Vergleich zu Flüssigkeitstropfen und amorphen NP ist die Minimierung der Oberflächenenergie in Nanokristallen komplexer, da sie verschiedene Arten von Facetten aufweisen. Die Facetten weisen jeweils eine andere Art von Oberflächen-

atomdichte, Ladungen und Liganden auf, was jeweils zu einer anderen Stabilität führt.

Wenn alle Facetten eines Nanokristalls gleichermaßen begünstigt sind, wäre eine Kugelform bevorzugt, da diese das geringste O/V-Verhältnis aufweist (Abbildung 5). Am ande-

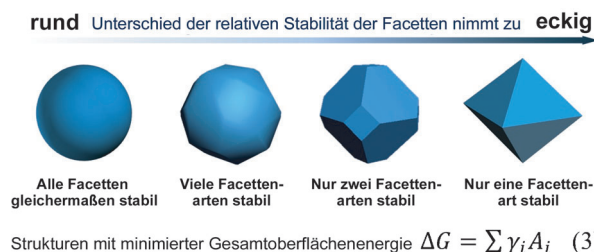


Abbildung 5. Die energieärmste Struktur eines Nanokristalls kann in Abhängigkeit von der relativen Stabilität seiner Facetten variieren.

ren Extrem wird ein Polyeder mit scharfen Ecken und Kanten bevorzugt, wenn nur eine Art von Facetten begünstigt ist, zum Beispiel ein Oktaeder mit (111)-Facetten, Würfel mit (100)-Facetten usw. Die meisten Nanokristalle befinden sich zwischen diesen beiden Extremen und weisen einen Bereich von Oberflächenenergien für die verschiedenen Arten von Facetten auf. Wenn der Stabilitätsunterschied zwischen den Facetten verringert wird, tritt mehr als eine Art von Facette auf, und das resultierende Polyeder sollte allmählich runder erscheinen, mit abgeschnittenen Ecken und Kanten.

Das System strebt nach einer Minimierung der Gesamtoberflächenenergie, das heißt, der Summe der Facettenfläche gewichtet nach deren jeweiliger Oberflächenenergie [Gleichung (3)].

$$\Delta G = \sum \gamma_i A_i \quad (3)$$

Dabei ist γ die Oberflächenenergie einer gegebenen Facette, und A ist deren Fläche (Abbildung 5). So gelangen wir zur klassischen Wulff-Konstruktion (Gibbs-Wulff-Theorem).^[19] In Experimenten wird die Beobachtung von Nanokristallen, die rundere Formen einnehmen, gelegentlich mit dem Entfernen des Liganden oder der Verringerung seiner Konzentration in Verbindung gebracht. Dies verringert die Stabilitätsdifferenz zwischen den Facetten und führt zu weniger scharfen Ecken und Kanten.

Da die Wulff-Konstruktion die Gleichgewichtsform von Nanokristallen betrachtet, handelt es sich um ein thermodynamisches Konzept. Sie sollte folglich nicht auf kinetisch kontrollierte Strukturen angewendet werden. Man darf nicht vergessen, dass die relative Stabilität von Facetten bei Nanokristallen häufig auf der alleinigen Basis der beobachteten Formen interpretiert wird, während die Oberflächenenergien bei makroskopischen Kristallen messbar sind. Führt man dann die Facettenstabilität zur Erklärung der Form der Nanokristalle an, kann dies gelegentlich zu einem Zirkelschluss führen.

Ohne Betrachtung der Ligandenmodifikation lässt sich die relative Stabilität von Facetten basierend auf den Bin-

dungswechselwirkungen innerhalb der Facetten bewerten, die wiederum von der Oberflächenpackungseffizienz abhängen. Im Prinzip ist eine Facette stabiler, wenn ein durchschnittliches Atom darauf mehr und/oder stärkere Bindungen aufweist. Bei fcc-Metallnanokristallen sind die (111)-Facetten zum Beispiel normalerweise die stabilsten, da die Atome darauf die größte Anzahl von Nachbarn aufweisen. Basierend darauf besteht eine allgemeine Übereinstimmung, dass $\gamma_{(111)} < \gamma_{(100)} < \gamma_{(110)} < \text{andere Facetten mit höheren Indizes}$.^[20] Bei Ionenkristallen ist das Ladungsgleichgewicht von großer Bedeutung. Zum Beispiel bevorzugen NaCl-Kristalle die (100)-Facetten gegenüber den (111)-Facetten, da Erstere ladungsneutral sind, während Letztere durch eine Art von Ladung dominiert werden. Im Unterschied zu den idealisierten „sauberen“ Facetten ist bei den meisten kolloidalen Nanokristallen der Oberflächenligand ein wesentlicher, wenn nicht gar der entscheidende Faktor. Tatsächlich ist in der Literatur eine reichhaltige Auswahl von Liganden zum Stabilisieren von spezifischen Facetten von Nanokristallen bekannt.^[21]

Es ist nicht immer einfach festzustellen, ob ein Nanokristall thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert ist. Eine Faustregel ist, dass eine Form mit hohem Aspektverhältnis wahrscheinlich nicht die stabilste darstellt, insbesondere wenn äquivalente Facetten ein nichtäquivalentes Wachstum zeigen. In einkristallinen fcc-Nanokristallen existieren stets mehrere äquivalente Facetten (acht (111)-Facetten, sechs (100)-Facetten usw.). Sind keine zusätzlichen Faktoren vorhanden (Abschnitt 3.4), sollten diese äquivalent bleiben. Bei einigen Nanodrähten („nanowire“, NW) und Nanostäben mit hohem Aspektverhältnis wäre es nicht plausibel, deutlich unterschiedliche Oberflächenenergien zur Erklärung des großen Unterschieds der entsprechenden Facettenfläche zu bemühen (Wulff-Konstruktion). Mit anderen Worten, sollte ein NW wie eine Flüssigkeit fließen, würde es sich in ein annähernd kugelförmiges Polyeder zurückziehen, um sein O/V-Verhältnis zu verringern. Ein facettiertes Korn mit gleicher Fläche der äquivalenten Facetten sollte günstiger sein als ein Draht mit hohem Aspektverhältnis (Abbildung 5).

Andererseits ist die Bestimmung der thermodynamisch begünstigten Form einer Halbflißigkeit (z.B. Polymer-NP, die oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur gebildet werden) oder von amorphen NP einfach. Ohne den Einfluss von Facetten ist das O/V-Verhältnis ein guter Beurteilungsstandard.

3.2.1. Mittel zum Erreichen einer thermodynamischen Kontrolle

Bei chemischen Reaktionen wird das thermodynamisch kontrollierte Produkt erhalten, wenn sich das System im Gleichgewicht befindet. Dagegen existieren verschiedene Szenarien, bei denen ein NP seine energieärmste Form erreichen kann (Abbildung 6): 1) das NP ist eine Flüssigkeit oder hat eine ausreichende strukturelle Fluidität (z.B. Geschmeidigkeit bei metallischen Strukturen), sodass es in die energieärmste Form fließen kann; 2) das Material des NP löst sich kontinuierlich auf und scheidet sich wieder ab, wobei ein Gleichgewicht erreicht wird; 3) die Oberflächenatome wandern rasch, wodurch äußere Facetten ins Gleichgewicht ge-

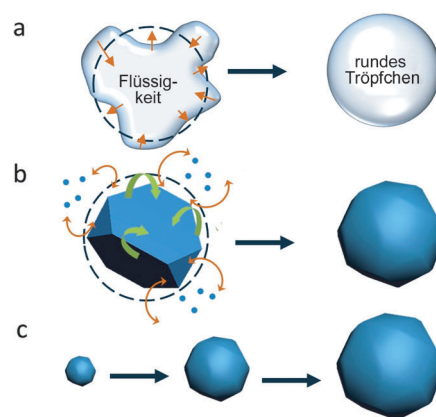


Abbildung 6. Verschiedene Szenarien, um die energieärmsten Strukturen zu erreichen: a) über das Fließen von Flüssigkeit, b) über die Dynamik von Auflösen und Neuabscheiden von Wachstumsmaterial (braune Pfeile) oder die rasche Wanderung der Oberflächenatome (grüne Pfeile) und c) wenn die energieärmste Form in jedem Schritt erreicht wird.

bracht werden;^[22] 4) während des NP-Wachstums ist dessen Form in jedem Schritt die energieärmste Form, sodass die endgültige Form ebenfalls thermodynamisch kontrolliert ist. Hierbei ist zu beachten, dass zwischen diesen Gleichgewichten Unterschiede bestehen. Zum Beispiel werden in Szenario 1 innere Defekte einfach angepasst, nicht jedoch in Szenario 2, 3 und 4 (siehe Abschnitt 3.4). Darüber hinaus führt das Gleichgewicht zwischen Auflösung und erneuter Abscheidung zu einem Austausch zwischen den NP (Ostwald-Reifung), was in einer breiten Größenverteilung resultiert.

Die Formumwandlung von Nanostrukturen umfasst typischerweise einen Materialtransfer über große Entfernungen (einige Dutzend Nanometer oder mehr), wie etwa die Verschmelzung von NW zu NP oder die Umwandlung von Tetraedern in Kugeln. Als solches wäre die strukturelle Umwandlung der Elementarzelle (diffusionslose oder martensitische Umwandlung)^[23] unzureichend, um die Veränderungen über weitere Entfernungen zu bedingen.

Die einzelnen Schritte beim Erreichen der energieärmsten Form können einer kinetischen Analyse unterzogen werden. Das Fehlen von markanten Barrieren in einigen Fällen könnte bedeuten, dass die Triebkräfte kaum merklich und akkumulativ sind. Bei der Formentwicklung eines unregelmäßigen Tropfens zu einer Kugel zum Beispiel (Abbildung 6a) drückt die Grenzflächenspannung den Tropfen allmählich in günstigere Formen. Bei einer Analyse auf molekularem Niveau mit sehr kurzen Zeitintervallen würde der dynamische Prozess zufällig wirken. Die thermodynamische Kontrolle ist jedoch wie eine „unsichtbare Hand“, die die Richtung des Fortschritts vorgibt, wenn der exakte Weg nur schwer vorhersagbar und häufig bedeutungslos ist. Nach einigem Oszillieren würde der Tropfen schließlich eine Kugelform einnehmen. Ebenso kann trotz der dynamischen und chaotischen Schritte bei der atomweisen Bildung von kugelförmigen NP die zugrundeliegende thermodynamische Kontrolle ihre Wirkung auf eine kaum merkliche und konsistente Weise ausüben.

3.2.2. Definition des richtigen Systems

Bei der Diskussion des „energieärmsten Zustands von NP“ ist eine korrekte Definition von immenser Bedeutung. Die Diskussion in Abschnitt 3.2 betrachtet nur ein einzelnes NP und erstreckt sich auch auf die Liganden, da sie zur Facettenstabilität beitragen.

Berücksichtigen wir alle NP in der Lösung, befindet sich die Ansammlung, ungeachtet der Form der NP, offensichtlich nicht im energieärmsten Zustand. Das System wird ein Minimum der Gesamtoberflächenenergie suchen, indem die Partikelzahl reduziert wird. Die Ostwald-Reifung ist ein möglicher Mechanismus zum Materialaustausch zwischen den NP und zur Verringerung der Systemenergie.^[24] In diesem Zusammenhang wäre der thermodynamisch stabile Endzustand ein einziger Riesenpartikel mit minimierter Oberfläche.

Die Diskussion über die Thermodynamik kann verwirrend sein, wenn die Grenzen schlecht definiert sind. Zum Beispiel kann, wenn die NP mit restlichen Reaktanten, Luft oder Wasser aus der Umgebung reagieren, deren chemische Instabilität die Diskussion der Formen weiter verkomplizieren. Prinzipiell hängt die Definition entscheidend davon ab, was das System alles umfasst und welcher Zeitrahmen anzuwenden ist.

In vielen Fällen sind wir an der Form der kolloidalen NP interessiert und nicht an deren chemischen Veränderungen. In der Praxis können die Produkt-NP isoliert werden, bevor sie ausreichend Zeit zur Reifung oder Zersetzung hatten. In diesem Aufsatz betrachten wir bei der Diskussion des energieärmsten Zustands von NP nur die einzelnen NP und vergleichen sie mit ihren anderen potenziellen Formen.

3.3. Kinetische Analyse

Im Gegensatz zur Thermodynamik wird die Kinetik des NP-Wachstums von einer Vielzahl von Faktoren auf verschiedenen Stufen der grundlegenden Prozesse beeinflusst, zum Beispiel dem zufälligen Zusammentreffen von Wachstumsmaterialien, der Bildung von stabilen Keimen sowie der isotropen Diffusion von Wachstumsmaterialien zu den Keimen. Im Folgenden werden die Effekte getrennt diskutiert.

Anders als bei einer grundlegenden chemischen Reaktion sind die zuvor dargestellten Prozesse komplex mit zahlreichen elementaren Schritten, zum Beispiel der fortlaufenden Addition von Atomen während des Kristallwachstums. Das Konzept der Aktivierungsbarriere kann direkt auf ein elementares Atomadditionseignis angewendet werden, jedoch gibt es eine Abweichung bei der Beschreibung der „Aktivierungs“-Barriere für den Gesamtprozess. Wir meinen, dass die kinetischen Argumente qualitativ auf die Analyse eines Gesamtprozesses angewendet werden können, ähnlich wie bei der Analyse des Rollens eines Balls über eine Unebenheit mit einer rauen Oberfläche, vorausgesetzt, dass die Gesamtbarriere deutlich größer ist als die der elementaren Schritte. Wenn das System die Gesamtbarriere überqueren kann, ist es möglich, dass bei den elementaren Schritten nahezu Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden.

Während des Wachstums eines Nanokristalls werden die Atome/Moleküle auf einem Keim abgeschieden. Es ist jedoch auch möglich, dass sie sich in der Lösung wieder auflösen oder auf der Oberfläche wandern. Diese Prozesse ähneln konzeptuell den chemischen Rückreaktionen. Dabei muss unbedingt festgehalten werden, dass die Reversibilität für die Bildung von Facetten entscheidend ist. In einer homogenen Lösung ist die Diffusion von Wachstumsmaterial zum Keimbildungszentrum von isotroper Natur (im Mittel oder bei Akkumulierung). Damit die Facettenstabilität ihren Einfluss ausüben kann, muss das Wachstumsmaterial mehrere Stellen quasi ausprobieren, was eine Wiederablösung zur notwendigen Bedingung macht. Mit anderen Worten, wenn die Abscheidung eine Einbahnstraße ist, wird ein gleichmäßiger Überzug nur zu isotropen Strukturen (Kugeln) führen. Im Experiment führt die anfänglich hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn des Wachstums typischerweise zu einer raschen Abscheidung und einer vernachlässigbaren Wiederablösung. Und tatsächlich waren die vor der Bildung von facettierten NP (wie etwa Würfel oder Oktaeder) abgefangenen Zwischenprodukte häufig kleine Kugeln.^[25] In diesem Zusammenhang ist das anfängliche Stadium der Nanokugelformbildung kinetisch kontrolliert. Im späteren Stadium würden niedrigere Reaktionsgeschwindigkeiten und die Ablösungs-/Abscheidungs-Dynamik beim Aufbau stabiler Facetten helfen.

3.3.1. Keimbildung und Wachstum

Der Wachstumsprozess von NP verläuft unabhängig von der Materialzusammensetzung typischerweise recht ähnlich. Eine chemische Reaktion ergibt freie Atome oder Moleküle, die dann dem Wachstum zugeführt werden. Der grundlegende Prozess, wie diese freien Atome oder Moleküle miteinander verknüpft werden, wurde in der klassischen Theorie von Keimbildung und Wachstum beschrieben (Abbildung 7a).^[18, 21e, 26]

Grundsätzlich existiert bei der Bildung von Keimen in einer homogenen Lösung (der homogenen Keimbildung) eine kinetische Hauptbarriere.^[27] Diese tritt auf, da die Keime extrem klein und nicht völlig solvatisiert und somit weniger stabil sind als sowohl die gut solvatisierten Atome/Ionen als auch die nachfolgend gebildeten größeren NP. Die freie Gibbs-Bildungsenergie eines kugelförmigen Keims kann als Summe der Volumenenergie und der Oberflächenenergie ausgedrückt werden [Gleichung (4)].^[21e, 27, 28]

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (4)$$

Dabei ist G_v die Energie pro Volumeneinheit (negativ), σ die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit des Keims (positiv) und r der Radius. Die Addition an den Keim ist energetisch ungünstig, bis ein kritischer Radius erreicht ist. An diesem Wendepunkt gilt Gleichung (5).

$$r^* = -\frac{2\sigma}{G_v} \quad (5)$$

Demzufolge ist die Keimbildungsbarriere für das Gesamtwachstum (beachten Sie die vielen elementaren Schritte

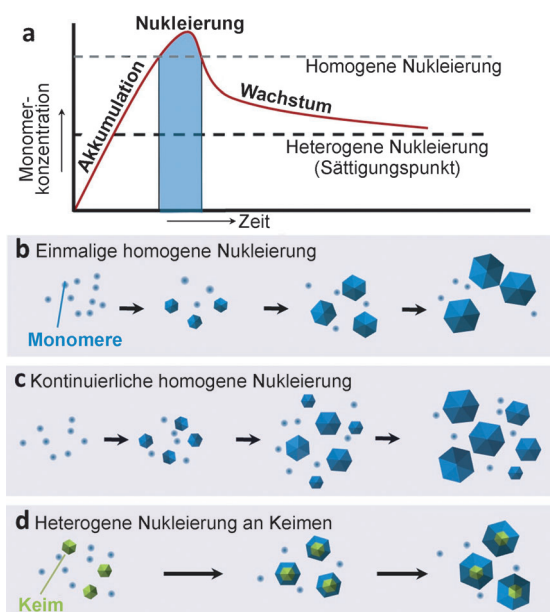


Abbildung 7. a) Auftragung der Monomerkonzentration gegen die Zeit: anfängliche Akkumulation der Monomere, Keimbildungsstadium und nachfolgendes Wachstum der Keime (modifiziert mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [21e, 26a], Copyright 2009 Wiley-VCH, 1950 American Chemical Society); b–d) Kinetische Analyse des Kristallwachstums: b) alle Keime werden ungefähr zur gleichen Zeit erzeugt und wachsen mit der gleichen Geschwindigkeit; c) bei einem Überangebot von Monomeren führt die kontinuierliche Keimbildung zu polydispersen NP; d) heterogene Keimbildung tritt nur an den vorher existierenden Impfkeimen auf.

dabei) die Energiemenge, die zur Bildung eines Keims mit dem kritischen Radius r^* erforderlich ist [Gleichung (6)].

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(G_v)^2} \quad (6)$$

Diese Barriere erzwingt eine Anhäufung von Wachstumsmaterial in der Lösung, was die Lösung übersättigt (das Akkumulationsstadium, Abbildung 7a). Anfänglich sind die durch die zufällige Kollision der Monomerspezies gebildeten Cluster zu klein, um stabil zu sein. Infolgedessen werden sie in der Lösung aufgelöst, was die Monomere regeneriert. Mit zunehmender Übersättigung werden die Kollisionen an einem bestimmten Punkt so heftig, dass viele Cluster über die kritische Größe gelangen können, was stabile Keime ergibt (Keimbildungsstadium) und zu einem Verbrauch von Wachstumsmaterialien führt. Dieses Stadium dauert nur kurz, bis die Übersättigung unter das kritische Niveau gefallen ist, wodurch die Bildung neuer Keime gestoppt ist. Mit den stabilen Keimen ist nun die Abscheidung von Monomeren darauf (die heterogene Keimbildung) energetisch begünstigt, und das Wachstum dauert so lange, wie die Lösung übersättigt ist (das Wachstumsstadium).

In Experimenten hängen die kinetischen Wege des NP-Wachstums sowie die Steuerung der NP-Größenverteilung wesentlich davon ab, wie die Keimbildungsbarriere überquert wird. Im Extremfall werden die chemischen Reaktionen un-mittelbar beendet. Die resultierende Übersättigung der

Wachstumsmaterialien führt zu einer raschen homogenen Keimbildung. Sollte keine kinetische Barriere für die Keimbildung existieren, verlief die Aggregation der Monomerspezies ähnlich der Polymerisation mit schrittweisem Wachstum von organischen Monomeren,^[29] was zu polydispersen Atomclustern führen würde (siehe auch Abschnitt 5.2). Jedoch verursacht die kinetische Barriere eine Wiederauflösung der anfänglichen Cluster, außer denen oberhalb der kritischen Größe, wodurch diese aus der Keimbildung mit homogener Größe hervorgehen. Ein gutes Beispiel ist die Bildung von Edelmetall-NP über die schnelle Reduktion von Metallsalzen unter Verwendung von NaBH_4 .^[30] Die Keimbildung verbraucht einen signifikanten Teil der Monomerspezies, wodurch eine kontinuierliche homogene Keimbildung verhindert wird. Angesichts der großen Anzahl von Keimen und dem verringerten Wachstumsmaterial wäre es schwierig, große NP wachsen zu lassen. Um Letzteres zu erreichen, ist die Verwendung von mehr Ausgangsmaterial in der Regel keine gute Strategie, da dessen höhere Konzentration zu schnelleren Anfangsreaktionen führen würde und demzufolge zu einer höheren Übersättigung. Daher würde das zusätzliche Material zu einer größeren Anzahl von Keimen beitragen und nicht zu einem zusätzlichen Wachstum der einzelnen NP.

Wenn die chemischen Reaktionen nach dem anfänglichen Keimbildungsereignis noch weitergehen, ist es möglich, dass sie ausreichend Wachstumsmaterialien für eine kontinuierliche homogene Keimbildung aufbauen können. So hätten die neuen Keime, die sich später bilden, weniger Zeit zum Wachsen, was zu polydispersen NP führt (Abbildung 7c). Um NP mit gleichmäßigen Größen zu erhalten, sollte die Geschwindigkeit der Produktion von Wachstumsmaterialien unter derjenigen ihres Verbrauchs gehalten werden (heterogene Keimbildung auf den bestehenden Keimen). Dies verhindert die Anhäufung von Material, unterdrückt die homogene Keimbildung und ermöglicht, dass alle Keime sich ungefähr gleichzeitig bilden und mit der gleichen Geschwindigkeit wachsen (Abbildung 7b).

Die Temperatur ist eine praktische Variable zur Steuerung der Wachstumskinetik. Sie beeinflusst hauptsächlich die Reaktionsgeschwindigkeiten, obwohl sie sich auch auf das Sättigungsniveau des Wachstumsmaterials, das Reaktionsgleichgewicht usw. auswirkt. Die „Heißinjektions“-Methode, die zur Synthese von Quantenpunkten verwendet wird, ist dafür ein gutes Beispiel.^[31] Die Injektion eines Reaktanten bei Raumtemperatur verursacht einen beträchtlichen Temperaturabfall (z.B. innerhalb von Sekunden von 300° auf 180°).^[31b] Durch die anfängliche schlagartige Keimbildung und Verlangsamung der Reaktion wird die Übersättigung rasch unter das kritische Niveau gebracht. Das nachfolgende Wachstum wird durch die heterogene Keimbildung auf den anfänglichen Keimen dominiert. Die schlagartige Keimbildung und die Trennung von Keimbildung und Wachstumsprozessen führen zusammen mit „größenverteilungsfokussierenden“ Effekten zu NP mit einer extrem engen Größenverteilung.^[18, 26b, 32]

3.3.2. Impfen

Bei einer gleichen Menge von Ausgangsmaterial ist die Größe der resultierenden NP umgekehrt proportional zur Anzahl von Keimen im System. Es ist jedoch gewöhnlich sehr schwierig, die Anzahl von während der homogenen Keimbildung gebildeten Keimen zu kontrollieren. Um dieses Problem zu lösen, können vorher präparierte NP als Impfkern genutzt werden, so dass die Anzahl von NP in der Lösung vorbestimmt werden kann. Wenn alle Impfkern mit der gleichen Geschwindigkeit wachsen und sich keine neuen Keime bilden, werden die Produkt-NP eine gleichmäßige Größenverteilung aufweisen (Abbildung 7d).

