

Multilayer Thin Films



Herausgegeben von Gero Decher und Joseph B. Schlenoff. Wiley-VCH, Weinheim 2003. 524 S., geb., 179.00 €.—ISBN 3-527-30440-1

Seit der „Wiederentdeckung“ der bereits 1966 von Iler in Ansätzen beschriebenen Methode der „Layer by Layer“-Beschichtung (LbL) von geladenen Oberflächen mit gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten durch Decher et al. im Jahre 1990 ist eine exponentiell ansteigende Zahl von Publikationen zu diesem Thema zu verzeichnen, die 2002 über 200 betrug. Gründe dafür sind die Einfachheit der Methode, ihre extrem breite Variabilität und die für Anwendungen wichtige hohe Stabilität der Schichten. Obwohl in den letzten Jahren bereits mehr als acht Übersichtsartikel zur LbL-Technik erschienen sind, war eine umfassende Übersicht in Form eines Buches mehr als überfällig. Das nun vorliegende Werk gibt sowohl einen guten Überblick über die vielfältigen Anwendungen der LbL-Methode in Physik, Chemie, Pharmazie, Biochemie und Biomedizin als auch detaillierte Erklärungen zu den wichtigen wissenschaftlichen Grundlagen der Methode.

Die außerordentliche Breite der Anwendungsgebiete macht es naturgemäß schwer, ein für jedermann interessantes und verständliches Buch zusammenzustellen. Mit der Auswahl der Themen, die von führenden Wissenschaftlern der „LbL-Community“ in dem Buch dargestellt werden, ist diese Schwierigkeit jedoch bemerkenswert gut gemeistert worden. Allerdings wäre eine übersichtlichere Gliederung des Buches in Grundlagen und Aufbau der Filme, Eigenschaften, Anwendungen und vielleicht Übertragung auf kolloidale Systeme für den Leser besser gewesen. Nach einem sinnvoll strukturierten Anfang entsteht der Eindruck einer willkürlichen Reihenfolge der Autoren und Themen. So folgen einem guten Überblick zu den Entwicklungen,

Leistungen und Perspektiven der LbL-Technologie von Decher drei Kapitel, die grundlagenorientiert die wissenschaftlichen Hintergründe der Methode darlegen. Hier werden die bereits wesentlich länger untersuchte Polyelektrolytkomplexbildung in Lösung behandelt und die Theorien zur Polyelektrolytadsorption und zur Bildung von Multischichten vermittelt. Im vierten Kapitel berichtet Schlenoff über die grundlegenden Eigenschaften von LbL-Filmen wie Ladungszustände, Permeabilität und Stabilität und deren Verhalten gegenüber Salzen oder pH-Änderungen. Nach dem Lesen dieses sehr interessanten Beitrags werden viele Probleme, Vorteile und mögliche Anwendungen der LbL-Filme bereits ersichtlich, die in den folgenden Kapiteln des Buches erörtert werden. An dieser Stelle hätte das Kapitel 14 von Kurth und von Klitzing folgen müssen, das ebenfalls sehr kompetent und mit allgemeiner Bedeutung auf grundlegende Untersuchungen zur Filmstruktur und Auswirkungen der Herstellungsparameter auf die Filmeigenschaften eingeht. Stattdessen verliert sich in den folgenden Artikeln allmählich der rote Faden des Buches.

Das spannende und knappe Kapitel 5 von Rubner zeigt eindrucksvoll, wie die LbL-Methode mit intelligenten physikalisch-chemischen Variationen zu einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten in modernen Dünnschichttechnologien in der Photonik und Elektronik führt. In Verbindung mit der Herstellung kleiner Strukturen durch „Microcontact printing“ ergibt die Verwendung von schwachen Polysäuren und -basen zur Multilayerbeschichtung pH-schaltbare Filme, die als mikroporöse Filme, als LEDs oder durch Abscheidung dünner Metallfilme als dielektrische Spiegel zum Einsatz kommen. Die hier aufgeführten Techniken und Methoden werden im Kapitel 10 von Hammond ausführlicher und zum Teil wiederholend beschrieben, wobei dort der Schwerpunkt mehr auf der lateralen Strukturierung liegt.

