

Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des
akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte
Dissertation

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Michael Noyong
aus Essen

Aachen 2005

Berichter: Universitätsprofessor Dr. U. Simon
Universitätsprofessor Dr. G. von Plessen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.12.2005

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online
verfügbar.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

NIEMEYER, C. M.; CEYHAN, B.; NOYONG, M.; SIMON, U.: Bifunctional DNA-Gold Nanoparticle Conjugates as Building Blocks for the Self-Assembly of Cross-Linked Particle Layers. In: *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 311 (2003), S. 995-999.

NOYONG, M.; GLODDEK, K.; SIMON, U.: Immobilization of Gold Nanoparticles on DNA. In: *Mater. Res. Soc. Proc.* 735 (2003), S. 153-158.

Danksagung

Diese Arbeit wurde angefertigt im Fachbereich Chemie der RWTH Aachen, Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Simon.

Mein Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. U. Simon für die Freiheit bei der Auswahl des Themas, für die gewährte Selbständigkeit bei der Bearbeitung, sowie die Gelegenheit, viele Aspekte mit Ihm kritisch zu hinterfragen und zu diskutieren.

Herrn Prof. Dr. G. von Plessen für die freundliche Übernahme des Korreferats und für zahlreiche hilfreiche Fachgespräche.

Allen meinen Kolleginnen und Kollegen in der Arbeitsgruppe für die angenehme Arbeitsatmosphäre, und insbesondere für die Geduld und Diskussionsbereitschaft in unseren Seminaren. Hervorheben möchte ich Dr. Daniel Sanders, der mir die Arbeit beim Auszählen der Partikel durch sein Programm wesentlich erleichtert hat. Ein besonderer Dank geht auch an Dipl.-Biol. Kirsten Gloddek, die mich mit ihren Goldpartikeln auf die Idee mit den eindimensionalen Strukturen gebracht hat und mich bei der Auswahl des Komplexes sowie beim Umgang mit DNA beraten hat.

Herrn Prof. Dr. C. M. Niemeyer und Dr. B. Ceyhan für die Bereitstellung der Proben mit zweidimensionalen Aggregaten sowie für die anregenden Diskussionen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. G. von Plessen, und hier besonders Dipl.-Phys. Christian Dahmen für die stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. U. Kreibitz für die fruchtbaren Diskussionen und Denkanstöße.

Dr. W. Tillmann im DWI für die Raman-Messungen und Dipl.-Chem. Uli Hamacher im Institut für Anorganische Chemie für die Hilfe bei den IR-Messungen.

Herrn Prof. Dr. J. Mayer, Dr. Th. Weirich und den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern im GFE für die TEM-Messungen.

Dr. Stefan Geysler für Rat und Tat, wenn ich bei Problemen mit PCs und Server mit meinem Latein am Ende war.

Den Werkstätten im Institut für Anorganische Chemie für die Lösung so mancher elektronischer und mechanischer Probleme.

Dr. Uwe Couhorn und Dr. Marion Franke, die mir auch nach Ihrer Zeit im Institut nicht nur mit fachlichem Rat zur Seite gestanden haben.

All denen, die hier nicht namentlich genannt sind, aber dennoch zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meiner Familie, auf deren Hilfe ich zu jeder Zeit zählen kann. Kirsten, die stets für mich da war und ist; für Ihr Verständnis und Ihre Unterstützung, die über den Rahmen dieser Arbeit weit hinausgeht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Problemstellung	3
2	Grundlagen	4
2.1	Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln	4
2.1.1	Definition von Nanopartikeln	4
2.1.2	Synthese	5
2.1.3	Einzelektronentransistor und Quantum Cellular Automata	6
2.1.3.1	Single Electron Tunneling und Einzelektronentransistor	6
2.1.3.2	QCA	8
2.1.4	Optische Eigenschaften	9
2.1.4.1	Polarisierbarkeit und Plasmonenresonanz von Metallpartikeln	10
2.1.4.2	Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Partikelmaterial und Plasmonenresonanz	13
2.1.4.3	Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Umgebungseigenschaft und Plasmonenresonanz	14
2.1.4.4	Plasmonenresonanz von Partikelaggregaten	17
2.2	Methodik und Charakterisierung	21
2.2.1	Rasterkraftmikroskopie	22
2.2.1.1	Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops	25
2.2.1.2	Abbildungsfehler	26
2.2.1.3	Abstandsbestimmung zweier Objekte	28
2.2.1.4	Interpretation der Phaseninformation	31
2.3	DNA	34
2.3.1	Aufbau	34
2.3.2	Interkalatoren und DNA-Anlagerungsverbindungen	37
2.3.2.1	<i>cis</i> -Pt	38