Die Menge von Impfkernen ist ebenfalls von Bedeutung. Wenn die Impfkernkonzentration extrem gering ist, gibt es unweigerlich Bereiche in der Lösung, in denen das produzierte Wachstumsmaterial keinen der Impfkern mittels Diffusion erreichen kann.^[33] Es ist auch möglich, dass eine starke Aggregation von NP die Anzahl von Keimbildungszentren deutlich verringert (in der Form von NP-Clustern), was zu einer ähnlichen Situation führt. Die Folge ist eine lokale Anhäufung von Wachstumsmaterial, was eine homogene Keimbildung verursacht. Die resultierenden Keime werden dann am nachfolgenden Wachstum teilhaben und mit den Impfkernen konkurrieren, was NP mit verschiedenen Größen ergibt. Ob solch eine Anhäufung auftreten kann, hängt von der Impfkernkonzentration, der Geschwindigkeit des Massetransports (Diffusion, Konvektion usw.) sowie der Dynamik von Produktion und Verbrauch des Wachstumsmaterials ab. Demzufolge stellen auch Rühren und die Viskosität der Lösung Faktoren dar.

Mit diesem Hintergrundwissen lässt sich erahnen, warum die Nanopartikelsynthese häufig weniger reproduzierbar ist als chemische Reaktionen. Die homogene Keimbildung reagiert äußerst empfindlich auf die experimentellen Bedingungen, wie Temperatur, Rühren (was die Lösungshomogenität beeinflusst) oder Verunreinigung (was zu einer vorzeitigen Keimbildung oder Aggregation von Keimen führt). Diese Empfindlichkeit könnte die Ursache für die Schwankungen zwischen verschiedenen Chargen von Synthesen sein.

3.3.3. Die kinetische Kontrolle von Nanokristallformen

Die relative Stabilität der Facetten kann moduliert werden, indem facetten spezifische Liganden oder Tenside ausgewählt werden. Häufig wurde postuliert, dass die bevorzugte Bildung von stabilen Facetten eine Folge des raschen Wachstums an den instabilen Facetten ist.^[21e,34] Im Prinzip können Atome, die neu an eine instabile Facette addiert werden, bessere Bindungswechselwirkungen bilden als die, die auf einer stabilen Facette addiert werden. Im ersten Fall ist die Barriere niedriger, und der Prozess ist daher schneller [Gl. (2)]. Flankiert durch die stabilen Facetten, verringert das Auffüllen der instabilen Facetten deren Fläche und eliminiert sie schließlich, was zu Nanokristallen mit nur noch stabilen Facetten führt. Wie in der Literatur vorgeschlagen, passiviert Polyvinylpyrrolidon (PVP) die Ag(100)-Facette, was zu Ag-Nanowürfeln führt;^[25a,35] Citrat-Ionen passivieren die Ag-(111)-Facetten und ergeben Ag-Oktaeder;^[36] Facetten mit

hohem Index wie Au(221)-Facetten können in trisoktaedrischen Nanokristallen unter Verwendung von Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (CTAC) als Ligand erzeugt werden (Abbildung 8).^[37]

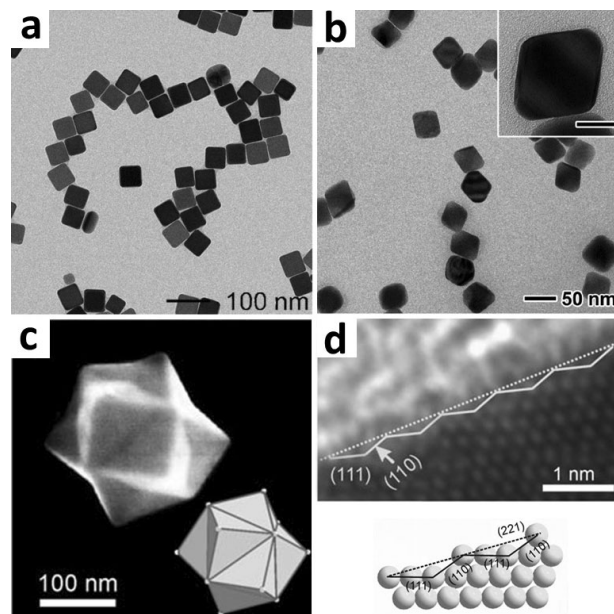


Abbildung 8. TEM-Aufnahmen von a) 50 nm großen Ag-Nanowürfeln, die mit PVP als Ligand synthetisiert wurden; b) Ag-Oktaeder, die mit Natriumcitrat als Ligand erhalten wurden. Der Maßstab im Einschub ist 20 nm. c) REM- und d) HRTEM-Aufnahmen von trisoktaedrischen Nanokristallen und das Modell einer (221)-Facette. Abdruck mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [25a,36a,37], Copyright 2010 Wiley-VCH, 2010 American Chemical Society und 2008 Wiley-VCH.

Bei einer thermodynamischen Argumentation (Abschnitt 3.2) hängt das Auftreten von Facetten von deren relativer Stabilität ab. Dagegen betont die kinetische Argumentation hier die relative Wachstumsgeschwindigkeit.^[38] Diese beiden Trends können zusammenfallen oder auch nicht. Angesichts der komplexen Rolle von Liganden besteht wahrscheinlich keine einfache Abhängigkeit zwischen ihnen. Ein möglicher Test kann über die Ostwald-Reifung erfolgen: Wenn ein System nur kinetisch kontrolliert ist, wird die Inkubation von kugelförmigen NP mit den Liganden nicht die gewünschten Facetten ergeben.

3.3.4. Induzierung von Anisotropie bei Nanokristallen

In der Literatur sind viele Nanokristalle hochgradig anisotrop und weisen die Form eines Stabs, Drahts oder Plättchens auf.^[21e,34,39] Wie in Abschnitt 3.2 diskutiert, sind solche Strukturen wahrscheinlich thermodynamisch ungünstig. Der Schlüssel zum Verständnis des kinetischen Prozesses ist, den Anisotropiefaktor zu identifizieren, der für das ungleiche Wachstum der äquivalenten Facetten verantwortlich ist.

Während die meisten Gitter intrinsisch symmetrisch sind und mehrere äquivalente Facetten aufweisen, kann das Vorhandensein von Defekten diese Symmetrie durchbrechen. Das bevorzugte Wachstum an der Defektstelle (und das un-

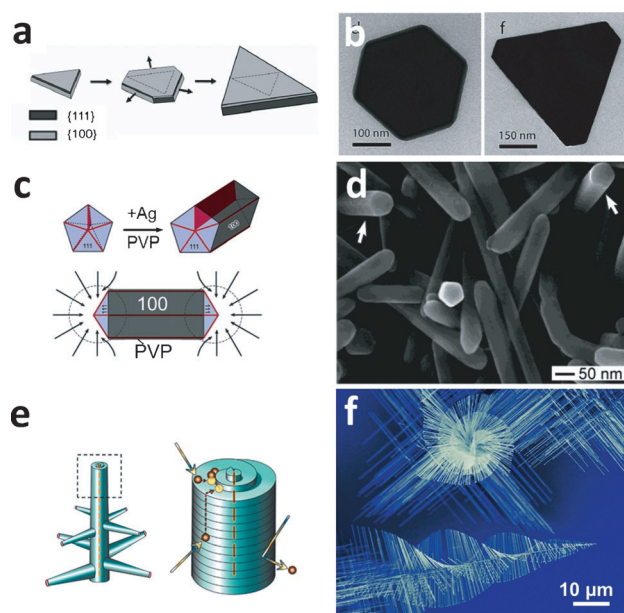


Abbildung 9. Defektinduziertes anisotropes Wachstum. a,b) Schema und TEM-Aufnahmen von Ag-Nanoplättchen, bei denen das Wachstum durch die Stapelfehler zwischen den (100)-Ebenen begünstigt wird. c,d) Wachstum von Ag-NW als Folge des 5-fachen Zwillingsdefekts und der begünstigten (100)-Facetten. e,f) Das Wachstum von ZnO-„Weihnachtsbäumen“, das durch Schraubenversetzungsdefekte getrieben wird. Abdruck mit freundlicher Genehmigung aus Lit. [41c, 42, 44a], Copyright 2012 Wiley-VCH, 2005 American Chemical Society und 2008 AAAS.

günstige Wachstum) induziert so während des Kristallwachstums Anisotropie (Abbildung 9). Genauer gesagt wäre das Wachstum bei einem Stapelfehler zwischen den Netzebenen ((111),^[40] (100)^[41] usw.) entlang der Fehlerbene an den Kanten günstiger als die Abscheidung senkrecht zur Ebene, was zu plattenähnlichen Nanokristallen führt (Abbildung 9a,b). Wenn ein Keim andererseits einen fünffachen Zwillingsdefekt aufweist, kann er zu einem NW wachsen, da das Wachstum in Längsrichtung bevorzugt ist (Abbildung 9c,d).^[42] Im Prinzip führt die Unfähigkeit der Raumfüllung durch die verzwilligten Domänen^[43] zu Bindungsstreckung und Defekten (d.h., zu induzierter Spannung), die das laterale Wachstum der NW behindern. Darüber hinaus würde das Vorhandensein einer Schraubenversetzung auf einer Facette eine Materialabscheidung darauf deutlich begünstigen, was deren Wachstum gegenüber scheinbar äquivalenten Facetten um ein Vielfaches beschleunigt. So führt das unidirektionale Wachstum zu hochgradig anisotropen NW oder Nanoröhren (Abbildung 9e,f).^[44]

Die facettenpezifische Bindung von Oberflächenliganden kann ebenfalls ein anisotropes Wachstum von Nanokristallen induzieren.^[21c] Es wurde vorgeschlagen, dass die durch die selektive Passivierung von Facetten ausgeübte Wirkung, z.B. die Bindung von Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) auf der Au(100)-Oberfläche, zur Bildung von Nanostäben führt.^[45] Ebenso wurde vorgeschlagen, dass die bevorzugte Adsorption von CO auf den Pd(111)-Facetten die Pd-Abscheidung auf den Bereich zwischen den beiden stabilisierten Ebenen beschränkt, was zu dünnen Nanoblät-

chen führt.^[46] Andererseits sollen amphiphile Liganden zylindrische Mizellen bilden,^[47] die ein Templat für die Bildung von stab- oder drahtähnlichen Nanokristallen sein können (siehe auch Abschnitt 4.3).^[39c, 48] Die zylindrischen Mizellen brechen die Symmetrie der äquivalenten Facetten und führen so zu anisotropem Wachstum. In der Literatur werden als solche Liganden CTAB,^[49] Oleylamin,^[50] Ölsäure^[51] usw. genannt.

Was die Diskussion bis hierher angeht, stellen Defekte und Liganden erst dann Anisotropiefaktoren dar, wenn sie existent werden. Das heißt, die existierenden Defekte und Ligandenorganisation sind bereits anisotrop, bevor sie das anisotrope Kristallwachstum begünstigen. Um eine Ansammlung einheitlicher NP zu erhalten, müssen solche Faktoren durchweg bei jedem einzelnen NP vorhanden sein. Daher ist die Erklärung des ungleichen Wachstums von äquivalenten Facetten für viele Systeme lückenhaft, das heißt, es bleibt die Frage, wie genau die spezifische Art von Defekten oder spezifischer Ligandenpassivierung gleichbleibend in/auf den anfänglich symmetrischen Keimen erzeugt wird. Eine mögliche Erklärung ist, dass Nanokristalle ohne diesen anisotropen Faktor aus dem Feld geschlagen werden und sich entweder wieder auflösen können oder als verunreinigende Nanokristalle in der Probe verbleiben.

Bei einem Gas-flüssig-fest(VLS)- oder Lösung-flüssig-fest(SLS)-Wachstum^[39a, 52] wird das Wachstumsmaterial in den geschmolzenen Impfkernen gelöst, und die Keimbildung tritt spezifisch an der Impfkern-Nanokristall-Grenzfläche auf. Der geschmolzene Impfkern begrenzt die Querschnittsbreite des entstehenden Nanokristalls, was ihn zu einem Anisotropiefaktor macht. Er begünstigt so das unidirektionale Wachstum der Nanokristalle zu NW im Gegensatz zu Platten oder Kugeln. Erst kürzlich berichtete unsere Gruppe über ein System mit ähnlichem Wachstumsverhalten, aber fundamental unterschiedlichen Mechanismen. Sehr dünne Au-NW wachsen bei Raumtemperatur in einer wässrigen Lösung direkt ausgehend von Au-Impfkernen, die auf einem Substrat verankert sind.^[53] Die Impfkernkeime sind jedoch keineswegs geschmolzen, und die Größe der entstehenden NW ist unabhängig von der Größe der Impfkernkeime. Der starke Ligand in dem System verhindert eine Au-Abscheidung auf dem Impfkern außer an der Impfkern-Substrat-Grenzfläche. So bricht das selektive Wachstum auf dieser Grenzfläche die Symmetrie der Nanokristalle, was zu einem unidirektionalen Wachstum von NW führt. Die Größe der NW hängt davon ab, wie schnell die neue NW-Domäne entsteht und wie schnell die Liganden seine Oberfläche passivieren.

3.4. Komplexe T-K-Probleme

In den bisher diskutierten Fällen können die mechanistischen Vorschläge eindeutig entweder thermodynamisch oder kinetisch kontrollierten Szenarien zugeordnet werden. Wie in den folgenden Beispielen gezeigt, existiert manchmal jedoch eine gemischte Kontrolle durch Thermodynamik und Kinetik. Daher können sich die Argumente verflechten. Um den Gesamtprozess aufzuklären, bedarf es dann einer sorgfältigen und fallspezifischen Analyse.

Bei Nanokristallen mit thermodynamisch kontrollierten Facetten sollte deren Bildung von den Wachstumswegen unabhängig sein. Dies ähnelt dem Fließen von Wasser auf einem geneigten Boden. Die lokalen Unebenheiten können leicht den Weg des Flusses verändern, aber unter dem Einfluss der „unsichtbaren Hand“ der Thermodynamik sammelt sich das Wasser stets im niedrigsten Becken (dem globalen Minimum). Werden jedoch mehrere Phänomene zusammen betrachtet (z.B. Defekte und Facetten im folgenden Beispiel), wird die Energielandschaft komplexer, und es ist dem System möglich, in lokale Minima zu gelangen (z.B. in Vertiefungen im Boden).

Im frühen Stadium des Nanokristallwachstums können in den Keimen Zwillingsdefekte auftreten.^[54] Im theoretischen Rahmen von Keimbildung und Wachstum (Abbildung 7a)^[21e,26a] existiert normalerweise kein Weg für die Keime, sich vollständig wieder aufzulösen, sobald sie über eine kritische Größe hinaus gewachsen sind (außer bei umfassender Ostwald-Reifung). Daher werden innere Defekte immer bleiben. Selbst wenn die äußeren Facetten der Nanokristalle durch Auflösung und Neuabscheidung ein Gleichgewicht erreichen, ist die Gesamtform permanent durch die inneren Zwillingsdefekte verändert.^[55] Mit anderen Worten, der spezifische Weg führt das System zu einem lokalen Minimum. Zur Analyse solcher verzwilligten Nanokristalle kann eine modifizierte Wulff-Konstruktion angewendet werden.^[56]

Ein gegensätzliches Beispiel ist das selektive Wachstum von einkristallinen Ag-NP mithilfe von oxidativem Ätzen (Abbildung 10).^[57] In Gegenwart von Cl^- und O_2 erfolgt das Ätzen eher an den Keimen mit Zwillingsdefekten als an solchen mit einer Einzeldomäne. Letztere entwickeln sich schließlich zu einkristallinen NP. In gewisser Weise macht das oxidative Ätzen das System reversibler, was den einzelnen NP hilft, sich dem globalen Minimum anzunähern. Hier übt die

Thermodynamik ihren Effekt im kritischen Stadium der Keimbildung aus. Im späteren Wachstumsstadium würde das Fehlen des Weges, auch wenn das Fehlen von Zwillingsdefekten nach wie vor günstig ist, bedeuten, dass die Thermodynamik keine weitere Kontrolle über die Defekte hat.

Bei Nanokristallen mit fünffachen Zwillingsdefekten (Dekaeder oder pentagonale NW) ist das Vorhandensein von Defekten für die Gitterenergie ungünstig, andererseits führen die Defekte zu einer maximalen Bildung der (111)-Facetten, was für die Oberflächenenergie günstig ist.^[1a,58] Es ist denkbar, dass die Oberflächenenergie bei sehr kleinen NP dominiert, und zwar aufgrund des hohen Prozentsatzes an Oberflächenatomen. Bei großen Nanokristallen wird die defekt-induzierte Spannung unerträglich, sodass die Gitterenergie dominiert.^[7b] Allerdings ist die Verwendung einer thermodynamischen Argumentation zur Analyse von großen Nanokristallen unangebracht, da es selbst bei einer günstigen Thermodynamik zu spät ist, Defekte zu induzieren oder zu entfernen. Die thermodynamische Kontrolle, sofern vorhanden, muss in einem Stadium auftreten, wenn die Nanokristalle noch verschiedene Formen „ausprobieren“, oder genauer gesagt, wenn einige der Keime wieder aufgelöst werden können, bevor sie die kritische Größe erreicht haben (Abbildung 10a), oder wenn kleine Nanokristalle ihre innere Struktur noch irgendwie durch „Fließen“ verändern können (Abschnitt 3.2.1).

Es ist zu beachten, dass die statischen Zustände (z.B. die Form von Nanokristallen) üblicherweise für eine Unterscheidung, ob die Thermodynamik oder die Kinetik dominiert, nicht ausreichen. Zum Beispiel können sich kugelförmige NP entweder aufgrund der isotropen Diffusionskinetik (Abschnitt 3.3) bilden oder weil ihre Facetten gleichermaßen stabil sind (Abschnitt 3.2 Abbildung 5). Facettierte Körner können sich entweder aufgrund der stabilen Facetten (Abschnitt 3.2) oder aufgrund des raschen Wachstums an instabilen Facetten bilden (Abschnitt 3.3.3). Oftmals sind Untersuchungen von abgefangenen Zwischenprodukten und In-situ-Untersuchungen anderer Observablen erforderlich, damit der Prozess genau ermittelt werden kann.^[59]

4. Wachstum von hybriden Nanostrukturen

In den vergangenen Jahrzehnten standen im Wesentlichen Nanostrukturen mit nur einer Komponente im Mittelpunkt der Forschung. Erst seit kurzem hat sich der Forschungsschwerpunkt allmählich zu Mehrkomponenten- oder hybriden Nanostrukturen verlagert, d.h. Strukturen mit mindestens zwei Domänen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.^[60] Bei solchen Nanostrukturen muss die zusätzliche Grenzfläche zwischen den Domänen berücksichtigt werden.

4.1. Thermodynamische Analyse

Die Konformationen von Doppeldomänenpartikeln können als „Benetzung“ eines Materials durch ein anderes analysiert werden. Bei der thermodynamischen Analyse ist nur der Endzustand von Bedeutung, während die Art der

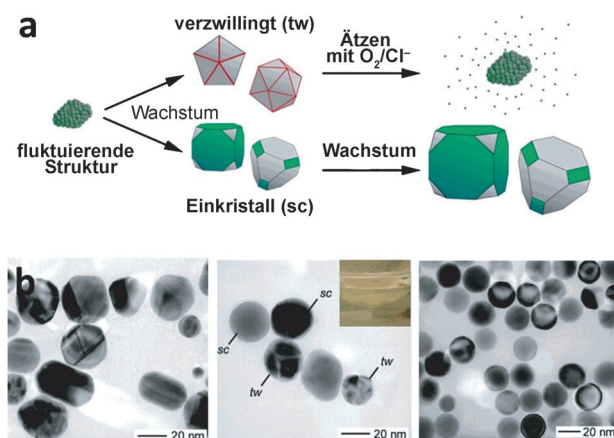


Abbildung 10. Die Wirkungen von oxidativem Ätzen. a) Schema des Wachstumsprozesses, wenn die verzwilligten NP selektiv durch oxidatives Ätzen gelöst werden. b) TEM-Aufnahmen von Ag-NP, die nach 10 min (links), 2 h (Mitte) und 44.1 h (rechts) erhalten wurden. Einschub: Photo der Reaktionsmischung nach 2 h; sie ist annähernd farblos, da die meisten Ag-NP aufgelöst sind. Abdruck aus Lit. [57], mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2004, American Chemical Society.

Domänenbildung (durch Fluss oder Wachstum) weniger wichtig ist.

Der einfachste Fall ist ein verschmolzener Zustand zweier nicht mischbarer Flüssigkeitstropfen (1 und 3, Abbildung 11).

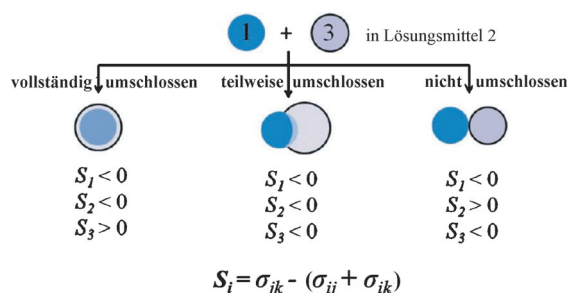


Abbildung 11. Gleichgewichtskonfigurationen zweier nicht mischbarer Flüssigkeitstropfen (1 und 3) in einem dritten nicht mischbaren Lösungsmittel (2). Abdruck aus Lit. [61] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2013 American Chemical Society.

Die Grenzflächenenergien solcher Tropfen in einem dritten, nicht mischbaren Lösungsmittel (2) wurden bereits früher untersucht.^[61] Im Prinzip gibt es drei Grenzflächen (mit den Flächen A_{12} , A_{23} und A_{13}), die unterschiedliche Grenzflächenenergien aufweisen (σ_{12} , σ_{23} und σ_{13}). Das Zwei-Komponenten-System strebt nach einer Minimierung der Gesamtgrenzflächenenergie ($A_{12}\sigma_{12} + A_{23}\sigma_{23} + A_{13}\sigma_{13}$). Die Situation gleicht einem Tauziehen dreier Parteien, wobei die Konkurrenz zwischen den drei Termen zwar komplex, das Prinzip jedoch einfach ist. Ob ein Tropfen den anderen einschließen kann, lässt sich auf der Grundlage der Spreitungskoeffizienten vorhersagen [Abbildung 11 und Gleichung (7)].

$$S_i = \sigma_{jk} - (\sigma_{ij} + \sigma_{ik}) \quad (7)$$

Wenn der Tropfen 1 das Lösungsmittel 2 „hasst“ (nur geringfügig damit wechselwirkt), aber der Tropfen 3 sowohl 1 als auch 2 „mag“, dann wird 3 1 umschließen. „Hasst“ der Tropfen 1 andererseits 3, werden sie separate Domänen bilden und ihre eigenen inneren Wechselwirkungen maximieren (in Form von kugelförmigen Domänen). Dazwischen liegende Fälle führen zu einer partiellen Verkapselung.

Diese Analyse kann auf Nanostrukturen erweitert werden, da sie auf geometrischen Überlegungen basiert. Eine Voraussetzung ist, dass die Grenzflächen gleichartige Eigenschaften haben sollten (Ligandendichte, Ladungen usw.), sodass die Grenzflächenenergie proportional zur Grenzfläche ist. Anders als bei makroskopischen Tropfen können die Grenzflächenenergien von Nanostrukturen nicht ohne weiteres gemessen werden. Allerdings lassen sich deren Trends häufig basierend auf den Bindungswechselwirkungen an der Grenzfläche ableiten, wie in den Abschnitten 4.1.1 und 4.1.2 diskutiert wird.

Zwei nebeneinander liegende Flüssigkeitstropfen können in eine Gleichgewichtskonfiguration fließen, in der die Gesamtgrenzflächenenergie minimiert ist. Lässt man eine Polymerdomäne auf der Oberfläche eines festen NP wachsen, kann der Kern-NP nicht verschiedene Formen einnehmen.