Dem Einbau von Proteinen und bioaktiven Stoffen in LbL-Schichten kommt in der Biochemie und Biomedizin eine außerordentliche Bedeutung zu. Diese Thematik ist in dem Buch unterrepräsentiert und nur im zweiten

Teil von Kapitel 6 als Übersicht zu finden. Die Ausweitung der LbL-Materialien von Polyelektrolyten auf Plättchenkolloide wie Hektorit, Laponit oder Graphitoxid und die interessanten Auswirkungen auf die LbL-Filmstruktur werden in den Kapiteln 7 und 9 dargestellt. Im Kapitel 8 werden von Kotov funktionale Nanopartikel zur Herstellung von fluoreszierenden und magnetischen Beschichtungen vorgestellt. Eindrucksvoll werden die Vorteile heterogener LbL-Schichten gegenüber herkömmlichen homogenen Systemen gezeigt. Zum Beispiel ergibt die nanometergenaue Schichtabscheidung von Halbleiterpartikeln mit großenabhängiger Lichtemission Nano-Regenbögen, die in der Summe nahezu weißes Licht emittieren.

In den Kapiteln 11, 15 und 16 werden wichtige photo- und elektrochemische sowie elektrooptische Eigenschaften der Schichtstrukturen beschrieben. Die Kapitel 12 und 13 beschäftigen sich unter anderem mit der Übertragung der LbL-Technologie auf sphärische, kolloidale Partikel. Derartige Strukturen erlauben Untersuchungen von LbL-Filmen mit zusätzlichen Methoden, die für ebene Filme nicht anwendbar sind. Unter applikativen Gesichtspunkten hat diese Entwicklung eine enorme Bedeutung, da das Film-Substrat-Verhältnis bei LbL-Filmen auf Kolloiden wesentlich größer als bei planaren Filmen ist und damit die Funktionalität der Filme besser ausgenutzt werden kann.

Ein sich seit 1998 etablierendes Teilgebiet der Multischichtfilme wird von Möhwald et al. kompetent abgehandelt. Durch Herauslösen des Kerns aus LbL-beschichteten Kolloiden können leere Polyelektrolytkapseln erhalten werden. Diese semipermeablen Kapseln in Größen von 100 nm bis 10 µm sind als Reaktionscontainer für kontrollierte Freisetzung in der Pharmazie oder auch als Modellsysteme für natürliche Zellen hochinteressant. Im Unterschied zu den planaren LbL-Filmen auf Substraten stehen Eigenschaften wie mechanische Stabilität, Permeabilität und Präzipitation von Stoffen an der (inneren) Oberfläche der Kapselwände im Fokus des Interesses. Teilweise weisen die Kapselwände trotz gleichen Materials andere Eigenschaften als planare Filme auf, etwa eine

deutlich höhere Permeabilität oder eine Schrumpfung der Kapseloberfläche bei Temperaturen über 60 °C. Leider werden diese bedeutsamen Unterschiede zu wenig diskutiert.

In den Kapiteln 15 und 17 werden Studien zur Permeabilität von planaren LbL-Filmen vorgestellt, die sie für Anwendungen in der Pervaporation und als Filter für Gase und Ionen empfehlen. Verschiedene Möglichkeiten zur Variation der Permeabilität und Selektivität von Polyelektrolytfilmen werden in beiden Artikeln anhand von Experimenten und Modellen übersichtlich dargestellt.

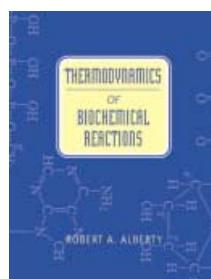
Jedes Kapitel enthält einen Literaturteil, wobei meist die gleichen Artikel zitiert werden. Ein zentrales Literaturregister hätte etliche Seiten eingespart. Ebenfalls hätte eine einheitliche Verwendung der Vielzahl von Abkürzungen für die Polymere innerhalb des Buches die Lesbarkeit deutlich erhöht. So muss beim Blättern erst die spezielle Definition der vom jeweiligen Autor verwendeten Abkürzung neu gesucht oder nachgeschlagen werden.

Insgesamt ist dieses Buch jedoch ein wertvoller Beitrag zum Verständnis des sich rasch entwickelnden Gebietes der LbL-Filme, in dem sowohl die Grundlagen als auch die faszinierenden Anwendungsmöglichkeiten dieser Technologie adäquat dargestellt sind. Damit ist die Lektüre sowohl Neueinsteigern als auch langjährig auf diesem Gebiet arbeitenden Wissenschaftlern dringend zu empfehlen. Da kein alternatives Buch auf dem Markt existiert, wird es sich bald als Standardwerk für diesen Forschungszweig etablieren.