2.3.3	Nanodrähte mit DNA als Templat	41
2.3.4	DNA als Templat für die Elektronik	42
3	Konzeption	43
3.1	Metallisierung von DNA	43
3.2	1D-Systeme	45
3.3	2D-Systeme	47
3.4	3D-Systeme	48
4	Experimenteller Teil	49
4.1	Präparation der Substrate und verwendete Geräte	49
4.1.1	Goldsubstrate	49
4.1.2	Glas und Silizium	49
4.2	Aufbereitung der DNA	50
4.3	Herstellung der eingesetzten Gold-Nanopartikel	50
4.3.1	Citrat-stabilisierte Gold-Nanopartikel	50
4.3.2	Cysteamin-funktionalisierte Gold-Nanopartikel	51
4.4	Berechnung der Extinktionskoeffizienten	52
4.5	Metallisierung durch Reduktion einer Metallsalzlösung	54
4.5.1	Metallisierung nach der Immunogold-Silver-Staining-Methode und BRAUN et al.	54
4.5.1.1	Präparation der DNA-Netzwerke	54
4.5.1.2	Präparation von Multi-DNA-Netzwerken	54
4.5.1.3	Metallisierung	54
4.5.2	Metallisierung unter modifizierten Bedingungen	55
4.5.2.1	Präparation der DNA	55
4.5.2.2	Metallisierung	55
4.6	Präparation der 1D-Strukturen	56
4.6.1	In-situ Präparation	56
4.6.2	Ex-situ Präparation	56
4.7	Präparation der 3D-Strukturen	57
4.7.1	Konzentrationsabhängige Vernetzung	57
4.7.2	Zeitlicher Verlauf der Vernetzung	57
4.8	Vorbereitung und Lagerung der Proben	57
4.8.1	AFM	57
4.8.2	REM	58
4.8.2.1	Untersuchung im LEO Supra 55VP und 35VP	58
4.8.2.2	Untersuchung im Hitachi 5200	58

4.8.3	TEM	59
4.9	Präparation der 2D-Strukturen	59
4.10	Vorbereitung und Lagerung der Proben	59
4.10.1	AFM	59
4.10.2	Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie	59
4.10.3	Statistische Auswertung	61
5	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	62
5.1	Metallisierung von DNA und DNA-Netzwerken	62
5.1.1	Metallisierung von DNA-Netzwerken nach IGSS und BRAUN et al.	62
5.1.2	Metallisierung unter modifizierten Bedingungen	65
5.1.2.1	Metallisierung von Plasmiden	65
5.1.2.2	Metallisierung von Netzwerken aus biotinylierter DNA und Streptavidin	67
5.2	1D-Systeme	69
5.2.1	AFM	69
5.2.2	TEM	79
5.2.3	REM	81
5.2.4	Weitere Charakterisierung	85
5.2.4.1	¹⁹⁵ Pt-NMR, Infrarot- und Raman-Messungen	85
5.3	3D-Systeme	88
5.3.1	Optische Untersuchungen	88
5.3.2	TEM	91
5.4	2D-Systeme	93
5.4.1	Rasterkraftmikroskopie	93
5.4.1.1	Statistische Auswertung	93
5.4.2	Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie	101
5.4.2.1	Lage der Extinktionsbande im Kurzwelligen und Substrateinfluss	103
5.4.2.2	Lage der Extinktionsbande im Langwelligen	104
5.4.2.3	Extinktion und Partikeldichte	110
5.4.2.4	Extinktion und Aggregatgröße	112
5.4.2.5	Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie im Dunkelfeld	116
5.4.2.6	Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie im Dunkelfeld mit Polarisationsfilter	117
5.4.3	Zweite Probenreihe	118
5.4.3.1	Rasterkraftmikroskopie	118