Wenn das Polymer fließen kann,^[62] darf man davon ausgehen, dass diese spezielle Domäne die energieärmste Konfiguration in Bezug auf die feste Domäne eingenommen hat. Dagegen können auch Zwei-Komponenten-NP, bei denen beide Domänen fest sind, die Konfiguration mit niedrigster Energie erreichen. Sie werden normalerweise durch ein Wachstum einer zusätzlichen Domäne auf einem bereits existierenden festen Partikel in Lösung gebildet (z. B. Wachstum von Siliciumdioxid auf Au-NP). Wie in Abschnitt 3.2.1 und Abbildung 6 diskutiert, kann die neue Domäne sich der Konfiguration mit geringster Energie annähern, wenn ein Auflösungs-Neuabscheidungs-Gleichgewicht und/oder Oberflächendiffusion des Wachstumsmaterials besteht oder wenn in jedem Schritt während des Wachstums der neuen Domäne die Gleichgewichtstrukturen erhalten werden.

4.1.1. Kern-Schale-NP

Die Verkapselung von NP in anorganischen oder polymeren Schalen ist eine beliebte Methode, um NP in einer kolloidalen Lösung zu stabilisieren. Der Hauptaspekt ist die Etablierung starker Bindungswechselwirkungen zwischen Kern und Schale, sodass die Grenzflächenenergie deutlich verringert werden kann (Abschnitt 2.2).

Sind beide Domänen von der gleichen Art (Metall-Metall, Oxid-Oxid usw.), gibt es häufig starke Bindungswechselwirkungen zwischen diesen, was zu einer geringen Grenzflächenenergie führt. Normalerweise ist es jedoch schwierig, den Trend der Grenzflächenenergie vorherzusagen. Haben zwei Nanokristalldomänen eine epitaxiale Verbindung, kann der Trend problemlos basierend auf deren Gitterfehlpassung vorhergesagt werden. Im Prinzip führt eine größere Fehlpassung zu einer größeren Spannung und manchmal zu mehr Defekten, was die Qualität und Quantität der Grenzflächenwechselwirkungen verringert und zu einer höheren Grenzflächenenergie führt. Die Abhängigkeit von der Art des Wachstums auf der Gitterfehlpassung wurde umfassend untersucht und in Übersichten zusammengestellt.^[63] Eine Verkapselung kann einfach erreicht werden, wenn die Schale nur eine geringe Gitterfehlpassung mit dem Kern aufweist, zum Beispiel bei Pd@Au,^[64] Pd@Pt^[63b] und CdSe@CdS-Kern-Schale-Nanokristallen.^[65]

Bei einander unähnlichen Materialien sind häufig Oberflächenmodifizierungen erforderlich, um die Grenzflächenwechselwirkungen zu verbessern. Zum Beispiel kann Siliciumdioxid nicht so ohne weiteres eine effektive Bindung mit Au eingehen und zieht eine homogene Keimbildung vor, was reine Siliciumdioxid-NP ergibt. Dieses Problem kann durch die Einführung von Liganden gelöst werden, die an beide Materialien binden können, zum Beispiel solche, die eine SH-Gruppe zur Bindung an Au und -COOH- oder -Si(OH)₃-Gruppen zur Wechselwirkung mit Siliciumdioxid enthalten.^[66] Ebenso gehen hydrophobe Polymere gewöhnlich keine starken Wechselwirkungen mit NP ein. Mit der richtigen Ligandenwahl kann die Verkapselung jedoch ohne weiteres erreicht werden.^[61a] So ein Ligand muss eine Gruppe aufweisen, die starke Bindungen mit dem Kern-NP (-SH oder -NH₂ für Au,^[67] -COOH für Fe₂O₃^[68] usw.) bilden kann, sowie einen hydrophoben Schwanz zur Wechselwirkung mit dem

Polymer (über hydrophobe Wechselwirkungen, Abschnitt 2.1).^[69]

Ein besonderer Fall einer doppelten Modifizierung hat sich ebenfalls als wirksam erwiesen, und zwar wurden NP zunächst mit einer Schicht aus hydrophoben Liganden und dann mit einer Schicht aus amphiphilem PVP umgeben. Diese Behandlungen machen die Oberfläche verschiedener Typen von NP für das Wachstum von polarem ZnO zugänglich.^[33] Durch die starken Wechselwirkungen zwischen den NP-Ligand-, Ligand-PVP- und PVP-ZnO-Schichten wird die scheinbare NP-ZnO-Grenzflächenenergie bei Betrachtung als Ganzes deutlich verringert.

Es ist zu beachten, dass sich die Diskussion hier auf die Kern-Schale-Grenzfläche konzentriert. Die äußeren Facetten oder der Umriss der Schale wird durch die Thermodynamik und Kinetik des Schalenwachstums gesteuert, wie in Abschnitt 3 diskutiert wurde.

4.1.2. Janus-NP

Zwischen den Extremen einer vollständigen Benetzung (vollständige Verkapselung) und einer vollständigen Nichtbenetzung werden häufig (zweiseitige) Janus-NP mit zwei nebeneinander liegenden Domänen erhalten.^[70] Normalerweise ist es schwierig, aus deren Form abzuleiten, ob sie thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert sind (Abschnitt 4.2). Eine Analyse für komplexe Fälle wird in Abschnitt 4.4 vorgestellt.

In einem Beispiel aus unserem Labor berichteten wir über die kontinuierliche Einstellung der Ag-Domäne auf kugelförmigen Au-Kernen, was zu einer Serie von Hybridstrukturen führte, die als Konfigurationen nahe am Gleichgewicht beschrieben wurden (Abbildung 12).^[71] Die Grenzflächenenergie zwischen zwei beliebigen Nanokristallen (z. B. Au und Ag) wird üblicherweise nicht als durchstimmbare betrachtet, da die Art der Wechselwirkung und die Gitterfehlpassung nicht modifiziert werden können. In unserem System waren jedoch Liganden zwischen den Au-Ag-Schichten eingebettet und deren Menge kann durchgestimmt werden. Eine große

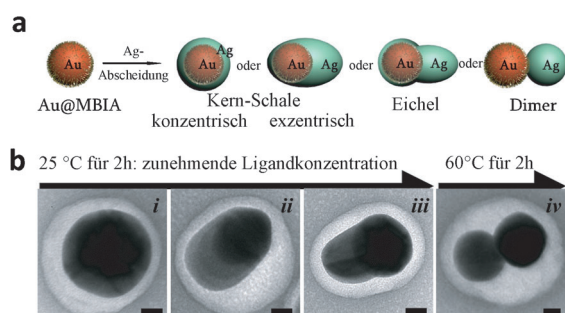


Abbildung 12. a) Einbettung des Liganden 2-Mercaptobenzimidazol (MBIA) während des Wachstums der Ag-Domäne auf Au-NP, wobei die Au-Ag-Grenzflächenenergie von der Menge des eingebetteten Liganden abhängt. b) TEM-Aufnahmen der verschiedenen Arten von Au-Ag-Hybrid-NP: (i) konzentrische, (ii) exzentrische, (iii) Eichel- und (iv) Heterodimerstruktur. Die Polymerverkapselung wird verwendet, um die NP nach deren Bildung zu schützen. Der Maßstab ist jeweils 20 nm, Abdruck aus Lit. [71] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2012 American Chemical Society.

Anzahl von ligandeninduzierten Defekten führt zu schwächeren Wechselwirkungen und so zu einer höheren Grenzflächenenergie. Gleichförmige Hybrid-NP mit Kern-Schale-, exzentrischen oder Janus-Strukturen wurden mit hoher Reinheit erhalten.

Es fällt uns schwer, für diese Konfigurationen eindeutige kinetische Wege (Abbildung 13) mit einem klaren zugrundeliegenden Trend vorzuschlagen.

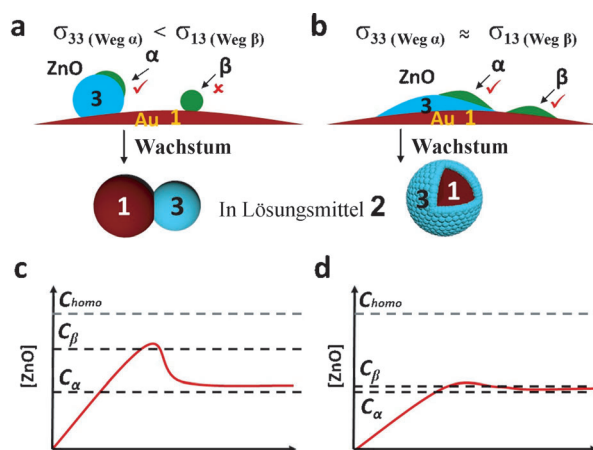


Abbildung 13. Die Wirkung der Grenzflächenenergie auf die Keimbildung und das Wachstum von ZnO auf Au-NP. a,b) Schema der konkurrierenden Keimbildungswege bei entweder höherer (a) oder geringerer Au-ZnO-Grenzflächenenergie (b) ist. c,d) Auftragsungen der ZnO-Löslichkeit gegen die Zeit, was das unterschiedliche Wachstumsverhalten betont, wenn die Au-ZnO-Grenzflächenenergie entweder höher (a) oder geringer (b) ist. Abdruck aus Lit. [33] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2013 American Chemical Society.

Im Unterschied dazu kann die kontinuierliche Veränderung des „Benetzens“ der Ag-Domäne auf den Au-NP einfach mit dem thermodynamisch kontrollierten Szenario erklärt werden. Es ist möglich, dass die Gleichgewichtsstrukturen in jedem Schritt während des Wachstums der neuen Domäne erhalten werden. Im Prinzip trat das Wachstum der Ag-Domäne auf eine solche Weise auf, dass die Au-Ag-Grenzfläche durch die „unsichtbare Hand“ der Thermodynamik optimiert wurde. Allerdings sind weitere Experimente unerlässlich, um eine eindeutigere Unterscheidung des T-K-Problems zu treffen.

4.2. Kinetische Analyse

In einem thermodynamisch kontrollierten Szenario ist die Konfiguration der hybriden Nanostrukturen (Kern-Schale, exzentrisch oder Janus) unabhängig von den Wachstumswegen. Dennoch ist es nach wie vor wichtig, zu verstehen, wie die kinetisch kontrollierten Szenarien vermieden werden (über kinetische Analyse), das heißt, was die Vorgehensweise ist, die dem Wachstumsmaterial eine Erprobung der verschiedenen Formen erlaubt. Bei kinetisch kontrollierten Systemen ist es entscheidend, den Schlüsselprozess sowie die Art der Aktivierungsbarriere zu kennen.

Hier konzentrieren wir uns auf die Wahl der Hybridkonfiguration, nicht auf die allgemeine Kontrolle des Wachstumsprozesses. Letztere kann zum Beispiel das Ausmaß der homogenen Keimbildung und die Materialmenge in der Schale bestimmen, was Vorbedingungen zur Wahl der strukturellen Konfiguration sind.

Die Fluidität von Polymerdomänen oder -schalen lässt sich einfach anpassen, um Wege zu entwerfen. Die Glasübergangstemperatur (T_g) eines Polymers hängt von seiner chemischen Zusammensetzung und dem Polymerisationsgrad, der Vernetzung und dem Quellen ab. Um ein Polymer flüssigkeitsähnlich zu machen, kann zum Beispiel die Temperatur über T_g erhöht werden, oder T_g wird mittels Quellen deutlich verringert. Eine gleichförmige Polymerschale kann erzeugt werden, wenn es durch ein gutes Lösungsmittel stark aufgequollen wird, zum Beispiel *N,N*-Dimethylformamid (DMF) für Polystyrol-*block*-poly(acrylsäure) (PS-*b*-PAA).^[61a] Eine rasche Zugabe von Wasser kann dann das DMF extrahieren, was eine Entquellung der PS-Domänen verursacht. Infolgedessen wurde PS glasig mit einer geringen Fluidität, wodurch die Kern-Schale-Nanostrukturen in kinetisch stabilen Zuständen gefangen wurden.^[72] Ebenso kann hierfür auch eine chemische Vernetzung verwendet werden.^[67b, 73]

Bei typischen Kern-Schale-NP werden die Schalen nicht schlagartig gebildet, sondern fortlaufend über Lösungsabscheidung aufgebaut. Daher besteht eine grundlegende Ähnlichkeit zwischen verschiedenen Systemen darin, wie die freien Atome/Moleküle sich miteinander und mit den Kernen (d.h. den Impfkernen) verbinden. Im Unterschied zu Abschnitt 3.3.1 haben die Keime hier eine andere chemische Zusammensetzung als das Wachstumsmaterial. Daher muss das Wachstum durch ein modifiziertes Keimbildungs- und Wachstumsmodell wie folgt beschrieben werden.

Nehmen wir zum Beispiel das Wachstum der ZnO-Domäne auf den ligandenmodifizierten Au-NP (Abbildung 13),^[33] so ist dieses nur dann möglich, wenn die Grenzflächenenergien geeignet sind. Das heißt, die Thermodynamik muss es erlauben. Genauer gesagt muss die heterogene Keimbildung von ZnO auf der Au-Oberfläche (Weg β) günstiger sein als die homogene Keimbildung. Andernfalls überwiegt der letztgenannte Prozess. Andererseits ist der Weg β stets weniger günstig als die heterogene ZnO-Keimbildung auf der ZnO-Oberfläche (Weg α), da es im Prinzip keinerlei Grenzflächenenergie zwischen zwei Domänen eines gleichen Materials gibt. Aus der kinetischen Perspektive stellen diese Anforderungen die „Aktivierungs“-Barrieren für die Bildung einer neu hinzugefügten Domäne dar, wobei die relative Höhe der Barriere von der Grenzflächenenergie zwischen der neuen Domäne und der darunterliegenden Oberfläche abhängt. Abbildung 13c zeigt das grundlegende Konzept, dass nämlich die Übersättigung des Wachstumsmaterials während des Wachstums ein bestimmtes Niveau erreichen muss, bevor diese Wege erlaubt sind.

Ausgehend von diesen Überlegungen würde die Anhäufung von ZnO in Lösung ein solches Niveau erreichen, dass ZnO zuerst eine kleine Domäne auf den Au-NP bilden würde. Sobald dies geschieht, würde die nachfolgende ZnO-Abscheidung auf der bestehenden ZnO-Domäne stärker begünstigt auftreten als auf einer frischen Stelle auf dem glei-

chen Au-NP. Dies führt typischerweise zu einer einzelnen ZnO-Domäne pro individuellem Au-NP. Wenn die ZnO-Au-Grenzflächenenergie jedoch unter Verwendung von geeigneten Liganden/Tensiden deutlich verringert werden kann, würde sich die Schwelle für Weg β aber an die für Weg α annähern (Abbildung 13b). Wird dieser Unterschied klein genug, würden zufällige Konzentrationsschwankungen oder der lokale Aufbau von ZnO ausreichen, um neue Keimbildungsstellen auf der Au-Oberfläche zu ergeben, was zu mehreren Keimbildungsstellen und schließlich zu einer verschmelzenden Schale führen würde.^[74]

In diesem Modell ist die Abscheidungsgeschwindigkeit als Schlüsselfaktor denkbar. In einem Extremfall, wenn die Geschwindigkeit so langsam ist, dass die Wahl zwischen Weg α und β stets echt ist, würde in jedem Schritt die günstigste Konfiguration erreicht, und die Thermodynamik würde überwiegen. Im anderen Extremfall, wenn die Abscheidung so schnell ist, dass die Wege α und β gleich wahrscheinlich sind, könnte eine metastabile Kern-Schale-Struktur erhalten werden, selbst wenn die Grenzflächenenergie ungünstig ist. Eine immense Übersättigung könnte beide Wege öffnen und/oder den Wiederauflösungsprozess vernachlässigbar machen, sollte jedoch auch zu einer intensiven homogenen Keimbildung führen.

Die Wachstumsbedingungen können so entworfen werden, dass rationale Wege erreicht werden. Zum Beispiel können kleine Au-NP auf der Oberfläche von Siliciumdioxid^[75] (oder NaYF₄^[76])-NP dekoriert werden. Diese können als Impfkern genutzt werden, und die Au-Abscheidung würde zu einer rauen, aber vollständigen Metallschale führen (Abbildung 14a). Ohne diese anfänglichen Keime wird ein vollkommen anderes Ergebnis erhalten (kaum eine heterogene Keimbildung), da eine neu gebildete Au-Domäne eine hohe Siliciumdioxid-Au-Grenzflächenenergie aufweisen würde. Das Vorhandensein von Keimen erlaubt zahlreiche Keimbildungsstellen auf jedem Siliciumdioxid-NP, was schließlich zu einer fusionierten Schale führt, die thermodynamisch ungünstig ist. Angenommen, dass die Au-Schale fließen kann, würde diese sich zu einer einzelnen Domäne zusammenziehen, um die Au-Siliciumdioxid-Grenzfläche zu verringern.

Durch Modulieren der Geschwindigkeit der chemischen Reaktion zum Erzeugen der Wachstumsmaterialien demonstrierte die Gruppe um Xia die vielseitigen Steuerungsmöglichkeiten bei der Synthese von Dimetall-NP.^[77] Wie in Abbildung 14b gezeigt, wuchs Ag selektiv auf 1 bis 6 Seiten von Pd-Würfeln, wobei mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit eine zunehmende Anzahl von Seiten beschichtet wurde. Es wurde vorgeschlagen, dass die schnellere Reaktion dazu führte, dass immer mehr Seiten zu „aktiven Wachstumsstellen“ wurden (vergleiche Abschnitt 4.1.2), wobei die anfänglich beschichtete Ag-Lage die nachfolgende Abscheidung begünstigte, während die restlichen Seiten aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Pd und Ag inaktiv blieben.^[77c]

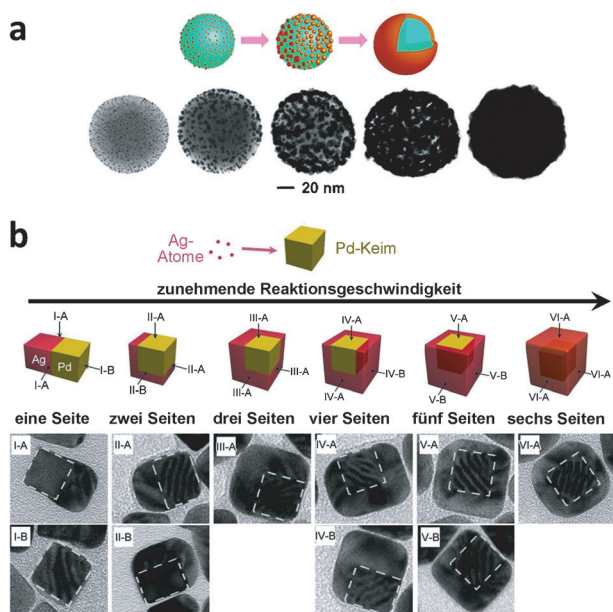


Abbildung 14. a) Schema und repräsentative TEM-Aufnahmen, die die Bildung von verschmolzenen Au-Nanoschalen auf SiO₂-NP darstellen, wenn diese zunächst mit Impfkeimen dekoriert werden. b) Schema und repräsentative TEM-Aufnahmen (Ansichten aus verschiedenen Richtungen), die das kinetisch kontrollierte Überwachsen von Ag auf Pd-Würfeln darstellen. Abdruck und Modifizierung aus Lit. [75e,f,77c] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2007 American Chemical Society, 2004 Adenine Press und 2012 American Chemical Society.

4.3. Templatgestütztes Wachstum

Im Wesentlichen kann das templatgestützte Wachstum von Nanokristallen als das Wachstum der kristallinen Domäne auf der Oberfläche des Templats betrachtet werden, was dies zu einem Zwei-Komponenten-System macht.^[78] Sollte die Grenzflächenenergie zwischen Templat und Nanokristall hoch sein, wäre die Bildung der Grenzfläche sowohl kinetisch als auch thermodynamisch ungünstig, was zur homogenen Keimbildung freier Nanokristalle in der Lösung unbeeinflusst durch das Templat führen würde. Daher muss in allen bekannten Fällen von templatgestütztem Wachstum die Grenzflächenenergie gering genug sein, um eine winkeltreue Beschichtung oder zumindest zahlreiche Keimbildungsstellen zu ergeben, die schließlich zu einer verschmolzenen Domäne führen können. Wie in Abschnitt 4.1 und Abbildung 11 diskutiert, existieren drei Grenzflächen (Templat-Lösungsmittel, Templat-Nanokristall und Nanokristall-Lösungsmittel). Daher hängt die Form der Nanokristalle nicht nur von der Form des Templats ab, sondern auch von den Grenzflächenenergien.

Für viele anisotrope Nanokristalle, insbesondere für Nanostäbe und NW, wurde immer wieder ein templatgestütztes Wachstum vorgeschlagen.^[39c,78b,79] Unglücklicherweise sind die Prozesse im Detail schwer zu charakterisieren, und es gibt noch einen ganzen Katalog offener Fragen. Zuerst spielt die Templat-Nanokristall-Grenzfläche eine Schlüsselrolle, sie ist jedoch meist kaum verstanden, zum Beispiel was die genauen Wechselwirkungen zwischen den CTAB-Kopfgruppen und der Au-Oberfläche angeht.^[80] Wenn man dies besser

versteht, wird man hoffentlich in der Lage sein, die Grenzfläche genau abzustimmen, die Bandbreite von Templaten auszuweiten und die Synthesesteuerung zu verbessern. Zweitens stellt die Diffusion der Wachstumsmaterialien beim Wachstum von Nanokristallen in Templaten (z. B. zylindrischen Mizellen) ein Hauptproblem dar (Abbildung 15b).^[78b]

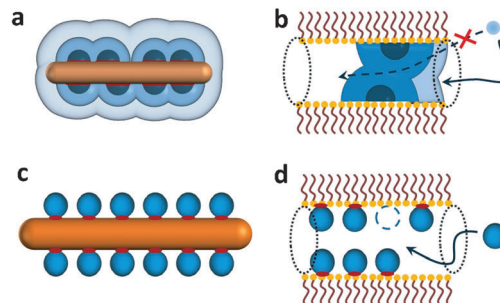


Abbildung 15. a, b) Templatgestütztes Wachstum von Nanokristallen und c, d) templatgestützte Organisation von NP. Die Templat-NP-Grenzflächen sind in Rot hervorgehoben. Die Diffusion von Wachstumsmaterialien oder NP ist kein limitierender Faktor für (a) und (c); aber die zufällige Keimbildung oder Adsorption von NP innerhalb eines Templats kann leicht Probleme verursachen.

Wenn die Keimbildung nahe der Öffnung der Mizelle erfolgt, blockiert die neu erzeugte Nanokristalldomäne die Versorgung mit Wachstumsmaterial. Schließlich ist das komplexe Zusammenspiel zwischen Templat und sich entwickelndem Nanokristall noch nicht vollständig verstanden. Zum Beispiel kann die Organisation von CTAB-Mizellen gleichzeitig als Folge des Wachstums der Au-Nanostäbe auftreten. Zudem kann die dynamische Bewegung der CTAB-Moleküle in den zylindrischen Mizellen eine Porosität in der Mizellenwand und dadurch die Diffusion der Wachstumsmaterialien durch sie hindurch erlauben.

Wir haben festgestellt, dass das kolloidale Wachstum sehr dünner NW,^[39a,50] das vielen Vorschlägen zufolge eine Folge von Wachstum in Templaten sein soll, sich deutlich von dem Wachstum der meisten anderen Nanokristalle unterscheidet. Die Bandbreite der anwendbaren Template ist äußerst eng. Die Weite der dünnen NW ist ungewöhnlich monodispers und selten einstellbar.^[50,81] Was stoppt deren seitliches Wachstum, wenn eine bestimmte Weite erreicht ist? Das Züchten von langen NW aus kurzen NW wurde noch nicht gezeigt. Es wurde auch nicht gezeigt, dass NW aus einer Kristalloberfläche wachsen. Ein besseres Verständnis des Wachstums in Templaten könnte dabei helfen, diese Rätsel zu lösen und das Synthesedesign zu verbessern.