Lars Dähne
Capsulution Nanoscience AG
Berlin

DOI: [10.1002/ange.200385998](https://doi.org/10.1002/ange.200385998)

Thermodynamics of Biochemical Reactions



Von Robert A. Alberty, Wiley-Interscience, Hoboken 2003, 395 S., geb., 69,95 \$.—ISBN 0-471-22851-6

Die lebensunterhaltenden Reaktionen finden in einer äußerst komplexen Umgebung statt. Das Cytoplasma ist in erster Linie eine in unterschiedliche lebenswichtige Sektoren eingeteilte wässrige Pufferlösung mit Hunderten von möglichen Reaktanten und bestimmten Konzentrationen an Metall-Ionen. Es ist noch weiter von den idealen Lösungen der klassischen physikalischen Chemie entfernt als die stark vereinfachten biochemischen Lösungen, die im Labor verwendet werden. Sogar in einfachen biochemischen Systemen ist die Thermodynamik sehr kompliziert, da die Reaktanten für gewöhnlich in mehr als einer Form auftreten, z.B. wenn der Reaktant einen pK_a -Wert hat, der in der Nähe des interessierenden pH-Werts liegt, oder wenn er reversibel Metall-Ionen bindet. In jedem Fall muss zumindest eine der Formen ionisch sein, und die Aktivitätskoeffizienten von Ionen sind Funktionen der Ionenstärke.

Derartige Systeme sorgfältig und umfassend zu beschreiben, ist folglich ein kompliziertes Unterfangen, denn große Mengen an genauen Daten sind erforderlich und Mathematik auf hohem Niveau muss angewendet werden. Eine wichtige Aussage in dem Buch ist, dass Legendre-Transformationen die Berechnung thermodynamischer Größen für den Anwender erleichtern. Es eine gelungene Einführung in die theoretischen Grundlagen und vor allem ein nützlicher Leitfaden für Forscher zur Berechnung thermodynamischer Größen von biochemischen Prozessen, wobei Bereiche wie Enzymkinetik und Pharmakodynamik ebenfalls berücksichtigt werden. Der Autor stellt eine allgemeine Methode zur Thermodynamik

mikuntersuchung vor, mit der Effekte von wechselnden pH-Werten, freie Konzentrationen von Reaktanten-gebundenen Metall-Ionen und stationäre Konzentrationen von Coenzymen in bestimmten Systemen berechnet werden können.

Für quantitative Berechnungen solcher Systeme ist ein Computer mit entsprechendem Programm unerlässlich. Als Software empfiehlt der Autor das weit verbreitete Programm „Mathematica“ und demonstriert seine Verwendung für Berechnungen, zur Problemlösung und zum Erstellen von Tabellen und Abbildungen. In der zweiten Hälfte des Buchs werden eine Datenbank für den PC, Programme, und ausgearbeitete Lösungen (Mathematica) von Computerproblemen vorgestellt. Die Datenbank (BasicBiochemData2) kann aus dem Internet heruntergeladen werden.

Das Buch ist in zwei Teile geteilt. In elf Kapiteln werden die grundlegenden Prinzipien der Thermodynamik und Anwendungen auf verschiedene Typen von Systemen mit entsprechendem mathematischem Hintergrund beschrieben. Biochemische Systeme mit wachsender Komplexität werden behandelt. Die Kapitel 7–11 beschäftigen sich beispielsweise mit der Thermodynamik der Ligandbindung an Proteine, dem Phasengleichgewicht in wässrigen Systemen, Oxidationen und Reduktionen, Kalorimetrie und der Verwendung von Partitionsfunktionen. Der zweite Teil umfasst elf, den Themen der elf Kapitel im ersten Teil entsprechende Aufgaben und deren detailliert ausgearbeitete Lösungen.

Die Thermodynamik bietet Chemikern und Biochemikern eine systematische und objektive Grundlage zur Analyse experimenteller Ergebnisse. Aber letztendlich sind es (bio)chemisches Wissen und Intuition, die uns erkennen lassen, was sich in einem untersuchten System abspielt. Das vorliegende Buch schafft eine ausgezeichnete Grundlage für die faszinierende Situation, in der Intuition ins Spiel kommen kann.

Robert Albertys aktuellstes Buch – sein erstes war der „Daniels/Alberty“, ein Generationen von Studierenden bekanntes Lehrbuch der Physikalischen Chemie – ist klar geordnet, verständlich