5.4.3.2	UV/Vis-Spektroskopie	120
5.4.3.3	Extinktion und Aggregatgröße	121
5.4.3.4	Berechnung des Extinktionskoeffizienten	124
6	Zusammenfassung und Ausblick	126
6.1	Metallisierung von DNA und DNA-Netzwerken	126
6.2	1D- und 3D-Systeme	126
6.3	2D-Systeme	127
6.4	Ausblick	128
7	Abkürzungen und Symbole	129
8	Verwendete Chemikalien, Materialien und Geräte	133
8.1	Chemikalien und Materialien	133
8.2	Verwendete Geräte und Software	134
	Abbildungsverzeichnis	135
	Tabellenverzeichnis	139
	Literaturverzeichnis	140

1 Einleitung

Im Zuge der fortschreitenden Weiterentwicklung auf dem Sektor der Elektronik wurde in den letzten Jahren sukzessive die Leistungsfähigkeit durch Erhöhung der Integrationsdichten verbessert. Bis heute hat das MOORESche Gesetz [1,2], welches die Verdopplung der Transistordichte und die damit verbundene Steigerung der Leistung alle zwei Jahre prognostiziert, nicht seine Gültigkeit verloren. Prognosen [3,4,5] beschreiben die Weiterentwicklung der CMOS-Technologie unterschiedlich. So ist die nach dem MOORESchen Gesetz erst für 2005 erwartete Überschreitung der 100 nm Grenze für die Strukturbreiten in der Halbleiterfertigung von *Intel* mit 90 nm bereits 2004 erreicht worden. Die eigentliche Gateelektrodenlänge beträgt bei einer Siliziumoxid-Schicht von 1.2 nm nur 50 nm [6,7]. *AMD* integrierte die 90 nm-Technologie Ende 2004 in seine Prozessor-Produktion [8,9,10] und geht damit ebenfalls den Erwartungen voraus. Analoge Beispiele zur Prozessortechnik lassen sich auch auf dem Gebiet der elektronischen Speichertechnik finden. *IBM* stellte bereits eine Speicherzelle in der erst für 2013 erwarteten 32 nm-Technik durch Kombination aus optischer und Elektronenstrahl-Lithographie vor [11]. Bei *Infineon* wurde eine Flash-Speicherzelle entwickelt, die auf einer 8 nm schmalen Siliziumnitrid-Schicht zwischen zwei 20 nm breiten Gate-Elektroden basiert [12].

Trotz dieser stetigen Weiterentwicklungen der Halbleiterstrukturen, z. B. durch Verbesserung der Lithographietechnik (z. B. UV-Lithographie), wird die Entwicklung in Zukunft an ihre physikalischen Grenzen stoßen [14]. Die Forschung auf dem Gebiet der Nanopartikel [15,16,17,18,19,20,21,22] bietet eine Alternative zur Halbleitertechnologie und damit möglicherweise einen Ausweg aus der vermeintlichen Sackgasse. Nanopartikel und aus ihnen erstellte Assemblate zeigen besondere optische sowie elektronische Eigenschaften bei einer Größe von nur wenigen Nanometern.