4.4. Komplexe T-K-Probleme

Bei mehreren Komponenten und mehreren Prozessen in einem System lässt sich leicht vorstellen, dass dessen Energielandschaft deutlich komplexer ist als die von Einkomponentensystemen. Beim Abscheiden von Schalenmaterialien auf Kern-NP müssen zum Beispiel die Koordination und

Dissoziation von Liganden auf den Kernen, die Keimbildung und das Wachstum der Schalenmaterialien, die Kern-Schale-Konfiguration sowie die Ligandenkoordination auf den Schalen berücksichtigt werden. Angesichts der verschiedenen Prozesse und deren möglicher Wechselspiele sind gemischte T-K-Argumentationen in solchen Systemen relativ verbreitet.

Ein gutes Beispiel ist das Wachstum von winkeltreuen Siliciumdioxid-Schalen auf Au-Nanostäben.^[82] Wenn die Schalen sehr dünn sind, ähnelt die Gesamtform derjenigen der anfänglichen Au-Nanostäbe. Werden die Schalen jedoch dicker, nähert sich die Siliciumdioxid-Kontur allmählich der Kugelform an, was auf den abnehmenden strukturellen Einfluss des Kerns hindeutet (Abbildung 16a–c). Wir können das

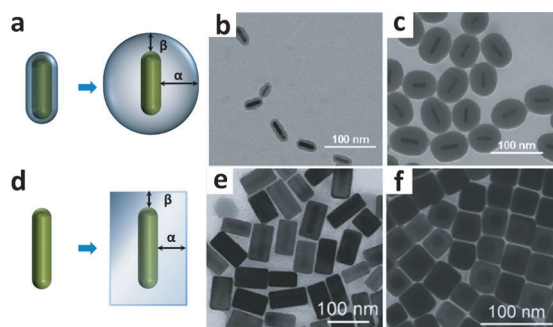


Abbildung 16. Schematische Darstellungen und TEM-Aufnahmen der Bildung von amorphen (a–c) und facettierten Schalen (d–f) auf anisotropen Impfkernen. Das Wachstum kann anhand des Ausmaßes des Wachstums (a) in verschiedenen Richtungen beurteilt werden, wenn die Schale amorph ist oder (d) auf äquivalenten Facetten, wenn der Impfkern facettiert ist. b, c) TEM-Aufnahmen der SiO₂-beschichteten Au-Nanostäbe mit dünnen bzw. dicken SiO₂-Schalen. e, f) Seitliche und senkrechte Ansicht der Ag-beschichteten Au-Nanostäbe, wobei die Ag-Schalen facettiert sind. Abdruck aus Lit. [82, 85] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2011 American Chemical Society, 2012 Royal Society of Chemistry.

T-K-Problem analysieren, indem wir das querverlaufende Wachstum (Siliciumdioxiddicke von α) mit dem Längswachstum (Siliciumdioxiddicke von β) vergleichen. In einem Extremfall ist $\alpha = \beta$, und die gleichförmigen Siliciumdioxid-schalen würden auf eine unterschiedslose Abscheidung hindeuten (wahrscheinlich, weil die Abscheidung irreversibel ist). Obwohl die Gesamtform runder erscheint, liegt das allein daran, dass die gleichmäßige Zunahme von Länge und Breite zu einem verringerten Aspektverhältnis führt. Außerdem ist bei der Einschätzung zu berücksichtigen, dass die seitliche Oberfläche parallel zur Seitenoberfläche der Au-Nanostäbe bleiben sollte (wie in geraden Zylindern) und nicht gekrümmt ist wie die von Ellipsoiden. Solch ein Wachstum kann dann als kinetisch kontrolliert bezeichnet werden. Im anderen Extremfall ist die Siliciumdioxid-Kontur exakt kugelförmig ($\alpha > \beta$) und dann ist das Wachstum offensichtlich thermodynamisch kontrolliert (Abschnitt 3.2). Zwischen diesen beiden Extremen liegende Fälle sind wahrscheinlich, da die Zunahme der Schalendicke allmählich verläuft und die reversible Auflösung während der Siliciumdioxid-Abscheidung üblicherweise nicht besonders umfangreich ist.

Diese Analysemethode kann auf andere Kern-Schale-Systeme angewendet werden. Idealerweise sollte die Schale amorph sein oder ohne selektive Facetten, zum Beispiel die Beschichtung von Polymerschalen auf Ag-Nanowürfeln^[83] und Au-Nanostäben^[84] sowie das epitaxiale Wachstum von Pd auf Pt-Nanowürfeln (Kontrollexperimente ohne Impfkern ergaben unspezifische NP).^[63b] In einem anderen Fall erfordert die Bildung von würfelförmigen Ag-Schalen auf hoch anisotropen Au-Nanostäben^[85] ungleiches Wachstum der Ag(100)-Facetten, was auf einen thermodynamischen Einfluss hindeutet (Abbildung 16d–f).

Die Bezeichnung von festen Schalen als thermodynamisch kontrollierte Konfiguration mag schwer zu verstehen sein. Während die Wirkungen der „unsichtbaren Hand“ der Thermodynamik erkennbar sind, sind die exakten Wege noch immer nicht vollständig verstanden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die reversiblen Abscheidungs- und Auflösungsprozesse sowie der kaum merkbare Unterschied der Geschwindigkeiten dabei helfen könnten, die Gesamtform hin zu einer Form mit der geringsten Oberflächenenergie zu dirigieren, selbst wenn jede Monomerspezies die Gesamtform nicht „kennt“. In dieser Hinsicht ähneln die Fälle der Kontrolle der Kugelform in Abschnitt 3.2.1 sowie der Kontrolle der Konfiguration der hybriden Ag-Au-NP in Abschnitt 4.1.2 (Abbildung 12).

In den Analysen in Abschnitt 4 werden die Oberflächeneigenschaften der Kerne als gleichartig betrachtet, insbesondere die der Ligandenschicht. Wenn mehrere Liganden existieren, die getrennte Stellen auf dem Kern bilden, wird die Situation noch weitaus komplexer. Die Konkurrenz zwischen hydrophoben und hydrophilen Liganden wurde genutzt, um die Beschichtung von PS-*b*-PAA auf Au-NP anzupassen, wobei das Polymer nur auf Flächen haftet, die mit den hydrophoben Liganden bedeckt sind.^[86] Das Verhältnis von Polymerbedeckung pro NP kann eingestellt werden, indem das Verhältnis der beiden Liganden angepasst wird. Die Abfolge der Ligandeneinführung hat dabei einen Einfluss auf die endgültige Polymer-Au-Konfiguration, was auf die Schlüsselrolle der Ligandenkinetik hindeutet. Die Einzelheiten der Ligandenkinetik müssen aufgrund der Grenzen der Charakterisierungsmethoden jedoch noch bestimmt werden.

5. Aggregation von Nanopartikeln

Wir definieren hier „Aggregation“ als die direkte Berührung von NP oder deren Oberflächenliganden, während wir „Koaleszenz“ als das Verschmelzen von NP-Domänen definieren, wobei es zu beträchtlichen kohäsiven Wechselwirkungen (ähnlich solchen innerhalb der NP) an der Verbindungsstelle kommt. Im ersten Fall interessiert uns meist, warum die NP miteinander in Kontakt bleiben wollen (die thermodynamische Triebkraft), und wie die NP einander in einer kolloidalen Lösung finden (die kinetischen Wege). Bei der Koaleszenz interessieren uns wiederum der energetische Nutzen des Verschmelzens sowie die Wege des Materialtransfers.^[87]

5.1. Thermodynamische Analyse

Die Aggregation von NP ist eine Vorbedingung für deren Koaleszenz. Im Folgenden wird Koaleszenz als separates Phänomen in unserer Analyse ausgeschlossen. Wenn die beiden Prozesse zusammen betrachtet werden, wäre der stabilste Zustand einer Ansammlung kolloidaler NP eine einzelne koaleszierte Kugel, was nur äußerst selten vorkommt. Wird die koaleszierte Kugel als Endzustand betrachtet, können alle NP in jeglicher Lösung als instabil definiert werden. Außerdem ist unbedingt zu beachten, dass die Koaleszenz ein nachgelagerter Prozess ist und eine partielle Koaleszenz daher einen Kollisionsprozess irreversibel machen, jedoch keine Kontrolle über die NP ausüben kann, bis diese nicht miteinander in Kontakt getreten sind.

Mit einigen wenigen Ausnahmen unter besonderen Bedingungen^[87b,88] ist die Koaleszenz von Nanostrukturen nicht besonders weit verbreitet.^[89] Gewöhnlich verhindern Oberflächenliganden einen direkten Kontakt und eine Bindung zwischen zwei benachbarten NP. Ohne Koaleszenz macht die Kontaktfläche zwischen den kugelförmigen NP nur einen sehr kleinen Prozentsatz der gesamten NP aus. Also wäre die Triebkraft hinsichtlich einer Verringerung der NP-Lösungsmittel-Grenzflächenenergie sehr viel kleiner als die einer vollständigen Koaleszenz.

Die Aggregation von NP kann gewissermaßen mit der Aggregation von Atomen oder Ionen zur Bildung von Feststoffen verglichen werden.^[89a,c,90] Bei der Bildung von NaCl-Kristallen in einer Lösung sollte zum Beispiel die Stabilisierungsenergie sowohl der Ausgangs- als auch der Endzustände betrachtet werden. Das heißt, bei der Steuerung des Auflösungs-/Kristallisationsprozesses konkurrieren die Entropie (die Freiheit der Ionen im Gegensatz zu deren Ausordnung in einem Kristallgitter) und die Solvatationsenergie (die günstigen Wechselwirkungen mit den Lösungsmittelmolekülen) der freien Ionen mit der Gitterenergie des NaCl-Kristalls.

Ebenso wäre die Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den NP im aggregierten Zustand allein unzureichend. Bei einem freien NP in einer wässrigen Lösung ist zum Beispiel eine günstigere (negative) Solvatationsenergie zu erwarten, wenn das NP mehr Oberflächenladungen, mehr H-Brücken bildende Gruppen usw. aufweist. Daher sind es die Energieunterschiede zwischen der freien kolloidalen Form und dem aggregierten Zustand, welche die Triebkraft bestimmen.^[28] Um eine NP-Aggregation zu verhindern, können Liganden mit starken Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel und/oder solche mit schwächeren Wechselwirkungen miteinander gewählt werden (wenn sich diese zwischen zwei gegenüberliegenden NP befinden). Grob gesagt sollten die NP-NP-Wechselwirkungen stärker als die Lösungsmittel-NP-Wechselwirkungen sein, damit Aggregation auftritt.

Wenn mehr als zwei NP aggregieren, muss die Stabilität der verschiedenen potenziellen Formen verglichen werden, wie etwa der freien kolloidalen Form, der linearen Ketten, dem losen Netzwerk aus kugelförmigen Clustern und der dicht gepackten kugelförmigen Cluster (Abbildung 17). Die Anzahl von Verbindungsstellen pro NP nimmt in der angegebenen Reihenfolge zu. Die Wechselwirkungen an diesen Verbindungsstellen zwischen benachbarten NP können mit

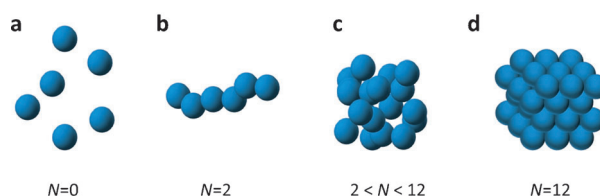


Abbildung 17. Mögliche Zustände der NP-Aggregation: a) nichtaggregierter Zustand; b) Kettenaggregat; c) loses, kugeliges Aggregat und d) Superkristall. Die mittlere Anzahl von Verbindungsstellen pro NP, N , erhöht sich in dieser Reihenfolge.

einer chemischen „Bindung“ verglichen werden, deren Energie in großem Maße von der Ligandenschicht abhängt. Wenn die Bildung einer Verbindungsstelle günstig ist (das heißt, dass die NP aggregieren möchten), wäre in der Regel die Bildung von mehreren Verbindungsstellen günstiger. Um die Anzahl der Verbindungsstellen zu maximieren, wäre der stabilste Zustand ein annähernd kugelförmiger Cluster, bestehend aus dichtgepackten NP (Abschnitt 5.4). So kann die Analyse der Form von NP-Aggregaten analog zu den Methoden in Abschnitt 3.2 erfolgen. Mit anderen Worten sollten alle anderen existierenden Formen nur metastabil sein. Diese Argumente basieren auf der Annahme, dass die Ladungs- oder Dipol-Wechselwirkung zwischen den NP nicht den dominierenden Term darstellt. Ansonsten wäre die Situation weit komplexer (Abschnitt 5.5).

5.2. Kinetische Analyse

Auch wenn eine Triebkraft zur Aggregation vorhanden ist, bedeutet das noch nicht, dass die NP auch tatsächlich aggregieren. Die NP müssen einander durch zufällige Kollisionen finden, dann die Barriere überwinden (z.B. eine Ladungsabstoßung) und schließlich effektive „Bindungs“-Wechselwirkungen eingehen. Die Größenverteilung der resultierenden Cluster hängt entscheidend davon ab, wie die NP einander durch zufällige Kollisionen finden. Dieser Prozess kann mit Polymerisationstypen von organischen Monomeren verglichen werden (Abbildung 18a), insbesondere dem Typ des schrittweisen Wachstums und des Kettenwachstums.^[91] Grundsätzlich zeigen im ersten Fall alle Monomere und Oligomere eine ähnliche Tendenz (Wahrscheinlichkeit einer wirksamen Kollision) zur Aggregation, während im letzteren Fall einige wenige Spezies (z.B. Radikale oder Initiatoren) eine weitreichende Polymerisation durchlaufen können, aber signifikante Mengen von Monomer intakt bleiben. Andererseits kann die Aggregation entsprechend der Form der Aggregate als kugelige oder Kettenaggregation kategorisiert werden. Also existieren vier Kategorien, wie in Abbildung 18 dargestellt.

Auf den ersten Blick sollte die Aggregation zweier Monomer-NP sich nicht von der von zwei NP-Clustern unterscheiden. Daher sollte der Gesamtprozess ähnlich der Polymerisation von organischen Monomeren über schrittweises Wachstum verlaufen^[92] (siehe Abschnitt 5.4 für ein Gegenbeispiel). Die Ähnlichkeit rührt auch aus der Tatsache her, dass jeder Cluster (Oligomer) fortlaufend über die Zwei-

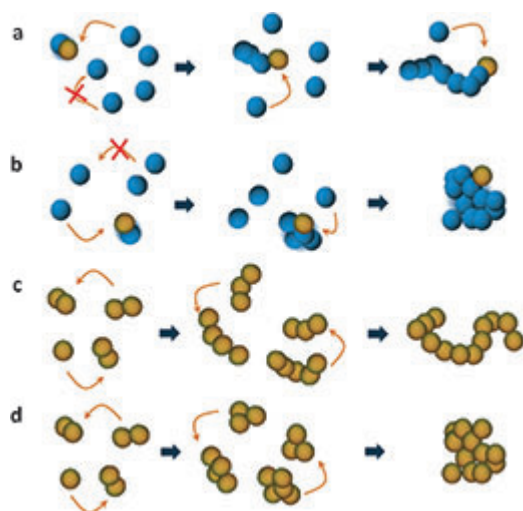


Abbildung 18. Aggregationskategorien. Die Form der Aggregate kann entweder kettenähnlich (a,c) oder kugelig (b,d) sein und der Aggregationsprozess kann entweder dem Kettenwachstumstyp folgen (a,b), bei dem nur einige wenige Spezies „aktiv“ sind (gelb markiert), oder dem stufenweisen Wachstumstyp (c,d), bei dem verschiedene große Aggregate gleich aktiv sind.

Komponenten-Kollision von Monomeren und kleineren Clustern gebildet werden muss, da eine Drei-Komponenten-Kollision statistisch unwahrscheinlich wäre. Beginnt eine Ansammlung von NP zu aggregieren, werden die Monomere rasch verbraucht, was zunächst Dimere und dann Trimere entstehen lässt,^[92b] die weiter miteinander aggregieren, um größere Cluster zu ergeben. Im letzteren Stadium wird der Prozess durch die Aggregation von großen Clustern beherrscht. Solch ein kinetischer Weg führt typischerweise zu Clustern mit breiter Größenverteilung. Der genaue Prozess wurde sehr schön für die Ende-an-Ende-Aggregation von Au-Nanostäben gezeigt,^[92a] die selektiv an beiden Enden mit Polystyrol (PS) funktionalisiert waren.

Betrachtet man jedoch die Ladungsabstoßung zwischen NP, wäre die Aggregation von Monomeren (die wirksamen Kollisionen) signifikant wahrscheinlicher als die von großen Clustern. Die potenzielle Energie der abstoßenden Wechselwirkung zwischen zwei geladenen kugelförmigen Partikeln, V_{elec} , kann mit Gleichung (8) ausgedrückt werden, wobei

$$V_{\text{elec}} = 4\pi\epsilon\psi_1\psi_2 \frac{a_1a_2}{a_1+a_2} \ln(1 + e^{h_m/L_e}) \quad (8)$$

$L_e = \kappa^{-1}$ die Debye-Abschirmungslänge ist, die aus der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Mediums, der Boltzmann-Konstante k , der Temperatur T , der Elementarladung e und der Ionenstärke I des Elektrolyten berechnet wird [Gleichung (9)]. a_i sind die jeweiligen Partikelradien, h_m ist der

$$L_e = \kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon k T}{2 e I} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Trennungsabstand zwischen den kollidierenden Partikeln, und ϕ_i sind die jeweiligen Oberflächenpotentiale der Partikel. Angenommen, die Oberflächenladungsdichte ist gleich (eine

Folge der Oberflächenligandendichte), dann ist die Ladungsabstoßung mit zunehmender Größe der NP oder Clustern stärker.^[93]

Bei der Verwendung von Au-Nanostäben mit einer PS-Beschichtung^[92a,94] an beiden Enden im oben diskutierten Fall ist es vorstellbar, dass die recht großen PS-Domänen (etwa 4 nm) den Einfluss der Ladungsabstoßung an den Enden verringern. Dagegen ist bei ligandenfunktionalisierten Au-NP wahrscheinlich die Ladungsabstoßung der Grund für die Abweichungen von der schrittweisen Wachstumskinetik.^[92b]

Unsere Gruppe hat die Wirkungen der Ladungsabstoßung mithilfe von „Kreuzkupplungen“ verschiedener NP untersucht. Dabei wurde ein Überschuss an citratstabilisierten Au-NP (B-NP) mit thiolmodifizierten Au-NP (A-NP) umgesetzt (Abbildung 19).^[95] Angesichts der starken Au-S-Bindungen zwischen den NP wäre zu erwarten, dass die überschüssigen B-NP eine dicht gepackte Schale um die A-NP bilden. Dies wurde jedoch nicht beobachtet. Stattdessen war das Ergebnis der Aggregation (AB-, AB₂-, AB₃- oder AB₄-Cluster) von der Salzkonzentration abhängig, die eine wichtige Rolle bei der Abschirmung der Ladungsabstoßung zwischen den B-NP spielt [Gleichungen (8) und (9)]. So zeigten wir, dass die Ladungsabstoßung der dominierende Faktor der kinetischen Barriere des Aggregationsprozesses ist (Abbildung 11). Demzufolge bestimmte die langreichweitige Ladungsabstoßung die Struktur des Produkts (AB_n) bereits bevor die NP überhaupt miteinander in Kontakt kamen. Sobald sie diesen Kontakt machten, dominierten die kurzreichweitigen Bindungswechselwirkungen (Au-S-Bindung, Van-der-Waals-Wechselwirkungen usw.) und verhinderten so deren Trennung. Obwohl die Produkte mit zunehmender Koordinationszahl energetisch günstiger sein sollten (AB₄ >

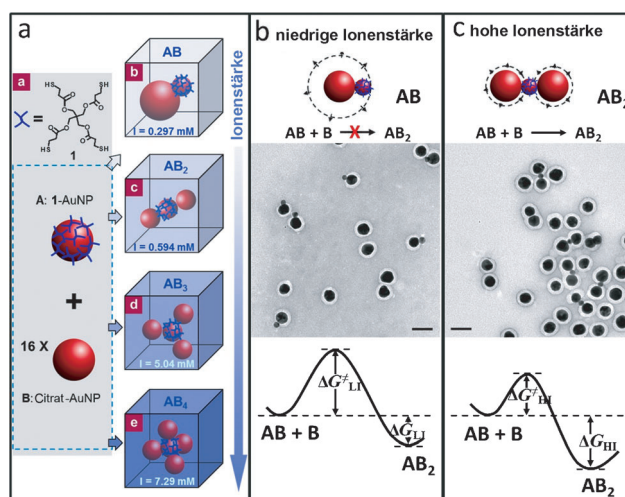


Abbildung 19. a) Synthese von AB-, AB₂-, AB₃- und AB₄-Nanoclustern durch Einstellung der Ladungsabstoßung zwischen den B-NP. Die Typ-A-Au-NP sind vollständig mit Thiolgruppen bedeckt und für deren Kupplung werden 16 Äquivalente der Typ-B-Au-NP verwendet. b) Bei geringer Ionenstärke limitiert die starke Abstoßung zwischen den B-NP die Zahl auf nur ein B-NP pro A-NP. c) Bei höherer Ionenstärke wird AB₂ erlaubt, aber AB₃ bleibt ungünstig. Die Polymerverkapselung wird verwendet, um die Produktcluster nach deren Bildung zu schützen. Alle Maßstäbe sind 50 nm. Abdruck aus Lit. [95] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2010 Nature Publishing Group.

$AB_3 > AB_2 > AB$), hinderte die kinetische Barriere des Systems die Produkte daran, alternative Formen einzunehmen. Mit anderen Worten, die Prozesse waren kinetisch kontrolliert.

Eine vollkommen andere Art der Aggregation wurde beobachtet, wenn eine besondere Art von Monomeren verwendet wurde, nämlich Au@PSPAA-Kern-Schale-NP, bei denen die Au-NP vollständig in den PS-*b*-PAA-Schalen verkapselt sind. Bei einer sauren Behandlung wurden lange Ketten der Au-NP erhalten. Die überraschende Beobachtung war, dass nach einer beträchtlichen Aggregation einiger Monomere zu langen Ketten noch immer eine signifikante Menge der Monomere vorhanden war. Dieses Ergebnis unterscheidet sich drastisch von den typischen Produkten der schrittweisen Wachstumskinetik, ähnelt jedoch denen der Kettenwachstumspolymerisation. Von reinen kugelförmigen PS-*b*-PAA-Mizellen (ohne eingebettete Au-NP) ist bekannt, dass sie sich unter sauren Bedingungen in zylindrische Mizellen umwandeln.^[96] Also spielte das Polymerverhalten bei der Aggregation die beherrschende Rolle und begünstigt die Bildung von langen NP-Ketten unter Beschränkung der Breite. Was dieser nachhaltigen Kettenfortpflanzung zugrunde liegt, wurde nicht bestimmt, wir glauben jedoch, dass die unorganisierten PS-*b*-PAA-Domänen (Abschnitt 6.2) am wachsenden Ende zu einer „aktivierten“ Stelle führen können, die eine kontinuierliche Aggregation begünstigt.

Die Brownsche Bewegung ist ein wichtiger kinetischer Faktor. Diese wird durch die zufällige Kollision von Lösungsmittelmolekülen mit NP verursacht. In jedem Augenblick führt das Ungleichgewicht der Kollision zu einer Nettokraft. Größere NP weisen ein kleineres Ungleichgewicht und deshalb eine weniger energiereiche Brownsche Bewegung auf. Diese Situation lässt sich mit der des Schaukelns von kleinen und großen Schiffen auf dem Ozean vergleichen. Höhere Temperaturen führen zu einer größeren kinetischen Energie der Lösungsmittelmoleküle und so zu einer energiereicheren Brownschen Bewegung der NP. Da die Brownsche Bewegung zufällig ist, bietet sie keinerlei thermodynamische Triebkraft, kann jedoch dabei helfen, Barrieren sowohl bei der Bildung als auch bei der Auflösung der Aggregate zu überwinden.

Zusammengefasst: Wenn die NP-Aggregation thermodynamisch kontrolliert ist, konkurrieren im Wesentlichen die Stabilisierungsenergie der freien kolloidalen Form (Solvationsenergie, Entropie, Ladungsabstoßung usw.) und die der aggregierten Formen (anziehende Wechselwirkungen zwischen den NP, hydrophobe Wechselwirkungen usw.) miteinander. Ist die Ladungsabstoßung die kinetische Hauptbarriere, die eine wirksame Kollision bestimmter NP verhindert, findet die Hauptkonkurrenz zwischen der kinetischen Energie von NP und der Höhe einer solchen Barriere statt. Eine starke Oberflächenladung kann die NP in Lösung entweder thermodynamisch oder kinetisch stabilisieren. Im ersten Szenario würden die NP eine Auflösung anstreben, selbst wenn sie aggregiert sind, im letzteren würden die NP eine Aggregation anstreben, aber die starke Abstoßung verhindert wirksame Kollisionen. Während der Auflösung der NP findet die Konkurrenz hauptsächlich zwischen der kinetischen Energie der NP innerhalb des Clusters und den attraktiven

Wechselwirkungen zwischen ihnen statt. In Experimenten können NP, die in einem Lösungsmittel ausgefallen sind, sich in einem anderen durchaus wieder auflösen, weil die verbesserte Solvationsenergie der Oberflächenliganden zu einer günstigeren thermodynamischen Triebkraft führt. Alternativ kann eine Ultraschallbehandlung in einer Lösung starke Scherkräfte erzeugen, was zusätzliche kinetische Energie für die Auflösung von NP in einem Cluster liefert.

5.3. Templatgestützte NP-Organisation

Es existiert eine ganze Reihe von Berichten über die Organisation von NP durch deren Adsorption auf der Oberfläche kolloidaler Template wie etwa DNA-Konstrukten,^[97] weichen Mizellen, anderen Arten von Nanostrukturen^[98] oder makroskopischen Oberflächen.^[39c] Diese Systeme wurden umfassend in Übersichten beschrieben^[78a, 89d, 99] und werden daher hier nicht mehr im Detail diskutiert. Die Situation ähnelt in gewisser Weise dem templatgestützten Wachstum von Abschnitt 4.3, außer dass anstelle von Atomen NP adsorbiert werden (Abbildung 15). Damit dieser Prozess thermodynamisch begünstigt ist, sollten die Templat-NP-Wechselwirkungen stärker sein als die Templat-Lösungsmittel- und NP-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Typischerweise adsorbieren NP nicht auf schon existierenden NP, sondern ziehen eine frische Stelle auf dem Templat vor (Abbildung 15d), wahrscheinlich aufgrund der Ladungsabstoßung zwischen ihnen. Mit einer ähnlichen Argumentation lässt sich auch die relativ gleichmäßige Trennung zwischen den NP auf einer Templatoberfläche erklären. In diesen Systemen ist die Oberfläche des Templates von entscheidender Bedeutung, und dazu gehören dessen Oberflächenchemie, Ladungsdichte und Solvationsenergie. Diese Eigenschaften sind hochgradig fallspezifisch, aber nur schwer zu charakterisieren.

5.4. Superkristalle aus NP

Die umfassende Aggregation von NP kann gelegentlich zu 2D-Anordnungen oder 3D-Superkristallen führen.^[100] Die allgemeinen Prinzipien und spezifischen Phänomene hinsichtlich Superkristallen von NP wurden erst kürzlich umfassend besprochen.^[28] In dieser Kategorie liegt das Augenmerk vor allem auf der kristallinen Ordnung, das heißt, der Wahl zwischen einem losen Netzwerk kugelig Cluster (analog zu einem amorphen Zustand) und dicht gepackten kugeligen Clustern (einem kristallinen Zustand). Betrachtet man die Unwahrscheinlichkeit der Bildung von perfekten Kristallen über zufällige Kollisionen bei der Bildung von Superkristallen, müssen die einzelnen NP verschiedene Orte quasi ausprobieren, bevor sie sich an der stabilsten Position niederlassen. Daher wird der Gesamtprozess (nicht die Größe/Facette, vergleiche Abschnitt 3.3) im Allgemeinen als thermodynamisch kontrolliert betrachtet.

In der Literatur sind bei Superkristallen aus NP verschiedene Arten von Packungsanordnungen bekannt. Kleine Cluster (< 20 NPs) wurden mit auf Ikosaedern basierenden

Strukturen erhalten. Das heißt, sie wurden entweder „unterwegs zu einem Ikosaeder oder auf einem Ikosaeder aufgebaut“ (Abbildung 20a,b).^[101] Die Strukturen sind ähnlich denen der Lennard-Jones-Reihe von Atomclustern.^[1a,102] Dagegen weisen große Cluster im Allgemeinen dicht gepackte Strukturen auf, wie etwa das fcc-Gitter (Abbildung 20c,d).^[103] Die grundlegenden Einheiten zur Herstellung von Superkristallen sind typischerweise kugelförmige NP, aber es wurde gezeigt, dass sich auch mit gleichförmigen Nanostäben Multidomänen-Überstrukturen bilden können (Abbildung 20e).^[104] Unter Verwendung von NP mit entgegengesetzten Ladungen wurden binäre Superkristalle synthetisiert (Abbildung 20 f–i).^[105]

Aus der thermodynamischen Perspektive weist ein Superkristall aus NP eine weniger günstige Entropie und Solvationsenergie auf, jedoch eine größere Anzahl von NP-NP-Verbindungsstellen als ein amorpher Cluster. Unter der Bedingung, dass die NP aggregieren wollen, ist die Triebkraft die Minimierung der Anzahl von NP auf der Oberfläche und die Maximierung der Anzahl von NP-NP-Wechselwirkungen; also eine Situation ähnlich der in Abschnitt 2.2 diskutierten. Es existieren mindestens zwei Szenarien, um eine gut geordnete Packung von NP zu erreichen: 1) Die NP-Aggregation ist reversibel, sodass die fehlerhaften Additionen durch wiederholte Assoziation und Dissoziation korrigiert werden

können, und/oder 2) es besteht eine strukturelle Fluidität im Cluster, wodurch NP übereinander gleiten und ihre Positionen ohne Dissoziation anpassen können. In der Literatur werden gut geordnete Superkristalle typischerweise aus NP hergestellt, die entweder mit hydrophoben Liganden^[32c,103a,f,104b] oder DNA beschichtet sind.^[106] Die hydrophoben NP mögen keine polaren Lösungsmittel und wechselwirken nur schwach miteinander. Als solche bieten solvophobe Wechselwirkungen eine starke Triebkraft für eine Aggregation, allerdings sind die NP-NP-Wechselwirkungen so schwach, dass eine strukturelle Umlagerung möglich wird. Die DNA-funktionalisierten NP sind höher geladen, und die anziehenden Wechselwirkungen zwischen ihnen können einfach durch Einstellen der Anzahl von Basenpaaren im komplementären Abschnitt angepasst werden. Bei anderen Arten von NP kann die Reversibilität und strukturelle Fluidität geschwächt sein, wenn ausreichend viele starke Wechselwirkungen vorhanden sind, zum Beispiel wenn die NP partiell koaleszieren können, wenn Liganden sie kovalent verbrücken können oder wenn die gegenüberliegenden Ligandenschichten starke Wechselwirkungen eingehen können (z. B. über H-Brücken).

Das Konzept der Facetten kann auch auf Superkristalle angewendet werden (vergleiche Abschnitt 3.2, Abbildung 5), und die modifizierte Wulff-Konstruktion kann zur Analyse von Multidomänen-Superkristallen verwendet werden.^[104b] Im Prinzip hängt die Stabilität eines NP, der in einer Facette sitzt, von der Anzahl der „Bindungen“ (NP-NP-Verbindungsstellen) ab, die er mit seinen Nachbarn hat. Demzufolge würden die verschiedenen Facetten eine unterschiedliche NP-Dichte aufweisen, was zu unterschiedlichen „Oberflächenenergien“ führen würde. Dabei ist unbedingt zu beachten, dass die „Oberflächenenergie“ hier als das Fehlen von NP-NP-„Bindungen“ an der Oberfläche des Superkristalls definiert ist [die gleiche Definition gilt für die Gleichungen (4)–(6)]. Auch wenn sich die auf den NP befindlichen Liganden auf die NP-NP-„Bindungen“ auswirken können, sind sie doch zu klein, um direkt die Facettenstabilität des Superkristalls zu beeinflussen, anders als bei normalen Kristallen, wo die Liganden größer sind als die Atome (Abschnitt 3.1).

Der kinetische Weg der Superkristallbildung kann auch mit der des normalen Kristallwachstums verglichen und dem gegenübergestellt werden (Abschnitt 3.3.1). Ähnlich wie bei Letzterem hat ein größerer Cluster aus NP eine geringere „Oberflächenenergie“ und ist daher stabiler. Genauer gesagt, bildet ein neu hinzukommendes NP drei NP-NP-Verbindungsstellen („Bindungen“), wenn es an ein Tetraeder addiert wird, um eine trigonale Bipyramide zu ergeben, jedoch 5–8 „Bindungen“, wenn es auf die Stufe einer (111)-Facette addiert wird. Daher wäre im Vergleich die Bildung der trigonalen Bipyramide schwieriger, aber deren Auflösung wäre einfacher [Gleichung (2)]. Andererseits sollten die anfänglichen kleinen Cluster für eine Keimbildungsbarriere weniger stabil sein als die solubilisierten Monomere.^[28] Beim Kristallwachstum gibt es eine drastische Umgebungsveränderung für ein Atom/Ion beim Übergang von der Lösungsform zum adsorbierten Zustand auf der Oberfläche eines Keims, aber solch eine Veränderung sollte für ein kolloidales NP, das sich bereits von Beginn an in einer festen Phase befindet, deutlich

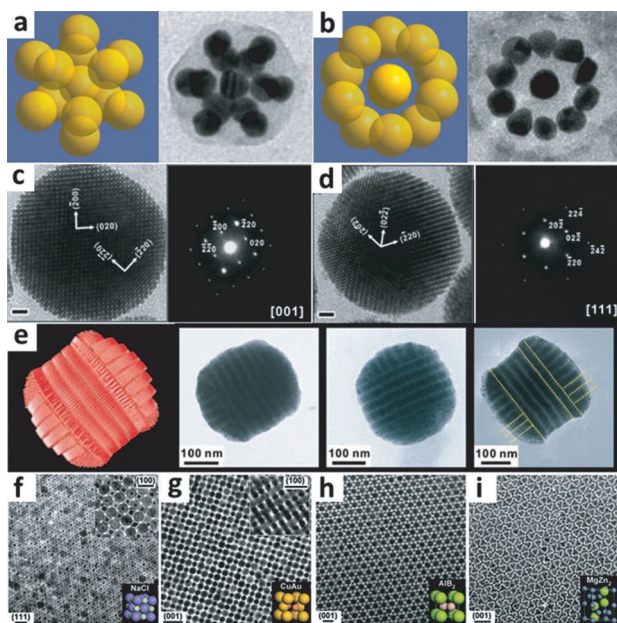


Abbildung 20. a,b) Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen von ikosaedrischen Superpartikeln aus Au-NP in verschiedenen Projektionsrichtungen. c,d) TEM-Aufnahmen und SAED-Muster von Superpartikeln aus Fe_3O_4 -NP, die mit einem hydrophoben Liganden überzogen sind: Ansicht entlang der [001]-Zonenachse (c) und der [011]-Zonenachse (d). Die Maßstäbe sind 20 nm. e) Schematische Darstellung und TEM-Aufnahmen von doppelt überkappten zylindrischen Superkristallen aus CdSe-CdS-Nanostäben. f,g) Binäre Superkristalle aus (f) 13.4 nm g- Fe_2O_3 - und 5.0 nm Au-NP; (g) 7.6 nm PbSe- und 5.0 nm Au-NP; (h) 6.7 nm PbS- und 3.0 nm Pd-NP, und (i) 6.2 nm PbSe- und 3.0 nm Pd-NP. Abdruck aus Lit. [101a, 103e, 104b, 105b] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2012 AAAS, 2007, 2013 American Chemical Society und 2006 Nature Publishing Group.

geringer ausfallen.^[28] Demzufolge sollte die Keimbildungsbarriere bei der Organisation von Superkristallen sehr viel kleiner sein. Eine Folge dieser Argumentation ist, dass das Fehlen der Keimbildungsenergiebarriere das Konzept der „kritischen Größe“ während der Bildung von NP-Clustern entkräften würde. Ein mögliches Gegenargument hierzu wäre, dass obwohl die Keimbildungsenergiebarriere für NP sehr viel niedriger ist als bei Atomen, die kinetische Energie von NP (ihre Brownsche Bewegung) ebenfalls sehr viel kleiner ist.

Ohne die Keimbildungsenergiebarriere werden die Monomere abgereichert, da sie nicht mittels Dissoziation der anfänglichen Cluster regeneriert werden. Wenn nur wenige Monomere verbleiben, würde das spätere Stadium der Aggregation durch Clusterkollision und weniger durch Monomeraddition dominiert. Dies wäre ähnlich dem schrittweisen Wachstumsmodus, was zu einer breiten Größenverteilung führt (Abschnitt 5.2). In Fällen, in denen Superkristalle mit einer engen Größenverteilung erhalten werden, müssen also zusätzliche Begründungen formuliert werden. Ein Vorschlag ist, dass die Diffusion von NP der limitierende Faktor sein könnte. Dann würde der Engpass für den Aufbau größerer Cluster schwerer wiegen, da dieser mehr NP erfordert (wobei ein Wachstum durch Monomeraddition angenommen wird).^[28] Diese Situation ist ähnlich der der „größenverteilungsfokussierenden“ Effekte (Abschnitt 3.3.1).^[18,107] Eine weitere Hypothese ist, dass die Ladungsabstoßung zwischen den Clustern für die größenbegrenzende Wirkung der Superkristalle verantwortlich ist.^[108] Mit zunehmender Größe der Cluster stoppt die stärkere Abstoßung zwischen diesen [Gleichung (8)] letztlich die Aggregation.

Es gibt noch einen weiteren Unterschied in der Wachstumskinetik. Beim Kristallwachstum findet im Allgemeinen ein stetiger Nachschub von Wachstumsmaterialien durch chemische Reaktionen statt. Die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion lässt sich leicht so einstellen, dass die Übersättigung des Wachstumsmaterials auf einem niedrigen Niveau gehalten werden kann, um eine homogene Keimbildung zu unterdrücken. Beim Wachsen von Superkristallen sind typischerweise alle Wachstumsmaterialien (nämlich die NP) von Anfang an vorhanden. Daher wäre die Steuerung von Keimbildung und Wachstum eine deutlich größere Herausforderung. Hier sehen wir, dass die fortlaufende Zugabe von NP als Mittel zur Steuerung der Wachstumskinetik noch nicht vollkommen ausgeschöpft wurde.

Bisher konzentriert sich die Diskussion zur Wachstumskinetik darauf, wie die NP einander über zufällige Kollision finden, was nicht mit einer strukturellen Umlagerung verwechselt werden sollte. Die Aggregation von Clustern (im Gegensatz zu NP) ist beim schrittweisen Wachstumsmodus recht üblich. Ohne den Prozess der Koaleszenz können Leerstellen/Lücken im Produktcluster sowie die Fehlpassung zwischen den Domänen nicht korrigiert werden, was zu amorphen Clustern mit unregelmäßigen Formen führt. Betrachtet man zum Beispiel den grundlegenden Schritt der Koaleszenz zweier kugelförmiger Cluster, kann die endgültige Form des Aggregats je nach Grad der Koaleszenz als zwei nebeneinander liegende Kugeln, als eine teilweise verschmolzene Hantel oder als eine vollständig koaleszierte

Kugel erscheinen. Wenn die strukturelle Umlagerung nicht effizient ist, kann eine weitere Aggregation den Gesamtcluster blockieren, was zu Fehlstrukturen führt. Angesichts dieser Überlegungen ist die Kugelform der typischen Superkristalle in der Literatur wahrscheinlich das Ergebnis eines Wachstums über Monomeraddition mit einer Assoziations-Dissoziations-Dynamik oder einer strukturellen Fluidität der Superkristalle.

5.5. Spontane Aggregation von NP zu Ketten

Es gibt zahlreiche Berichte über eine Organisation von NP zu Ketten.^[109] Die Bildung von Ketten erfordert eine selektive Bindung in zwei diametrale Richtungen, was überraschend ist, da die meisten NP mehr als zwei äquivalente Richtungen oder Facetten aufweisen. Darüber hinaus ist die Organisation zu Ketten mit nur zwei Verbindungsstellen pro NP offensichtlich weniger günstig als eine kugelige Organisation mit mehreren Verbindungsstellen (Abbildung 17). Um die Wahl zwischen Ketten- und kugeligem Organisation zu verstehen, muss der die Kettenstruktur begünstigende Schlüsselfaktor identifiziert werden. Genauer gesagt muss bestimmt werden, ob diese thermodynamisch stabil oder kinetisch begünstigt ist.

Es wurden zahlreiche mechanistische Vorschläge gemacht. Die einfachste Erklärung ist, dass sich die Oberflächenliganden auf eine solche Weise anordnen könnten, dass nur zwei diametrale Enden der NP unterschiedlich sind, was die NP für eine selektive Aggregation prädisponiert. Solche Ligandenanordnungen sind denkbar. Zum Beispiel können CTAB-Moleküle auf der Seite von Au-Nanostäben verbleiben, während die an den Enden ausgetauscht werden,^[110] und eine geordnete Organisation von hydrophilen und hydrophoben Liganden auf kugelförmigen NP könnte zwei diametrale „Whirlpools“ freilegen.^[111] Als solche könnte die Kettenorganisation der NP unter den vielen möglichen Konfigurationen von zufälligen Kollisionen die günstigste sein. Allerdings ist die Untersuchung der Ligandenanordnung auf NP nicht unbedingt trivial. In wenigen Systemen wurden überzeugende Hinweise erhalten; zum Beispiel wurden PS-Domänen auf den beiden entgegengesetzten Enden von Au-Nanostäben beobachtet,^[92a] und unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie (RTM) wurden Wellen aus Liganden beobachtet.^[111b] Es ist festzuhalten, dass die Beobachtung der Kettenorganisation an sich kein ausreichender Beleg für die Ligandenorganisation (oder irgendeinen bestimmten Mechanismus) darstellt, sofern alternative Möglichkeiten nicht ausgeschlossen werden können. Zum Beispiel kann die Ladungsabstoßung zwischen den Au-Nanostäben zu einer höheren Aktivierungsbarriere für deren Seite-an-Seite-Kollision führen, was dann die Ende-an-Ende-Anordnung als kinetisch kontrolliertes Produkt begünstigt.

Ein weiterer Mechanismus, der eine Organisation zu Ketten begünstigt, könnte auf Dipol-Wechselwirkungen beruhen. Wenn dies der dominierende Faktor ist, wäre die Bildung einer Kettenanordnung sowohl thermodynamisch als auch kinetisch begünstigt. Ein eindeutiges Beispiel ist die Ausordnung von magnetischen NP in der Gegenwart eines

äußeren Magnetfelds, bei dem die NP sehr lange Ketten mit wenigen Fehlern bilden können.^[112] Andererseits kann ein elektrischer Dipol herangezogen werden, um die Kettenausordnung von nichtmagnetischen NP zu erklären,^[109a,113] obwohl der Ursprung und die Stärke eines solchen Dipols noch weiter zu bestimmen wären. Bei einem Halbleiter-NP erfordert das Gleichgewicht der Gesamtladung innerhalb des NP, dass eine Facette kationenreich und die entgegengesetzte Facette anionenreich sein muss, was netto zu einem Dipol führt^[114] (wahrscheinlich in mehreren äquivalenten Richtungen). Angenommen, die Kettenausordnung ist als Folge der Dipol-Wechselwirkung thermodynamisch begünstigt, dann sollte das elektrische Dipol-Potential stark genug sein, den Mangel von NP-NP-Wechselwirkungen zu kompensieren. Bei einer Kettenausordnung gibt es 2 NP-NP-Verbindungsstellen pro NP gegenüber 12 Verbindungsstellen bei einer kugelförmigen Ausordnung (Abbildung 17). Nehmen wir andererseits an, dass die Kettenausordnung kinetisch begünstigt ist, wäre es interessant die Art der kinetischen Barriere zu identifizieren (Ladungs- oder Dipolabstoßung usw.), die eine fehlerhafte Addition verhindert, die zu der kugelförmigen Ausordnung führen würde.

Die Ladungsabstoßung selbst kann ebenfalls zu einer Kettenaggregation von NP führen. Wang et al. haben als Erste darauf hingewiesen, dass ein NP, das sich dem Ende einer bestehenden Kette (der „End-on“-Aggregation) nähert, eine geringere Ladungsabstoßung erfahren würde als bei einer Annäherung von der Seite.^[92b,115] Es gibt zwei mögliche Szenarien: 1) das elektrische Abstoßungspotential kann die kugelförmige Ausordnung ausreichend destabilisieren, um die überschüssigen NP-NP-„Bindungen“ darin aufzuheben, was die Kettenausordnung zum thermodynamisch stabilen Zustand macht (Abbildung 21),^[115b] 2) das elektrische Potential kann nur den Weg der Kettenausordnung erleichtern, aber die kugelförmige Ausordnung ist nach wie vor der stabile Zustand.^[93a] Bei dieser Diskussion darf nicht vergessen werden, dass die an dem Prozess beteiligten Wechselwirkungen unterschiedliche Wirkungsabstände haben. Im Allgemeinen hat die Ladungsabstoßung eine lange Reichweite, während chemische Bindungen und Van-der-Waals-Wechselwirkungen eine kurze Reichweite haben. Bei Szenario 1 sollten alle Wechselwirkungen eingeschlossen werden, da bei der Annäherung und dem In-Kontakt-Bringen von zwei NP sämtliche Terme der potentiellen Energie einfließen. Bei Szenario 2 ist jedoch nur der Übergangszustand von entscheidender Bedeutung. Wenn die NP im Übergangszustand deutlich getrennt sind, können die kurzreichweitigen Wechselwirkungen ihren Einfluss nicht ausüben.

Um die beiden Szenarien zu unterscheiden, untersuchten wir die Aggregation von Naphthalin-thiol-stabilisierten Au-NP in einer DMF-Wasser-Mischung unter Verwendung einer Polymerverkapselung als Mittel zum Abfangen der Zwischenprodukte (Abbildung 22d).^[93a] Bei Zugabe von Salz aggregierten die NP, der Aggregationsgrad nahm jedoch nach 12–16 h nicht mehr weiter zu, was durch die Verschiebung der longitudinalen Plasmonabsorption festgestellt wurde. Während mehr Salz zu einer umfassenderen Aggregation führte (Abbildung 22a,b), verursachte die Verdünnung einer aggregierten Probe keine Dissoziation der NP-Ketten (Abbil-

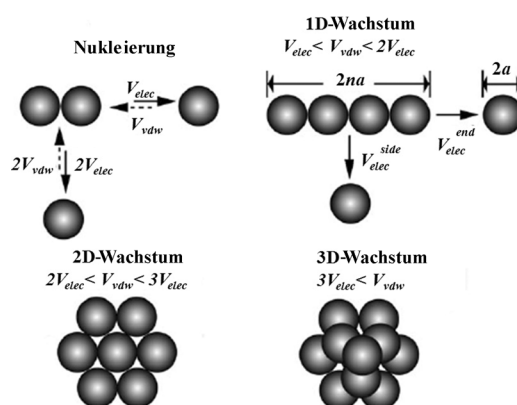


Abbildung 21. Die Rolle der Ladungsabstoßung bei der Aggregation. Die Abstoßung, die ein NP bei der Annäherung an einen Cluster erfährt, ist je nach Richtung unterschiedlich. Das gilt auch für die Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Die Randbedingungen können wie dargestellt bestimmt werden. Abdruck aus Lit. [115b] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2008 Wiley-VCH.