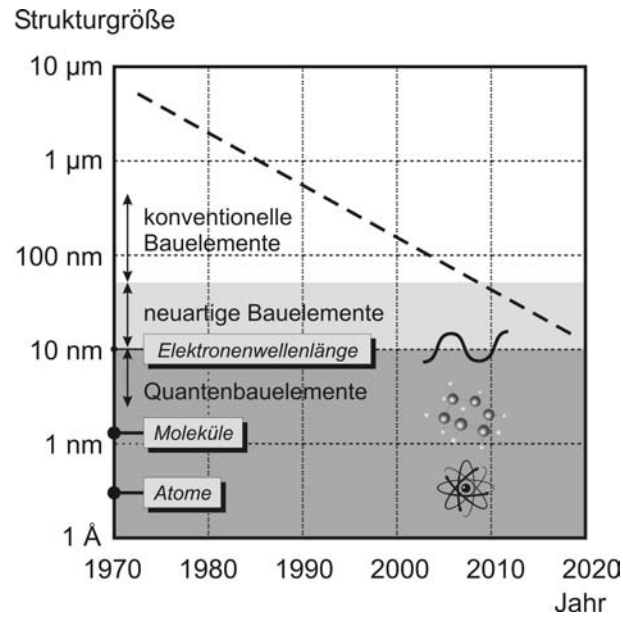


Abb. 1.1: Erweiterte Prognose bis zum Jahr 2020 der mit der Integrationsdichte verbundenen Strukturgröße in Halbleiterbausteinen (nach [13]).

Gold-Nanopartikel können beispielsweise einzelne Elektronen bereits bei Raumtemperatur speichern [23,24], da die Aufladungsenergie $E_C = e^2/2C$ (e ist die Elementarladung, C die Kapazität des Partikels) wesentlich größer als die thermische Energie ist ($E_C \gg k_B T$, siehe auch Kapitel 2.1.3.1, Seite 6). Hierfür müssen die Kapazitäten sehr klein sein, womit sich der Trend zu immer kleineren Strukturen erklärt. Mittels Nanopartikeln, die die erforderliche Größe aufweisen, ließen sich Einzel-Elektronen-Transistoren aufbauen, die deutlich effizienter arbeiten. Die Funktion solcher Einheiten ist bereits in einer Vielzahl von Experimenten mittels Rastertunnelmikroskopie bzw. -Spektroskopie nachgewiesen worden [23,25,20,26,24]. Darüber hinaus widmen sich bereits Arbeiten [27,28] der gezielten Anordnung und Adressierung solcher Systeme mit dem Ziel, diese in Zukunft einer industriellen Nutzung zuzuführen. Hierbei sollen die chemischen Eigenschaften der Partikel-stabilisierenden Ligandhüllen durch Selbstanordnung (*Self-Assembly*) ausgenutzt bzw. gegebenenfalls modifiziert werden, um entsprechende funktionelle Strukturen einfach herstellen und elektrisch adressieren zu können.

DNA (Desoxyribonucleic Acid) könnte sich hier als hilfreiches Werkzeug erweisen. Als ein Biopolymer mit sequenziellem Aufbau eignet es sich zur Überbrückung bzw. Anbindung

sowohl im Nanometer- als auch im Mikrometerbereich. Die Basensequenz kann zudem zur Subnanometer genauen Adressierung innerhalb des Moleküls verwendet werden.

DNA wurde in einigen Arbeiten bereits als Templat für die Herstellung von Nanodrähten und elektronischen Bausteinen verwendet (siehe Kapitel [2.3.3](#) und [2.3.4](#)).

1.1 Problemstellung

Diese Arbeit umfasst, Bezug nehmend auf die in der Einleitung beschriebene Problematik des Aufbaus elektronisch nutzbarer Elemente, die Synthese und Charakterisierung ein-, zwei- und dreidimensionaler DNA/Gold-Nanopartikel-Hybridstrukturen, in denen DNA als strukturvorgabender Baustein fungiert. Ein wesentlicher Schwerpunkt wird dabei auf die Charakterisierung solcher Assemblate gesetzt, da diese eine Herausforderung an die verfügbaren abbildenden und spektroskopischen Methoden (Rasterkraft-, Rastertunnel-, Rasterelektronen- und optische Mikroskopie sowie UV/Vis-Spektroskopie) stellen. Sowohl die Partikel selbst als auch die Assemblate liegen im Größenbereich der derzeitigen Auflösungsgrenzen.