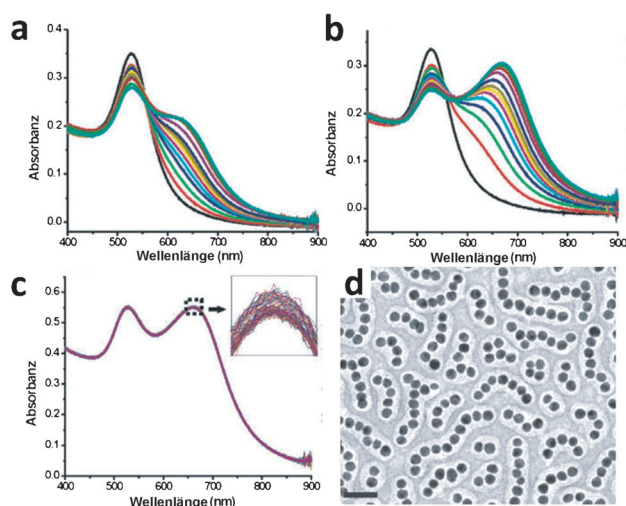


Abbildung 22. a,b) UV/Vis-Kinetik der NP-Lösung, wobei [NaCl] bei 0.55 bzw. 0.88 mM konstant gehalten wurde. Die Spektren wurden nach $t = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 14$ und 16 h aufgenommen. c) UV/Vis-Kinetik von vorher aggregierten Au-Ketten nach Verdünnung der Probe zu Verringerung der [NaCl]. d) TEM-Aufnahme der linearen Ketten, die durch eine Polymerverkapselung konserviert wurden. Der Maßstab ist 20 nm. Abdruck aus Lit. [93a] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2010 Royal Society of Chemistry.

dung 22c).^[93a] Offensichtlich waren die Aggregate nicht dynamisch dissoziiert und reaggregiert worden, was mit Szenario 1 unvereinbar ist. Darüber hinaus können kugelförmige Aggregate, die durch rasche Aggregation gebildet wurden, nicht in Kettenanordnungen umgewandelt werden. Zusammen mit anderen Belegen schlugen wir deshalb vor, dass Szenario 2 auf unser System anzuwenden sei.^[93a] Wir glauben, dass im Übergangszustand die Ladungsabstoßung der dominierende Faktor ist.^[95] Mit anderen Worten: Im Übergangszustand berühren sich die NP einander nicht einmal und die kurzreichweitigen Wechselwirkungen (Bindung, Van-der-Waals usw.) hatten keine Wirkung. Andere Schlüsselobser-

vahlen stimmen ebenfalls mit dieser Hypothese überein. Mit fortschreitender Aggregation nehmen die Cluster an Größe/Länge zu, was zu einer stärkeren Cluster-Cluster-Abstoßung führt [Gleichung (8)] und so die Aggregation stoppt (Abbildung 22a). Befindet sich mehr Salz im System kann die Aggregation weiter fortschreiten, bevor sie gestoppt wird (Abbildung 22b). Diese Beobachtungen können nicht durch die Wechselwirkungen zwischen einer Punktladung und einem induzierten Dipol erklärt werden, die mit zunehmender Clustergröße stärker werden sollten.

6. Selbstorganisation von Amphiphilen

Als weiche Nanomaterialien werden typischerweise solche bezeichnet, die aus Supra- und Makromolekülen aufgebaut sind.^[116] Deren selbstorganisierte Nanostrukturen, insbesondere solche, die aus amphiphilen Blockcopolymeren bestehen, zeigen eine Vielfalt von Morphologien wie etwa Kugeln, Zylinder und Vesikel und ergänzen so die strukturelle Fülle von anorganischen Nanostrukturen.^[117] Diese ungewöhnliche Eigenschaft ist eine Folge der Phasentrennung von amphiphilen Polymeren, wobei die Dicke der Polymerdomänen durch die physikalische Länge der Polymerketten begrenzt ist. Dies führt zu einem unterschiedlichen Regelsatz, der die spontane Bildung von Zylindern und Vesikeln lenkt.

Um die Mizellenentwicklung zu verstehen, müssen unbedingt die verschiedenen Arten von Prozessen dabei identifiziert und unterschieden werden. Wenn eine Ansammlung von Polymernizellen sich von Kugeln zu Zylindern und dann zu Vesikeln entwickelt, wird deren Größenwachstum gewöhnlich über die Aggregation der Mizellen erreicht, was ein vollkommen anderer Prozess ist als die Strukturentwicklung der einzelnen Mizellen. Ohne Aggregation verfügt eine kugelförmige Mizelle einfach nicht über genügend Material, um einen Zylinder oder ein Vesikel aufzubauen. Übermäßiges Strecken einer kugelförmigen Mizelle würde dünne Zylinder oder Vesikel ergeben, was experimentell niemals beobachtet wurde. Der Prozess der Strukturentwicklung kann darüber hinaus in zwei Etappen unterteilt werden: die Koaleszenz der aggregierten Mizellen und das Fließen der verschmolzenen Domäne in eine bevorzugte Form. Wie in Abschnitt 6.3 diskutiert wird, sind an diesen Prozessen wahrscheinlich verschiedene Arten von Barrieren beteiligt. Zusätzlich zur Aggregation und Strukturentwicklung ist auch die Vereinigung der einzelnen Polymermoleküle zu Mizellen (Mizellisierung) ein separater Prozess, was besonders dann wichtig ist, wenn die kritische Mizellenkonzentration (CMC) sich während des Experiments verändert, z.B. wenn Wasser zu einer DMF-Lösung gegeben wird.^[118] Des Weiteren ist das Wachstum von Polymerketten, sofern es auftritt, ein weiterer separater Prozess. In Experimenten laufen mehrere Prozesse häufig gleichzeitig und miteinander verflochten ab.

Für die thermodynamische und kinetische Diskussion müssen die verschiedenen Prozesse im Rahmen des Gesamtprozesses separat behandelt werden. Die Aggregation und Koaleszenz von Mizellen erreicht fast nie den Endpunkt, d.h. einen einzelnen Polymerpartikel, aber die Forment-

wicklung der einzelnen Polymernanostrukturen erreicht häufig die stabilsten Zustände.

6.1. Thermodynamische Analyse

Ohne Phasentrennung verläuft die Bildung von Polymer-NP annähernd gleich wie die von amorphen anorganischen NP. Zum Beispiel sind kurze PS-Ketten in DMF löslich, aber sobald die Lösung übersättigt ist (über das Wachstum von PS-Ketten oder durch Zugabe von Wasser zu der Lösung usw.) aggregiert das Polymer zu NP. In Abhängigkeit von der Polymergröße kann es entweder als ein Molekül (Abschnitt 3) oder ein NP (Abschnitt 5) behandelt werden. Die Triebkraft ist die Verringerung der PS-Lösungsmittel-Grenzflächenenergie und so führt die Minimierung des O/V-Verhältnisses zur Bildung von kugelförmigen NP (Abschnitt 2.2). Die Größe solcher NP ist nur durch die Aggregationskinetik begrenzt, nicht durch das Verhalten des Polymers (Abbildung 23a). Bei einer Ansammlung von NP sind die Verringerung der Partikelzahl und das Erhöhen ihrer Größe stets thermodynamisch begünstigt, da dies die Oberflächenenergie des Gesamtsystems verringert.

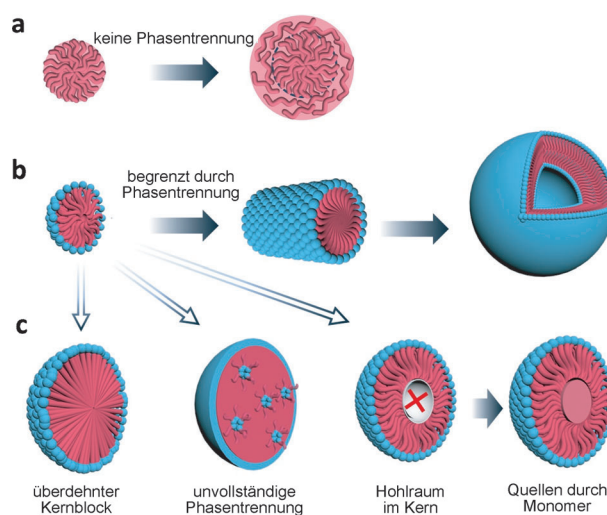


Abbildung 23. Thermodynamisch günstige Morphologien von a) Homopolymeren und b) amphiphilen Copolymeren mit zunehmender Domänengröße unter Beibehaltung der Phasentrennung. c) Mögliche Szenarien bei der Bildung massiver Aggregate. Der hydrophile Bereich ist mit blauer Farbe, der hydrophobe Bereich mit roter Farbe dargestellt.

In einem komplexeren System, bei dem Moleküle und Polymere stark miteinander wechselwirken, ist die Situation für die Formbestimmung eigentlich ganz ähnlich. Solange keine Kristallinität und Phasentrennung vorliegt, wird sich die Molekülmischung genauso verhalten wie eine einzige homogene Phase, zum Beispiel Supramoleküle mit weitreichenden Wirt-Gast-Wechselwirkungen oder mit Supramolekülen dekorierte Polymere.^[119] Wenn die Löslichkeit solcher Mischungen in Lösung drastisch herabgesetzt wird, sind die Produkte typischerweise kugelförmig.

Davon unterscheidet sich die Situation bei einem amphiphilen Copolymer deutlich, z.B. bei PS-*b*-PAA in Wasser

(Abbildung 23b). Der lösliche PAA-Block und der unlösliche PS-Block veranlassen eine Selbstorganisation des Polymers zu Mizellen, wobei die PS-Blöcke in den Kern gequetscht werden und die in der Lösung gelösten PAA-Blöcke eine Corona bilden.^[117a,120] So eine phasengetrennte Konfiguration ist stabil, da sie die günstigen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten und mit dem Lösungsmittel maximiert. Besonders wichtig ist, dass die Dicke der PS-Domäne durch die Länge der PS-Ketten begrenzt wird, deren Streckung entropisch ungünstig ist.^[72,121] Mit anderen Worten, eine PS-Kette hat zahlreiche Konformationen, von denen die gestreckten, geraden Konformationen höchst unwahrscheinlich sind und eine Entropieabnahme mit sich bringen. Wie in Abbildung 23c zusammengefasst, erfordert die Bildung von massiven Polymeraggregaten entweder 1) das Überstrecken von PS-Blöcken, 2) einen Hohlraum in der PS-Domäne oder 3) das Einbetten von PAA-Blöcken in die PS-Domäne (partiell gestörte Phasentrennung). Diese Optionen sind energetisch ungünstig, können jedoch unter spezifischen Bedingungen induziert werden, wie etwa ein durch die Zugabe von Homo-PS induziertes Quellen,^[72] die Protonierung der PAA-Blöcke^[96c] usw.^[122]

Unter der Einschränkung der Phasentrennung konkurrieren zwei Hauptfaktoren um die Bestimmung der Größe und Form der Mizellen.^[96a] Einerseits würde ein Größenwachstum der PS-Domäne die PS-Lösungsmittel-Grenzflächenenergie pro Volumeneinheit verringern (Abschnitt 2.2). Daher sind solvophobe Wechselwirkungen Teil der Triebkraft. Dabei ist zu berücksichtigen, dass bei einer gegebenen Menge von PS die Verringerung der PS-Lösungsmittel-Grenzfläche notwendigerweise zu einer Erhöhung der Wechselwirkungen innerhalb der PS-Domäne führt (Van-der-Waals-Wechselwirkungen usw.), was ebenfalls Teil der Triebkraft ist. Andererseits würden die sterische und Ladungsabstoßung zwischen den gedrängten PAA-Blöcken auf der Mizellenoberfläche einem übermäßigen Wachstum der Mizelle im Wege stehen.

Also wird die Größe und Morphologie der Polymernanostrukturen von drei miteinander wechselwirkenden Faktoren bestimmt: Das Strecken des PS-Blocks begrenzt die Dicke der hydrophoben Domäne, die Verringerung der Grenzflächenenergie begünstigt größere Mizellen, und die Abstoßung zwischen den PAA-Blöcken begünstigt eine stärkere Krümmung, also kleinere Mizellen (Abbildung 24). Das Langziehen einer Mizelle zu einem Zylinder würde deren Wachstum erlauben, wobei die Oberflächenenergie (das O/V-Verhältnis) verringert wird, ohne die Phasentrennung zu stören. Ein weiterer Schritt in diese Richtung ist die Ausdehnung des Zylinders zu einem Blättchen oder einem Vesikel.

Die populäre Theorie erklärt die Form von Mizellen mithilfe eines „Packungsparameters“ p . Hierbei handelt es sich um einen geometrischen Indikator, der den hydrophoben Bereich eines durchschnittlichen Polymermoleküls in einer Mizelle beschreibt [Gleichung (10)].

$$p = V/al \quad (10)$$

Dabei ist V das Volumen des hydrophoben Bereichs, l die Länge der hydrophoben Kette senkrecht zur Grenzfläche

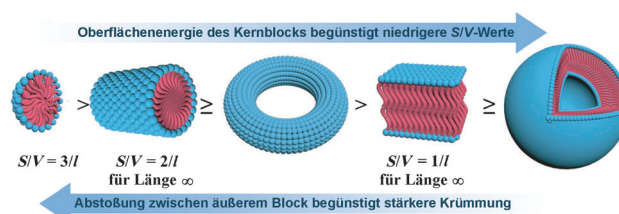


Abbildung 24. Formwahl unter dem Einfluss zweier konkurrierender Trends in der Reihenfolge Kugel, Zylinder (die Kappen sind nicht dargestellt), Ring, Blättchen (die Kanten sind nicht dargestellt) und umschlossenes Vesikel.

(d. h. die Hälfte der Dicke der hydrophoben Domäne) und a die Kontaktfläche zwischen dem hydrophoben Bereich und dem hydrophilen Kopf.^[47b,117a,123] Obwohl die Größe und Form eines durchschnittlichen Polymermoleküls unbekannt sind und diese Variablen nicht quantifizierbar sind, kann der Packungsparameter genutzt werden, um die Haupttrends der Formentwicklung wie folgt zu erklären. Ist die Abstoßung zwischen den PAA-Blöcken der dominierende Faktor (das heißt, ein durchschnittliches Molekül hat einen großen hydrophilen Bereich), sind kugelförmige Mizellen bevorzugt. Angenommen, der hydrophobe Bereich eines durchschnittlichen Moleküls ist ein Kegel mit a als Grundfläche und l als Höhe, lässt sich schließen, dass $p \leq 1/3$. Bei einer schwächeren Abstoßung sind zylindrische Mizellen der stabilste Zustand. Basierend auf dem mittleren Sektor im Zylinder kann dem Parameter $1/3 \leq p \leq 1/2$ zugeschrieben werden. Ist die Abstoßung ein untergeordneter Faktor und sind lamellaren oder vesikelartigen Mizellen begünstigt, kann aus einem mittleren Segment in der Schicht abgeleitet werden, dass $1/2 \leq p \leq 1$. Als solcher wird der Packungsparameter eher aus der beobachteten Form bestimmt und ist nicht so sehr ein quantifizierbarer Indikator zur Vorhersage von Formen.

Während sich das Argument des Packungsparameters auf die Form eines durchschnittlichen Moleküls konzentriert, hat das O/V-Verhältnis der Gesamtmizelle eine physikalische Bedeutung. Grundsätzlich gibt das Verhältnis ein Maß für die Oberfläche pro Mengeneinheit Material und spiegelt die relative Stärke der Oberflächenenergie wieder. Demzufolge ist ein kleines Verhältnis energetisch bevorzugt. Wenn man die kleine Veränderung^[121b] in der Dicke der hydrophoben Domäne nicht berücksichtigt (definiert als $2l$), nimmt das O/V-Verhältnis in der folgenden Reihenfolge ab: Kugel ($3/l$) > Zylinder ($2/l$) > Vesikel ($1/l$) (Abbildung 24). Ein Vergleich dieser Werte bei den Randbedingungen zeigt, dass dieses Argument äquivalent zu dem des Packungsparameters ist, obwohl es in einer anderen Form dargestellt wird.

Bei thermodynamischen Argumenten sollte sich die energieärmste Struktur auf der Basis der Terme der freien Energie vorhersagen lassen. Wir können den Packungsparameter oder das O/V-Verhältnis als geometrische Indikatoren für die allgemeinen Trends verwenden, aber sofern sie nicht mit den Energietermen in Verbindung gebracht werden, helfen sie zum Verständnis nicht weiter. In der oben dargestellten Diskussion haben wir versucht, das O/V-Verhältnis mit dem dominierenden Oberflächenenergieterm, das Strecken der PS-Blöcke mit dem dominierenden Entropie-Term

zusätzlich zum Abstoßungspotential der PAA-Blöcke in Verbindung zu bringen. So können die allgemeinen Trends basierend auf Energieargumenten abgeleitet werden. Ein weiterer Vorteil des O/V-Verhältnisses ist, dass es ohne weiteres aus den experimentell beobachteten Strukturen quantifiziert werden kann, nicht nur für Kugeln, Zylinder und Vesikel, sondern auch für abgefangene Zwischenprodukte zwischen deren Übergängen (Abschnitt 6.2).

Mit diesen grundlegenden Prinzipien lassen sich die nun üblichen thermodynamischen Faktoren, die sich auf die Mizellenform auswirken, verstehen.^[117a,120] Längere PAA-Blöcke oder eine höhere Ladungsdichte auf jedem Block (höherer Deprotonierungsgrad) würden zu einer stärkeren Abstoßung führen und so die Transformation in Abbildung 24 nach links verschieben. Eine Neutralisierung der Oberflächenladung^[96a,124] oder Abschirmung der Ladungsabstoßung (durch Zugabe von Salz^[96b] oder eines Additivs von entgegengesetzter Ladung wie etwa Polyaminmoleküle)^[125] schiebt die Umwandlung nach rechts. Die Verwendung von PS-*b*-PAA mit längeren PS-Blöcken würde zu einer geringeren Oberflächendichte der PAA-Blöcke führen und daher die rechte Seite begünstigen.^[126] Eine Erhöhung der PS-Lösungsmittel-Grenzflächenenergie (Verwendung von solvophoberen Polymerblöcken als PS, Verwendung von polarerer Lösungsmittelmischungen usw.) führt zu einer größeren Triebkraft zur Verringerung des O/V-Verhältnisses und begünstigt so die rechte Seite, während eine Verringerung der Grenzflächenenergie (Aufquellen der Polymerdomäne durch Verwendung eines solvophileren Additivs usw.) die linke Seite begünstigt. Stärkere kohäsive Wechselwirkungen in der hydrophoben Domäne^[123b] (bessere Packung, zusätzliche Bindungswechselwirkungen usw.) bedeuten, dass die Verringerung des O/V-Verhältnisses eine größere Triebkraft bewirken (Abschnitt 2.2) und so die rechte Seite begünstigen würde.

Das Strecken der PS-Blöcke in der hydrophoben Domäne kann ebenfalls abgestimmt werden, um einen Einfluss auf die Polymormorphologie auszuüben. Zum Beispiel kann homo-PS als Füllstoff oder Quellmittel verwendet werden, so dass es im Zentrum der hydrophoben Domäne akkumulieren kann (Abbildung 23c), was die Streckung der PS-Blöcke von PS-*b*-PAA verringert und so die Strukturen mit stärkerer Krümmung begünstigt (die linke Seite in Abbildung 24).^[72] Anders gesagt, erlaubt der Füllstoff ein Größenwachstum der Mizelle ohne die Phasentrennung zu beeinträchtigen, so dass eine geringere Triebkraft für eine Veränderung zu einer anderen Form besteht.

Bei anderen Arten von amphiphilen Polymeren, wie etwa nichtionischen Diblock-Copolymeren,^[127] Triblock-Copolymeren,^[128] Pfropf-Copolymeren^[129] oder dendritischen Polymeren,^[130] sind die Natur und Stärke der Wechselwirkungen anders, aber die grundlegenden Prinzipien sind vergleichbar. Dies gilt auch für niedermolekulare Tenside wie etwa Natriumdodecylsulfat (SDS) und CTAB. Selbstverständlich basieren die Argumente hier auf einer vollständigen Phasentrennung. Ohne Phasentrennung wäre die Bildung massiver Aggregate weitaus günstiger.

Bei einer thermodynamischen Kontrolle sollte das Mischen verschiedener Polymere oder das Ausgehen von ver-

schiedenen Mizellzuständen (vergleiche Abschnitt 6.2.2) keine Auswirkungen auf das Endprodukt haben. Bei voller Gleichgewichtseinstellung sollte das System stets im stabilsten Zustand bleiben. Eisenberg et al. zeigten, dass das Mischen von PS-*b*-PAA mit unterschiedlicher PAA-Länge (erhöhte Polydispersität) kleinere Vesikel ergab, bei denen die kurzen PAA-Ketten als Folge ihrer schwächeren Abstoßung in der inneren konkaven Oberfläche segregiert waren.^[131]

Wie für eine thermodynamische Analyse typisch, vergleicht die vorangehende Diskussion die relative Stabilität von Endzuständen der Mizellenmorphologien. Das heißt, wir gehen davon aus, dass die Polymernanostrukturen sich vollständig im Gleichgewicht befinden und dass die Umwandlungswege zwischen den Zuständen irrelevant sind. Das Vorliegen einer Triebkraft in Richtung einer bestimmten Form bedeutet jedoch nicht notwendigerweise, dass diese Form erreicht werden kann und die in Experimenten beobachteten Strukturen befinden sich nicht notwendigerweise im vollen Gleichgewicht. Zur Untersuchung dieser Problematik ist die kinetische Analyse von entscheidender Bedeutung.

6.2. Kinetische Analyse

Kernpunkt der kinetischen Analyse ist, die Hauptbarrieren zu identifizieren und sie mit der detaillierten Formentwicklung der Mizellen in Verbindung zu bringen. Angesichts der vielen gleichzeitig ablaufenden Prozesse kann die Behandlung des Gesamtprozesses als „Black Box“ zur Datenanalyse leicht zu Verwirrungen führen. Zur Analyse ist die spezifische Natur von jedem einzelnen Prozess zu berücksichtigen. Um die Diskussion zu erleichtern, verwenden wir hier das amphiphile Diblockcopolymer PS-*b*-PAA als Beispiel.

Wir wollen zunächst die Aggregation zweier Mizellen betrachten, die im Gesamtprozess einen grundlegenden Schritt darstellt. Üblicherweise ist die Barriere, die eine wirksame Kollision zwischen Mizellen verhindert, die sterische und/oder Ladungsabstoßung zwischen den umgebenden Blöcken. Nach dem Kontakt bildet das nachfolgende Verschmelzen der Polymerdomänen starke „Bindungs“-Wechselwirkungen, was deren Dissoziation verhindert. Auf molekularer Ebene darf der Prozess der Reorganisation der Polymerblöcke nicht ignoriert werden. Insbesondere müssen die hydrophilen Blöcke (PAA) für die Verschmelzung der hydrophoben Domänen vom Kontaktpunkt wegrücken. Die „Vorbereitung“ der Mizellen auf eine solche Weise, bevor der Kontakt zustande kommt, wäre statistisch höchst unwahrscheinlich. Bei einer Aggregation werden, wenn man die hohe Dichte der PAA-Blöcke auf der Mizellenoberfläche berücksichtigt, sehr wahrscheinlich einige PAA-Ketten in die teilweise verschmolzene PS-Domäne am Kontaktpunkt eingebettet.^[47b] Dies schafft eine zusätzliche Barriere, die häufig übersehen wird. Sie kann das Verschmelzen der Mizellen verlangsamen oder sogar verhindern (Abschnitt 6.2.1).