Ebenfalls wird die Synthese eindimensionaler Aggregate aus Nanopartikeln mit DNA als Templat behandelt. Diese soll zum einen durch Reduktion einer Metallsalzlösung und zum anderen durch die Anbindung *ex-situ* synthetisierter Metall-Nanopartikel entlang der DNA-Stränge erreicht werden, so dass im zweiten Fall nur Partikel gewünschter Größe angelagert werden. Für diese Anlagerung wird auf einen Platin-Komplex zurückgegriffen, der selektiv an gewisse Sequenzabschnitte in der DNA bindet, was zusätzlich den Vorteil der ortsselektiven Metallisierung bietet.

Die aus DNA-immobilisierten und -vernetzten Gold-Nanopartikeln* hergestellten zweidimensionalen Aggregate werden hinsichtlich ihrer Struktur und optischen Eigenschaften charakterisiert. Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie lassen sich beispielsweise Aussagen über die elektronische Kopplung der Partikel, die Beschaffenheit ihrer Umgebung und die Abstände zueinander treffen [[29,30,31,32,33](#)]. Die gesammelten strukturellen und optischen Daten sollen schließlich untereinander auf einen möglichen Zusammenhang hin untersucht werden.

*Kooperation im DFG Schwerpunkt 1072 mit Prof. Dr. C. NIEMEYER, Universität Dortmund

2 Grundlagen

2.1 Eigenschaften von Metall-Nanopartikeln

2.1.1 Definition von Nanopartikeln

In der Literatur werden kleine Metallpartikel als *Cluster* bzw. *Kolloide* bezeichnet. In der Definition nach COTTON besteht ein Metallcluster aus drei oder mehr Metallatomen, die untereinander mit mindestens zwei Metall-Metall-Bindungen verknüpft sind [34]. Cluster mit bestimmten Atomzahlen wie 13, 55 und 147 zeigen dabei eine besonders hohe Stabilität, die auf der abgeschlossenen Schalenstruktur basiert. Diese Atomzahlen werden auch *magische Zahlen* und die Partikel *Full-Shell-Cluster* genannt (siehe Abbildung 2.1) [35,36].

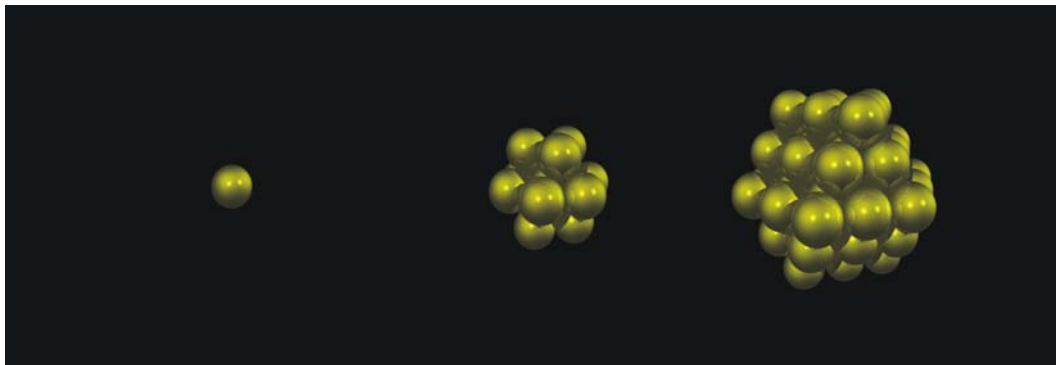


Abb. 2.1: (von links nach rechts) Atom und Full-Shell-Cluster mit 13 bzw. 55 Atomen.