Bei einer Ansammlung von Mizellen sollte deren erste Begegnung über zufällige Kollisionen (vor dem Verschmelzen der Polymerdomänen) ähnlich der Aggregation von anorganischen NP verlaufen (Abschnitt 5.2).^[91,92b] Im Unter-

schied zu anorganischen NP kommt es jedoch üblicherweise zu einer weitreichenden Koaleszenz der aggregierten Polymerdomänen, was den Aggregationsprozess irreversibel macht. Bei einem gleichzeitigen Fortschreiten von Aggregation und Strukturentwicklung hängt der Ausgang von der relativen Geschwindigkeit der beiden Prozesse ab. Es gibt einige mögliche Szenarien: 1) Wenn die Strukturentwicklung extrem effizient verläuft, wird es schwierig, die Mizellen in Zwischenstufenformen abzufangen. Die meisten Mizellen nehmen die bevorzugte Morphologie ein, sodass das Ergebnis gewöhnlich glatt und sauber ist. 2) Bei einer extrem langsamen Strukturentwicklung sind die meisten Produkte Zwischenstufen. Solche chaotischen Ergebnisse können leicht übersehen werden. 3) In dazwischen liegenden Fällen ist das Timing entscheidend. Die Wahrscheinlichkeit der Kollision sollte einer 2. Ordnung folgen, also von der Konzentration der Mizellen abhängen, die mit fortschreitender Aggregation abnimmt. Das mittlere Mizellenvolumen nimmt typischerweise um mehr als das 10-fache zu, was zu $< 1/10$ der anfänglichen Mizellenkonzentration und $< 1/100$ der anfänglichen Kollisionsrate führt.

Nach dem Verschmelzen muss sich die Polymerdomäne immer noch umwandeln und irgendwie die stabilste Struktur finden. Offensichtlich „kennt“ das Polymer die Richtung nicht und der Gesamtprozess wird durch die „unsichtbare Hand“ der Thermodynamik gesteuert, ebenso wie bei der Gleichgewichtseinstellung eines flüssigen Tropfens in eine runde Form (Abschnitt 3.2.1). Während die Thermodynamik mittlerweile, wie oben diskutiert, gut etabliert ist, bleiben die Umwandlungswege noch schwer fassbar. Welches sind die Zwischenzustände und was sind die Barrieren? Zum Beispiel ist es schwierig, die detaillierten Stufen zu erfassen, auf denen ein Zylinder sich in ein umschlossenes Vesikel umwandelt. Auch die Umwandlung eines lamellaren Blättchens in ein umschlossenes Vesikel ist mit zahlreichen Schritten des Falzens, Heftens und Entfernens der überlappenden Bereiche nicht gerade trivial. Unglücklicherweise wurden Themen wie diese bisher kaum in der Literatur diskutiert.^[89a,c,124,132]

6.2.1. Kinetische Wege bei der Umwandlung vom Zylinder zum Vesikel

In der Literatur wurde über mehrere schüsselähnliche Strukturen als Zwischenstufen bei der Zylinder-Vesikel-Umwandlung berichtet.^[121a,132a,g] In unserem Labor haben wir uns auf das System PS₁₅₄-*b*-PAA₄₉-Mizellen konzentriert, das sich aufgrund der langen PAA-Blöcke nur langsam (innerhalb von Stunden) entwickelt. Die Bedingungen werden so gewählt, dass die Vesikel der thermodynamische Endpunkt sind und die Polymermizellen werden dazu gebracht, sich langsam dorthin zu entwickeln. Dies ermöglichte uns, unter den gleichen Bedingungen eine Reihe von Zwischenstufen abzufangen. Auf dieser Grundlage wurde ein vollständiger Weg vorgeschlagen (Abbildung 25). Zunächst wird eine zylindrische Mizelle flach gedrückt, um einen lamellaren Abschnitt zu ergeben, der eingedrückt wird, um eine schüsselähnliche Zwischenstufe zu ergeben. Der kontinuierliche „Fluss“ des Polymers vom gebundenen Zylinder liefert das für die Umwandlung erforderliche Material. Die Schüssel wird tiefer und

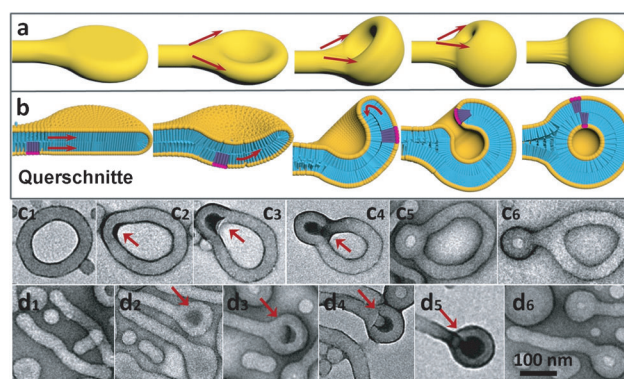


Abbildung 25. a) Ablauf der strukturellen Umwandlung von einem Zylinder zu einem Vesikel. b) Schnittdarstellung des Prozesses, wobei ein Bereich in Violett hervorgehoben ist, um das Fließen der Polymerdomäne zu verdeutlichen. c,d) Ausgewählte TEM-Aufnahmen, die typische Zwischenprodukte während der Umwandlung vom Zylinder zum Vesikel zeigen. Abdruck aus Lit. [47a] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2013 Wiley-VCH.

passiert das Stadium eines halben Vesikels und dann verengt sich die Öffnung. Schließlich wird durch das Schließen der Öffnung und die Ablösung des gebundenen Zylinders ein Vesikel erzeugt. Wir möchten betonen, dass die meisten dieser Stufen durch einfaches „Fließen“ der Polymerdomänen erreicht werden.

Die Berechnung des O/V-Verhältnisses für die Zwischenstufen zeigte keine offensichtliche Barriere bei der Formentwicklung (Abbildung 26 f). Der Weg geht hinsichtlich des abnehmenden O/V-Verhältnisses monoton bergab. Dieses Ergebnis widerspricht der Intuition, denn wenn es keine Barriere geben sollte, würden sich alle Strukturen mit ausreichend Material zu Vesikeln entwickeln, was den experimentellen Beobachtungen entgegensteht. Um die kinetisch abgefangenen Zwischenstufen zu erklären, schlagen wir vor, dass die Hauptbarriere eine Folge der molekularen Reorganisation innerhalb der Mizellen ist.

Eine einfache geometrische Analyse der Mizellen kann die Bedeutung der molekularen Reorganisation darin verdeutlichen. Schon das Biegen einer zweischichtigen Membran würde an der inneren Schicht eine Kompressionsspannung und an der äußeren Schicht eine Zugspannung induzieren. Um diese Spannungen abzubauen und eine dauerhafte Biegung zu erreichen, müssen Moleküle von der inneren in die äußere Schicht wandern, was einen zusätzlichen Schritt erzeugt, der ebenfalls berücksichtigt werden muss.

Die relative Leichtigkeit der Reorganisation kann durch Analyse der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen eingeschätzt werden. Genauer gesagt werden die hydrophoben Blöcke durch starke Wechselwirkungen (Van-der-Waals-, hydrophobe Wechselwirkungen usw.) stabilisiert, was auch für die hydrophilen Blöcke gilt (Solvatation, Entropie, H-Brücken usw.); es gibt jedoch nur schwache Wechselwirkungen zwischen den unpolaren hydrophoben Blöcken und den polaren hydrophilen Blöcken. Basierend darauf würde das parallele Wandern eines Moleküls innerhalb einer Domäne (Abbildung 26a) oder das Fließen der Domäne (Abbildung 26b) nur auf kleine Barrieren treffen, da nur

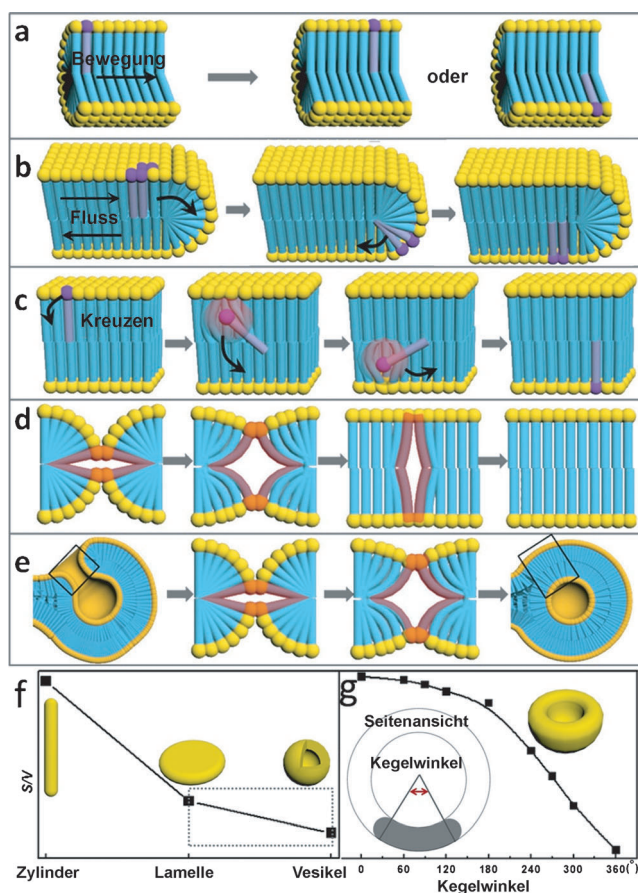


Abbildung 26. Analyse der kinetischen Barrieren hinsichtlich einer molekularen Reorganisation: a) parallele Bewegung von Amphiphilen in einer Mizelle, b) Vor- und Zurück-„Fließen“ einer gesamten Domäne, c) direkte Bewegung von Amphiphilen über eine hydrophobe Domäne, d) Verschmelzen von Mizellenfronten (der umgekehrte Prozess zerteilt die Mizelle), e) Eliminierung eines Lochs im Endstadium der Vesikelbildung. f) Berechnete O/V-Verhältnisse von Zylinder, Blättchen und Vesikel. g) Berechnete O/V-Verhältnisse für schüsselförmige Zwischenprodukte während des Übergangs vom Blättchen zum Vesikel. Abdruck aus Lit. [47a] mit freundlicher Genehmigung, Copyright 2013 Wiley-VCH.

wenige Wechselwirkungen gebrochen werden. Andererseits würde das Wandern eines Moleküls durch eine Membran (Abbildung 26c), das Verschmelzen und Zerteilen von Mizellen (Abbildung 26d) sowie das Schließen eines partiellen Vesikels (Abbildung 26e) als Folge der beeinträchtigten molekularen Wechselwirkungen auf eine große Barriere treffen. Die roten Bereiche in Abbildung 26c–e stellen mögliche, ungünstige Wechselwirkungen dar. Dass sie bei dem Umwandlungsprozess nicht vermieden werden können, deutet auf das Vorhandensein von energiereichen Zwischenstufen hin. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Schaffung von Hohlräumen in der PS-Domäne (Abbildung 26d,e) nur eine Möglichkeit ist. Es handelt sich keinesfalls um den einzigen Weg.

Mit dieser Diskussion möchten wir über die Formanalyse der Zwischenstufen hinausgehen und versuchen, den kinetischen Weg auf energiebasierten Argumenten zu begründen. Die experimentellen Beobachtungen in unserer Arbeit und in

der Literatur haben sich als konsistent mit dem mechanistischen Vorschlag erwiesen. Für die Polymerumwandlung sind niedrigere Barrieren zu erwarten, wenn kürzere oder weniger geladene hydrophile Blöcke verwendet werden^[47b,96b,125,133] oder wenn die hydrophoben Blöcke weniger stark miteinander wechselwirken (so dass sie leicht übereinander fließen können). Die relative Leichtigkeit der Polymerumwandlung kann basierend auf Zeit, Temperatur, Quellbedingungen usw. bewertet werden.^[47a]

6.2.2. Kinetische Kontrolle in komplexen Systemen

Bei amphiphilen Polymeren kann über die kinetische Kontrolle ein hoher Grad struktureller Komplexität erreicht werden. Zum Beispiel wurde gefunden, dass das Mischen verschiedener amphiphiler Polymere scheibenförmige Morphologien wie etwa Dreiecke und Quadrate ergibt.^[134] Diese Polymere weisen andere Packungsparameter auf und wahrscheinlich auch eine andere Mobilität. Die Segregation der Polymere führt zu halbrunden Kappen, die die Struktur während ihrer Formveränderung teilweise blockieren, was letztlich zu Mizellen mit multiplen Geometrien führt.

Andererseits wurden monovalente und divalente kolloidale Baueinheiten, die aus amphiphilen Blockcopolymeren bestanden, zur Schaffung hierarchischer Strukturen verwendet.^[135] Diese Baueinheiten waren im Wesentlichen phasengetrennte Mizellen, bei denen die hydrophoben Domänen während der nachfolgenden Organisation kinetisch blockiert waren. Als solche kann die Valenz der Baueinheiten ihren Einfluss beim Organisationsprozess ausüben, was binäre und ternäre Ordnungen ergibt.

Es ist denkbar, dass das Endprodukt unter kinetischer Kontrolle hochgradig vom Ausgangszustand und dem genauen Weg abhängt. Bei mehrfach wechselwirkenden Polymeren stellt die Klärung des Wegs offensichtlich eine größere Herausforderung dar.

6.3. Das T-K-Problem

Angeichts der strukturellen Komplexität von amphiphilen Polymeren und den zahlreichen Prozessen, die an deren Formveränderungen beteiligt sind, stellt die Bestimmung, ob eine beobachtete Struktur thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert ist, eine große Herausforderung dar.

Bei Polymersystemen können die experimentellen Parameter sich oftmals sowohl auf die thermodynamische Triebkraft als auch auf die kinetische Barriere auswirken. Dies ist sogar wahrscheinlicher als bei anderen Systemen. Daher ist das Konzipieren der experimentellen Bedingungen für die Reduzierung der Mehrdeutigkeit entscheidend. Die Zugabe von Wasser zu der DMF-Wasser-Lösung verursacht eine Umwandlung der PS-*b*-PAA-Mizellen zu Vesikeln (rechte Seite von Abbildung 24), kann aber auch ein Entquellen der Polymerdomänen bewirken, was eine noch langsamere Entwicklung zur Folge hat.^[47b,136] Zugabe von Säure^[124] oder Polyamin^[125] kann die negative Ladung der PAA-Blöcke neutralisieren, was die Ladungsabstoßung verringert. Infolgedessen würden sich die Mizellen in Richtung Vesikeln ent-

wickeln (Thermodynamik); dies würde aber auch die molekulare Reorganisation (Kinetik) erleichtern. Die Vergrößerung der Länge der hydrophoben Blöcke durch Polymerisation würde sowohl den thermodynamischen Endzustand als auch die Mobilität der Polymerdomäne verändern.^[124]

Zur Erklärung der Bildung von Polymernanostrukturen, insbesondere Vesikeln, wurden häufig thermodynamische Argumente herangezogen. Jedoch ist die Form selbst kein ausreichender Beleg. Zum Beispiel kann die Zugabe von Säure eine Entwicklung der PSPAA-Mizellen zu Vesikeln verursachen, aber eine Umkehr der Bedingungen (durch Basenneutralisation) kann die Vesikel normalerweise nicht zurück zu kugelförmigen Mizellen verwandeln. Dies ist wahrscheinlich eine Folge der großen Barriere bei der Trennung der Polymerdomänen (der umgekehrte Prozess von Abbildung 25 d). Als solche wären die Vesikel thermodynamisch instabil, aber kinetisch gefangen. Andererseits können wir uns ein hypothetisches Szenario vorstellen, bei dem der Aggregationsprozess sehr langsam verläuft, während die Strukturentwicklung effizient erfolgt. So würden sich alle Nanostrukturen zu den energieärmsten Formen entwickeln. Es wäre äußerst interessant, wenn man der Prozess in einem frühen Stadium, in dem viele der Nanostrukturen nicht über ausreichend Material zur Bildung von Vesikeln verfügen, abgefangen könnte. Die „Zwischenstufen“ wären mit der gegebenen Menge von Material thermodynamisch stabil, aber sie sind nicht stabil, wenn sie mittels Aggregation wachsen dürfen. In diesem speziellen Fall bedeutet die Beobachtung einer schüsselähnlichen Zwischenstufe nicht notwendigerweise, dass hier (hinsichtlich der Strukturentwicklung) eine kinetische Kontrolle vorliegt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Bildung von Nanostrukturen sind die mikroskopischen Prozesse zufällig und dynamisch. In dem Chaos entwickeln sich bekanntermaßen geordnete Nanostrukturen mit einer regelmäßigen Form, einheitlichen Größe und ausgedehnten Überstrukturen. Solch eine Ausordnung ist die Grundlage der Nanowissenschaften und Nanotechnologie, und es ist von entscheidender Bedeutung, deren Ursprung zu verstehen. Wir müssen von den Prinzipien beim Wachsen und Ausordnen der grundlegenden Baueinheiten ausgehen, bevor aufwendigere Nanostrukturen für weiterentwickelte Anwendungen hergestellt werden können. Die Etablierung von mechanistischen Vorschlägen auf der Basis von Energietermen ist ein erster Schritt hin zu einem rationalen Design und systematischen Ansatz.

Unter Verwendung von einfachen geometrischen Analysen und logischen Ableitungen haben wir gezeigt, dass es tatsächlich möglich ist, die relative Stabilität von Nanostrukturen während deren Wachstum, Ausordnung und Formentwicklung zu vergleichen. Die detaillierten Prozesse dabei wurden beschrieben und sorgfältig analysiert, so dass die mechanistischen Vorschläge widerspruchsfrei vorgestellt wurden. Die Haupttheorien und Hypothesen aus der Literatur wurden in unsere Diskussion eingebunden. Mithilfe spezifischer Beispiele haben wir erläutert, wie verschiedene

Faktoren miteinander wechselwirken und wie diese Wechselwirkungen zu den Observablen führen. Außerdem haben wir die fundamentalen Unterschiede zwischen den thermodynamisch und kinetisch kontrollierten Szenarien beleuchtet und befürworten eine solche Unterscheidung bei mechanistischen Vorschlägen.

Die Prinzipien der Thermodynamik und Kinetik sind universell. Die Anwendung dieser Argumentation auf die Nanosynthese ist notwendig und dringend erforderlich. Die Tatsache, dass das System derzeit nicht perfekt ist, sollte nicht dazu führen, dass diese Fragestellungen vermieden werden, sondern dazu anregen, dass mehr Forscher diese Fragen aufgreifen und diese zu beantworten suchen.

*Wir danken der A*Star (SERC 112-120-2011) von Singapur und der Singapore National Research Foundation (NRF) (Sustainable Energy (SinBeRISE) CREATE Programme through the Singapore-Berkeley Research Initiative) für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 4. März 2014

Online veröffentlicht am 23. Dezember 2014

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen

- [1] a) F. Baletto, R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **2005**, *77*, 371–423; b) J. E. McMurry, *Organic Chemistry*, 7. Aufl., Brooks/Cole, Belmont, CA, **2008**.
- [2] a) A. G. Catchpole, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1948**, 8–17; b) H. O. House, B. A. Tefertiller, H. D. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 935–942; c) J. d'Angelo, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2979–2990.
- [3] A. Cooksy, *Physical Chemistry: Thermodynamics, Statistical Mechanics & Kinetics*, Pearson, Boston: **2014**.
- [4] P. Zhang, F. Xu, A. Navrotsky, J. S. Lee, S. Kim, J. Liu, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5687–5693.
- [5] a) Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1998**, *28*, 153–184; b) J. C. Hulthen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3854–3863; c) B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171–1196.
- [6] M. A. Fox, J. K. Whitesell, *Organic Chemistry*, Jones and Bartlett, Sudbury, **1997**.
- [7] a) A. S. Barnard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 813–815; b) A. S. Barnard, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1688–1697.
- [8] C. Shang, Z.-P. Liu, *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 1838–1845.
- [9] a) D. Chandler, *Nature* **2005**, *437*, 640–647; b) W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610–1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545–1579; c) K. J. M. Bishop, C. E. Wilmer, S. Soh, B. A. Grzybowski, *Small* **2009**, *5*, 1600–1630.
- [10] T. P. Silverstein, *J. Chem. Educ.* **1998**, *75*, 116.
- [11] N. T. Southall, K. A. Dill, A. D. J. Haymet, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 521–533.
- [12] a) C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 28–35; b) I. A. Mudunkotuwa, V. H. Grassian, *J. Environ. Monit.* **2011**, *13*, 1135–1144; c) R. Dingreville, J. M. Qu, M. Cherkaoui, *J. Mech. Phys. Solids* **2005**, *53*, 1827–1854; d) G. Ouyang, C. X. Wang, G. W. Yang, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4221–4247.

- [13] a) R. C. Cammarata, K. Sieradzki, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1994**, 24, 215–234; b) K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1971**, 324, 301–313.
- [14] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103–1170.
- [15] N. Pradhan, D. Reifsnnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9500–9509.
- [16] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12528–12536.
- [17] a) Y. Feng, Y. Wang, H. Wang, T. Chen, Y. Y. Tay, L. Yao, Q. Yan, S. Li, H. Chen, *Small* **2012**, 8, 246–251; b) G. Lu, S. Z. Li, Z. Guo, O. K. Farha, B. G. Hauser, X. Y. Qi, Y. Wang, X. Wang, S. Y. Han, X. G. Liu, J. S. DuChene, H. Zhang, Q. C. Zhang, X. D. Chen, J. Ma, S. C. J. Loo, W. D. Wei, Y. H. Yang, J. T. Hupp, F. W. Huo, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 310–316; c) M. Sindoro, Y. Feng, S. Xing, H. Li, J. Xu, H. Hu, C. Liu, Y. Wang, H. Zhang, Z. Shen, H. Chen, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10072–10076; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9898–9902; d) H. Li, H. L. Xin, D. A. Muller, L. A. Estroff, *Science* **2009**, 326, 1244–1247.
- [18] Y. Yin, A. P. Alivisatos, *Nature* **2005**, 437, 664–670.
- [19] a) S. Polarz, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 3214–3230; b) C. Herring, *Phys. Rev.* **1951**, 82, 87–93.
- [20] a) Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 1153–1175; b) L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.* **1998**, 411, 186–202.
- [21] a) C.-Y. Chiu, Y. Li, L. Ruan, X. Ye, C. B. Murray, Y. Huang, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 393–399; b) W. A. Al-Saidi, H. Feng, K. A. Fichthorn, *Nano Lett.* **2012**, 12, 997–1001; c) B. Wu, N. Zheng, *Nano Today* **2013**, 8, 168–197; d) Q. Chen, N. V. Richardson, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, 73, 59–77; e) Y. N. Xia, Y. J. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 60–103; f) C. R. Bealing, W. J. Baumgardner, J. J. Choi, T. Hanrath, R. G. Hennig, *ACS Nano* **2012**, 6, 2118–2127; g) J. J. De Yoreo, P. M. Dove, *Science* **2004**, 306, 1301–1302.
- [22] M. Liu, Y. Zheng, L. Zhang, L. Guo, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 11752–11755.
- [23] a) R. D. James, K. F. Hane, *Acta Mater.* **2000**, 48, 197–222; b) A. G. Evans, R. M. Cannon, *Acta Metall.* **1986**, 34, 761–800.
- [24] a) P. W. Voorhees, *J. Stat. Phys.* **1985**, 38, 231–252; b) P. W. Voorhees, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1992**, 22, 197–215.
- [25] a) Q. Zhang, W. Li, L.-P. Wen, J. Chen, Y. Xia, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 10234–10239; b) D. Seo, J. C. Park, H. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14863–14870; c) C.-H. Kuo, T.-F. Chiang, L.-J. Chen, M. H. Huang, *Langmuir* **2004**, 20, 7820–7824.
- [26] a) V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847–4854; b) J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4714–4745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4630–4660.
- [27] D. Kaščiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*, Butterworth Heinemann, Oxford, **2000**.
- [28] T. Wang, D. LaMontagne, J. Lynch, J. Q. Zhuang, Y. C. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2804–2823.
- [29] J. R. Fried, *Polymer Science & Technology*, 2. Aufl., Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, **2013**.
- [30] a) M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802; b) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir* **2001**, 17, 6782–6786; c) M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [31] a) X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *Nature* **2000**, 404, 59–61; b) C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8706–8715; c) T. Hyeon, *Chem. Commun.* **2003**, 927–934.
- [32] a) S. G. Kwon, T. Hyeon, *Small* **2011**, 7, 2685–2702; b) C. de Mello Donegá, P. Liljeroth, D. Vanmaekelbergh, *Small* **2005**, 1, 1152–1162; c) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, 30, 545–610.
- [33] H. Sun, J. He, J. Wang, S.-Y. Zhang, C. Liu, T. Sritharan, S. Mhaisalkar, M.-Y. Han, D. Wang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9099–9110.
- [34] A. R. Tao, S. Habas, P. Yang, *Small* **2008**, 4, 310–325.
- [35] Y. Sun, Y. Xia, *Science* **2002**, 298, 2176–2179.
- [36] a) J. Zeng, Y. Zheng, M. Rycenga, J. Tao, Z.-Y. Li, Q. Zhang, Y. Zhu, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8552–8553; b) Y. Wang, D. Wan, S. Xie, X. Xia, C. Z. Huang, Y. Xia, *ACS Nano* **2013**, 7, 4586–4594.
- [37] Y. Ma, Q. Kuang, Z. Jiang, Z. Xie, R. Huang, L. Zheng, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9033–9036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8901–8904.
- [38] a) M. L. Personick, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 18238–18247; b) M. R. Langille, M. L. Personick, J. Zhang, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 14542–14554.
- [39] a) N. Wang, Y. Cai, R. Q. Zhang, *Mater. Sci. Eng. R* **2008**, 60, 1–51; b) M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1783–1791; c) Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim, Y. Q. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 353–389.
- [40] V. Germain, J. Li, D. Ingert, Z. L. Wang, M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 8717–8720.
- [41] a) Y. Xiong, J. M. McLellan, J. Chen, Y. Yin, Z.-Y. Li, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17118–17127; b) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia, *Langmuir* **2006**, 22, 8563–8570; c) J. Goebel, Q. Zhang, L. He, Y. Yin, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 567–570; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 552–555.
- [42] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, 3, 955–960.
- [43] C. Lofton, W. Sigmund, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, 15, 1197–1208.
- [44] a) M. J. Bierman, Y. K. A. Lau, A. V. Kvit, A. L. Schmitt, S. Jin, *Science* **2008**, 320, 1060–1063; b) S. A. Morin, M. J. Bierman, J. Tong, S. Jin, *Science* **2010**, 328, 476–480.
- [45] a) J. Gao, C. M. Bender, C. J. Murphy, *Langmuir* **2003**, 19, 9065–9070; b) C. J. Johnson, E. Dujardin, S. A. Davis, C. J. Murphy, S. Mann, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1765–1770.
- [46] X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang, N. Zheng, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 28–32.
- [47] a) C. Liu, L. Yao, H. Wang, Z. R. Phua, X. Song, H. Chen, *Small* **2013**, 1332–1340; b) C. Liu, G. Chen, H. Sun, J. Xu, Y. Feng, Z. Zhang, T. Wu, H. Chen, *Small* **2011**, 7, 2721–2726.
- [48] C. J. Murphy, N. R. Jana, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 80–82.
- [49] a) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4065–4067; b) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1957–1962; c) S.-S. Chang, C.-W. Shih, C.-D. Chen, W.-C. Lai, C. R. C. Wang, *Langmuir* **1999**, 15, 701–709.
- [50] Z. Huo, C.-k. Tsung, W. Huang, X. Zhang, P. Yang, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2041–2044.
- [51] N. Poudyal, G. S. Chaubey, V. Nandwana, C. B. Rong, K. Yano, J. P. Liu, *Nanotechnology* **2008**, 19.
- [52] a) T. J. Trentler, K. M. Hickman, S. C. Goel, A. M. Viano, P. C. Gibbons, W. E. Buhro, *Science* **1995**, 270, 1791–1794; b) M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y. Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* **2001**, 292, 1897–1899; c) M. Law, J. Goldberger, P. D. Yang, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2004**, 34, 83–122; d) W. Lu, C. M. Lieber, *J. Phys. D* **2006**, 39, R387–R406; e) S. Kuchibhatla, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* **2007**, 52, 699–913; f) H. J. Fan, P. Werner, M. Zacharias, *Small* **2006**, 2, 700–717.
- [53] J. He, Y. Wang, Y. Feng, X. Qi, Z. Zeng, Q. Liu, W. S. Teo, C. L. Gan, H. Zhang, H. Chen, *ACS Nano* **2013**, 7, 2733–2740.

- [54] a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 616–619; b) D. J. Smith, A. K. Petford-Long, L. R. Wallenberg, J. O. Bovin, *Science* **1986**, *233*, 872–875.
- [55] a) L. Ruan, C.-Y. Chiu, Y. Li, Y. Huang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3040–3046; b) B. J. Wiley, Y. Xiong, Z.-Y. Li, Y. Yin, Y. Xia, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 765–768.
- [56] a) E. Ringe, R. P. Van Duyne, L. D. Marks, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15859–15870; b) L. D. Marks, *J. Cryst. Growth* **1983**, *61*, 556–566.
- [57] B. Wiley, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1733–1739.
- [58] A. S. Barnard, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 24498–24504.
- [59] a) Q. Su, D. Xie, J. Zhang, G. Du, B. Xu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 9115–9121; b) A. Yasuda, N. Kawase, W. Mizutani, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13294–13298; c) L. J. Chen, W. W. Wu, *Mater. Sci. Eng. R* **2010**, *70*, 303–319; d) R. Sharma, *J. Mater. Res.* **2005**, *20*, 1695–1707; e) A. H. Zewail, *Science* **2010**, *328*, 187–193; f) R. Sharma, *Microsc. Res. Tech.* **2009**, *72*, 144–152; g) D. Li, M. H. Nielsen, J. J. De Yoreo, *Methods in Enzymology*, Bd. 532 (Hrsg.: J. D. Y. James), Academic Press, **2013**, S. 147–164.
- [60] a) R. Costi, A. E. Saunders, U. Banin, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4996–5016; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4878–4897; b) P. D. Cozzoli, T. Pellegrino, L. Manna, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1195–1208; c) C. de Mello Donegá, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1512–1546; d) C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559–3592.
- [61] a) H. Wang, L. Chen, Y. Feng, H. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1636–1646; b) S. Torza, S. G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **1970**, *33*, 67–83.
- [62] S. Xing, L. H. Tan, M. Yang, M. Pan, Y. Lv, Q. Tang, Y. Yang, H. Chen, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3286–3291.
- [63] a) E. Bauer, *Z. Kristallogr.* **1958**, *110*, 372; b) S. E. Habas, H. Lee, V. Radmilovic, G. A. Somorjai, P. Yang, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 692–697.
- [64] F.-R. Fan, D.-Y. Liu, Y.-F. Wu, S. Duan, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6949–6951.
- [65] a) L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, C. M. Lieber, *Nature* **2002**, *420*, 57–61; b) B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen, M. G. Bawendi, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9463–9475; c) X. Peng, M. C. Schlamp, A. V. Kadavanich, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7019–7029; d) J. J. Li, Y. A. Wang, W. Guo, J. C. Keay, T. D. Mishima, M. B. Johnson, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12567–12575.
- [66] a) F. Caruso, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 11–22; b) Y. J. Wong, L. Zhu, W. S. Teo, Y. W. Tan, Y. Yang, C. Wang, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11422–11425; c) C. Xue, X. Chen, S. J. Hurst, C. A. Mirkin, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 4071–4074.
- [67] a) Y. Kang, T. A. Taton, *Macromolecules* **2005**, *38*, 6115–6121; b) Y. Kang, T. A. Taton, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 413–416; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 409–412; c) H. Y. Chen, S. Abraham, J. Mendenhall, S. C. Delamarre, K. Smith, I. Kim, C. A. Batt, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 388–392.
- [68] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R. N. Muller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064–2110.
- [69] T. Pellegrino, L. Manna, S. Kudera, T. Liedl, D. Koktysh, A. L. Rogach, S. Keller, J. Radler, G. Natile, W. J. Parak, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 703–707.
- [70] a) A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194–5261; b) J. Du, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402–2416.
- [71] Y. Feng, J. He, H. Wang, Y. Y. Tay, H. Sun, L. Zhu, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2004–2007.
- [72] L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3168–3181.
- [73] B.-S. Kim, J.-M. Qiu, J.-P. Wang, T. A. Taton, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1987–1991.
- [74] a) Y. Jin, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17774–17776; b) S. H. Hu, X. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7234–7237; c) Y. Jin, X. Gao, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 571–576.
- [75] a) R. Bardhan, N. K. Grady, T. Ali, N. J. Halas, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6169–6179; b) T. Pham, J. B. Jackson, N. J. Halas, T. R. Lee, *Langmuir* **2002**, *18*, 4915–4920; c) R. Bardhan, S. Mukherjee, N. A. Mirin, S. D. Levit, P. Nordlander, N. J. Halas, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *114*, 7378–7383; d) Q. Zhang, J. Ge, J. Goebel, Y. Hu, Y. Sun, Y. Yin, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1905–1909; e) H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *40*, 53–62; f) C. Loo, A. Lin, L. Hirsch, M. H. Lee, J. Barton, N. J. Halas, J. West, R. Drezek, *Technol. Cancer Res. Treat.* **2004**, *3*, 33–40.
- [76] H. Zhang, Y. J. Li, I. A. Ivanov, Y. Q. Qu, Y. Huang, X. F. Duan, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2927–2930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2865–2868.
- [77] a) B. Lim, H. Kobayashi, T. Yu, J. G. Wang, M. J. Kim, Z. Y. Li, M. Rycenga, Y. N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2506; b) J. Zeng, C. Zhu, J. Tao, M. S. Jin, H. Zhang, Z. Y. Li, Y. M. Zhu, Y. N. Xia, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2404–2408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2354–2358; c) C. Zhu, J. Zeng, J. Tao, M. C. Johnson, I. Schmidt-Krey, L. Blubaugh, Y. M. Zhu, Z. Z. Gu, Y. N. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15822–15831; d) X. H. Xia, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 6038–6042.
- [78] a) M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. Macfarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736–3827; b) C. R. Martin, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1739–1746.
- [79] a) J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick, *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 271–290; b) G. Z. Cao, D. W. Liu, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, *136*, 45–64.
- [80] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2001**, *17*, 6368–6374.
- [81] C. Wang, Y. Hu, C. M. Lieber, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8902–8903.
- [82] Y.-S. Chen, W. Frey, S. Kim, P. Kruizinga, K. Homan, S. Emelianov, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 348–354.
- [83] M. Yang, T. Chen, W. S. Lau, Y. Wang, Q. Tang, Y. Yang, H. Chen, *Small* **2009**, *5*, 198–202.
- [84] Q. S. Wei, J. Ji, J. C. Shen, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 645–650.
- [85] Q. Li, R. Jiang, T. Ming, C. Fang, J. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 7070–7077.
- [86] T. Chen, M. Yang, X. Wang, L. H. Tan, H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11858–11859.
- [87] a) J. Xu, Y. Wang, X. Qi, C. Liu, J. He, H. Zhang, H. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6135–6139; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6019–6023; b) T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa, A. K. Datye, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1720–1730.
- [88] a) L. Meli, P. F. Green, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1305–1312; b) M. T. Swihart, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, *8*, 127–133; c) M. A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L. F. Allard, P. J. Ferreira, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 025701.
- [89] a) M. Xiao, G. Xia, R. Wang, D. Xie, *Soft Matter* **2012**, *8*, 7865–7874; b) M. Li, H. Schnablegger, S. Mann, *Nature* **1999**, *402*, 393–395; c) H. Wang, Y.-T. Liu, H.-J. Qian, Z.-Y. Lu, *Polymer* **2011**, *52*, 2094–2101; d) M. Grzelczak, J. Vermant, E. M. Furst, L. M. Liz-Marzan, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- [90] Z. Lu, Y. Yin, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6874–6887.
- [91] H. Wang, L. Chen, X. Shen, L. Zhu, J. He, H. Chen, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8145–8149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8021–8025.
- [92] a) K. Liu, Z. Nie, N. Zhao, W. Li, M. Rubinstein, E. Kumacheva, *Science* **2010**, *329*, 197–200; b) X. Wang, G. Li, T. Chen, M. Yang, Z. Zhang, T. Wu, H. Chen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2643–2647.

- [93] a) M. Yang, G. Chen, Y. Zhao, G. Silber, Y. Wang, S. Xing, Y. Han, H. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 11850–11860; b) B. Derjaguin, *Kolloid-Z.* **1934**, *69*, 155–164.
- [94] Z. Nie, D. Fava, E. Kumacheva, S. Zou, G. C. Walker, M. Rubinstein, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 609–614.
- [95] Y. Wang, G. Chen, M. Yang, G. Silber, S. Xing, L. H. Tan, F. Wang, Y. Feng, X. Liu, S. Li, H. Chen, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 87.
- [96] a) L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728–1731; b) L. Zhang, K. Yu, A. Eisenberg, *Science* **1996**, *272*, 1777–1779; c) L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8805–8815.
- [97] a) C. Lin, Y. Liu, S. Rinker, H. Yan, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1641–1647; b) Y. Ofir, B. Samanta, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1814–1825; c) S. J. Tan, M. J. Campolongo, D. Luo, W. Cheng, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 268–276; d) S. Sotiropoulou, Y. Sierra-Sastre, S. S. Mark, C. A. Batt, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 821–834.
- [98] Y. Huang, C.-Y. Chiang, S. K. Lee, Y. Gao, E. L. Hu, J. D. Yoreo, A. M. Belcher, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1429–1434.
- [99] a) S. A. Davis, M. Breulmann, K. H. Rhodes, B. Zhang, S. Mann, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3218–3226; b) Y. Ofir, B. Samanta, V. M. Rotello, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1814–1823; c) S. I. Lim, C. J. Zhong, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 798–808; d) Y. Y. Mai, A. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1657–1666.
- [100] a) C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Science* **1995**, *270*, 1335–1338; b) C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Nature* **1998**, *396*, 444–446; c) C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 371–404; d) M. P. Pileni, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3358–3371; e) Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 13–30.
- [101] a) A. S. Urban, X. Shen, Y. Wang, N. Large, H. Wang, M. W. Knight, P. Nordlander, H. Chen, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4399–4403; b) A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, T. Alantzi, B. Goris, J. Pérez-Juste, S. Bals, G. Van Tendeloo, S. H. Donaldson, B. F. Chmelka, J. N. Israelachvili, L. M. Liz-Marzán, *ACS Nano* **2012**, *6*, 11059–11065.
- [102] a) D. J. Wales, H. A. Scheraga, *Science* **1999**, *285*, 1368–1372; b) R. S. Berry, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2379–2394; c) D. J. Wales, J. P. K. Doye, M. A. Miller, P. N. Mortenson, T. R. Walsh, *Advances in Chemical Physics*, Bd. 115 (Hrsg.: I. Prigogine, S. A. Rice), Wiley, New York, **2000**, S. 1–111.
- [103] a) Z. Zhuang, Q. Peng, B. Zhang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10482–10483; b) P. Li, Q. Peng, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 941–946; c) Z. Huo, C. Chen, X. Liu, D. Chu, H. Li, Q. Peng, Y. Li, *Chem. Commun.* **2008**, 3741–3743; d) F. Bai, D. Wang, Z. Huo, W. Chen, L. Liu, X. Liang, C. Chen, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6770–6773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6650–6653; e) Y. Nagaoka, O. Chen, Z. Wang, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2868–2871; f) J. Zhuang, H. Wu, Y. Yang, Y. C. Cao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14166–14167.
- [104] a) Z. Quan, J. Fang, *Nano Today* **2010**, *5*, 390–411; b) T. Wang, J. Zhuang, J. Lynch, O. Chen, Z. Wang, X. Wang, D. LaMontagne, H. Wu, Z. Wang, Y. C. Cao, *Science* **2012**, *338*, 358–363; c) M. R. Jones, R. J. Macfarlane, B. Lee, J. A. Zhang, K. L. Young, A. J. Senesi, C. A. Mirkin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 913–917.
- [105] a) A. M. Kalsin, M. Fialkowski, M. Paszewski, S. K. Smoukov, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski, *Science* **2006**, *312*, 420–424; b) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, N. A. Kotov, S. O'Brien, C. B. Murray, *Nature* **2006**, *439*, 55–59; c) A. E. Saunders, B. A. Korgel, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 61–65.
- [106] a) E. Auyeung, J. I. Cutler, R. J. Macfarlane, M. R. Jones, J. Wu, G. Liu, K. Zhang, K. D. Osberg, C. A. Mirkin, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 24–28; b) C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, R. C. Mucic, J. J. Storhoff, *Nature* **1996**, *382*, 607–609; c) E. Auyeung, T. Li, A. J. Senesi, A. L. Schmucker, B. C. Pals, M. O. de L-a Cruz, C. A. Mirkin, *Nature* **2014**, *505*, 73–77; d) D. Nykypanchuk, M. M. Maye, D. van der Lelie, O. Gang, *Nature* **2008**, *451*, 549–552; e) R. J. Macfarlane, B. Lee, M. R. Jones, N. Harris, G. C. Schatz, C. A. Mirkin, *Science* **2011**, *334*, 204–208.
- [107] a) L. Cademartiri, J. Bertolotti, R. Sapienza, D. S. Wiersma, G. von Freymann, G. A. Ozin, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *110*, 671–673; b) Z. A. Peng, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3343–3353; c) B. Abécassis, F. Testard, O. Spalla, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 115504.
- [108] Y. S. Xia, T. D. Nguyen, M. Yang, B. Lee, A. Santos, P. Podsiadlo, Z. Y. Tang, S. C. Glotzer, N. A. Kotov, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 580–587.
- [109] a) Z. Tang, N. A. Kotov, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 951–962; b) T. Hu, Y. Gao, Z. L. Wang, Z. Y. Tang, *Front. Phys. China* **2009**, *4*, 487–496.
- [110] a) K. K. Caswell, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, C. J. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13914–13915; b) Z. Sun, W. Ni, Z. Yang, X. Kou, L. Li, J. Wang, *Small* **2008**, *4*, 1287–1292; c) S. Zhang, X. Kou, Z. Yang, Q. Shi, G. D. Stucky, L. Sun, J. Wang, C. Yan, *Chem. Commun.* **2007**, 1816–1818; d) T. Chen, H. Wang, G. Chen, Y. Wang, Y. Feng, W. S. Teo, T. Wu, H. Chen, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3087–3094; e) N. Zhao, K. Liu, J. Greener, Z. Nie, E. Kumacheva, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3077–3081.
- [111] a) K. Nakata, Y. Hu, O. Uzun, O. Bakr, F. Stellacci, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4294–4299; b) G. A. DeVries, M. Brunnbauer, Y. Hu, A. M. Jackson, B. Long, B. T. Neltner, O. Uzun, B. H. Wunsch, F. Stellacci, *Science* **2007**, *315*, 358–361.
- [112] B. Y. Kim, I.-B. Shim, O. L. A. Monti, J. Pyun, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 890–892.
- [113] a) Z. Tang, N. A. Kotov, M. Giersig, *Science* **2002**, *297*, 237–240; b) M. Li, S. Johnson, H. Guo, E. Dujardin, S. Mann, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 851–859.
- [114] M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6955–6964.
- [115] a) H. Xia, G. Su, D. Wang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3814–3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3726–3730; b) H. Zhang, D. Wang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4048–4051; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3984–3987.
- [116] G. Gompper, M. Schick, *Soft Matter*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 1–16.
- [117] a) Y. Mai, A. Eisenberg, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5969–5985; b) C. Cai, Y. Li, J. Lin, L. Wang, S. Lin, X.-S. Wang, T. Jiang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7886–7890; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7732–7736.
- [118] L. Zhang, H. Shen, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1997**, *30*, 1001–1011.
- [119] a) C. Stoffelen, J. Voskuhl, P. Jonkheijm, J. Huskens, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3468–3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3400–3404; b) H. Wang, S. Wang, H. Su, K.-J. Chen, A. L. Armijo, W.-Y. Lin, Y. Wang, J. Sun, K.-i. Kamei, J. Czernin, C. G. Radu, H.-R. Tseng, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4408–4412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4344–4348; c) C. Stoffelen, J. Huskens, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6740–6742.
- [120] D. E. Discher, A. Eisenberg, *Science* **2002**, *297*, 967–973.
- [121] a) L. Chen, H. Shen, A. Eisenberg, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9488–9497; b) S. E. Burke, A. Eisenberg, *Langmuir* **2001**, *17*, 6705–6714.
- [122] L. Zhang, C. Bartels, Y. Yu, H. Shen, A. Eisenberg, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 5034–5037.
- [123] a) A. Blanz, S. P. Armes, A. J. Ryan, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 267–277; b) M. Antonietti, S. Förster, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1323–1333; c) R. Nagarajan, *Langmuir* **2001**, *18*, 31–38.
- [124] H. Shen, L. Zhang, A. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2728–2740.

- [125] D. J. Pochan, Z. Chen, H. Cui, K. Hales, K. Qi, K. L. Wooley, *Science* **2004**, 306, 94–97.
- [126] T. Azzam, A. Eisenberg, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7603–7607; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7443–7447.
- [127] a) S. Garnier, A. Laschewsky, *Colloid. Polym. Sci.* **2006**, 284, 1243–1254; b) S. Jain, F. S. Bates, *Science* **2003**, 300, 460–464.
- [128] a) P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, *Macromolecules* **1994**, 27, 2414–2425; b) G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, *Macromolecules* **1994**, 27, 4145–4159.
- [129] Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1976**, 6, 201–232.
- [130] a) H. Jin, W. Huang, X. Zhu, Y. Zhou, D. Yan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5986–5997; b) Y. Zhou, W. Huang, J. Liu, X. Zhu, D. Yan, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 4567–4590; c) Y. Zhou, D. Yan, *Chem. Commun.* **2009**, 1172–1188.
- [131] O. Terreau, L. Luo, A. Eisenberg, *Langmuir* **2003**, 19, 5601–5607.
- [132] a) A. Rank, S. Hauschild, S. Förster, R. Schubert, *Langmuir* **2009**, 25, 1337–1344; b) H. Tan, Z. Wang, J. Li, Z. Pan, M. Ding, Q. Fu, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 146–151; c) Y. Han, J. Cui, W. Jiang, *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 9208–9214; d) J. Cui, W. Jiang, *Langmuir* **2010**, 26, 13672–13676; e) P. He, X. Li, D. Kou, M. Deng, H. Liang, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 204905; f) J. Cui, W. Jiang, *Langmuir* **2011**, 27, 10141–10147; g) A. Blanas, J. Madsen, G. Battaglia, A. J. Ryan, S. P. Armes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16581–16587.
- [133] H. Cui, Z. Chen, S. Zhong, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Science* **2007**, 317, 647–650.
- [134] J. Zhu, S. Zhang, K. Zhang, X. Wang, J. W. Mays, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Nat. Commun.* **2013**, 4.
- [135] a) A. H. Groschel, A. Walther, T. I. Lobling, F. H. Schacher, H. Schmalz, A. H. E. Müller, *Nature* **2013**, 503, 247–251; b) R. C. Hayward, D. J. Pochan, *Macromolecules* **2010**, 43, 3577–3584; c) A. H. Gröschel, F. H. Schacher, H. Schmalz, O. V. Borisov, E. B. Zhulina, A. Walther, A. H. E. Müller, *Nat. Commun.* **2012**, 3, 710; d) J. H. Zhu, S. Y. Zhang, F. W. Zhang, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Adv. Funct. Mater.* **2013**, 23, 1767–1773.
- [136] Y. Yu, L. Zhang, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1998**, 31, 1144–1154.