Magische Zahlen lassen sich nach Gleichung 2.1 aus der Anzahl der Schalen berechnen. Ein einschaliger Cluster besteht demnach aus $1 + 12 = 13$ Atomen (1 Kernatom, 12 Atome in der ersten Schale).

$$M = 1 + \sum_l (10l^2 + 2) \quad (2.1)$$

M : Atome im Cluster
 l : Anzahl der Schalen

Sehr große Cluster werden auch als *Kolloide* bezeichnet und sind ab ca. 300 nm Durchmesser mit einem guten Lichtmikroskop sichtbar [35].

Die Abgrenzungen zwischen Clustern und Kolloiden sind mitunter fließend und abhängig vom jeweiligen Autor. In dieser Arbeit sollen sie unter dem Begriff *Nanopartikel* zusammengefasst werden, da ihre charakteristischen Eigenschaften auf ihre Größe im Nanometerbereich zurückgehen.

2.1.2 Synthese

Eine der ersten Synthesen kleiner Goldpartikel wurde 1857 von FARADAY beschrieben [37, 38]. An der Herstellungsweise, d. h. der Reduktion einer Metallsalz-Lösung, hat sich bis heute kaum etwas geändert, und sie liegt den Synthesen in dieser Arbeit zu Grunde. So werden beispielsweise Gold-Nanopartikel durch Reduktion einer Goldsalz-Lösung mit Natriumcitrat erzeugt (siehe Abbildung 2.2). Dabei dient das Citrat nicht nur als Reduktionsmittel sondern auch als stabilisierender Ligand.

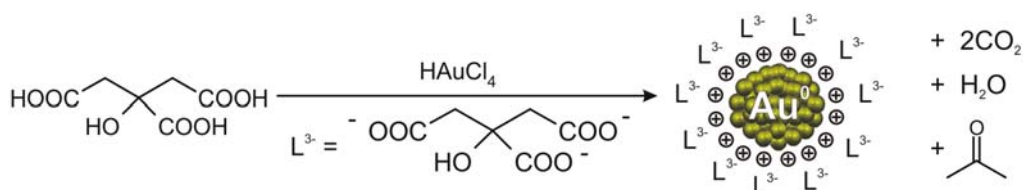


Abb. 2.2: Reaktionsschema der Synthese von Citrat-stabilisierten Gold-Nanopartikeln.

Über Reduktionsmittel, Reduktionszeit sowie die Menge an Ligand lassen sich die Partikeldurchmesser beeinflussen und Partikel über einen weiten Größenbereich erzeugen.

2.1.3 Einzelektronentransistor und Quantum Cellular Automata

Während die Valenzelektronen im Metallatom diskrete Energieniveaus besitzen, befinden sie sich im Volumenmetall in Energiebändern. Nanopartikel liegen in einem Übergangsbereich zwischen Atom und makroskopischen Festkörper, was zur Folge hat, dass Metallnanopartikel besondere physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise einen verringerten Schmelzpunkt [39] und verringerte magnetische Suszeptibilität [40], aufweisen. Insbesondere die damit ebenfalls verbundenen elektronischen Eigenschaften, hervorgerufen durch die endliche Anzahl an Ladungsträgern, sind hier von besonderem Interesse. Ein Effekt, der im Folgenden näher erläutert werden soll, ist das *Single Electron Tunneling* (SET).

2.1.3.1 Single Electron Tunneling und Einzelektronentransistor

Bringt man kleine Nanopartikel zwischen zwei Elektroden, z. B. zwischen die Spitze eines Rastertunnelmikroskops und einem metallischen Substrat, lässt sich der SET-Prozess beobachten [20,41]. Im Metall wird die Leitung durch Ladungsträger erzeugt, die in einem Potentialgefälle kontinuierlich fließen. In Nanopartikeln ist die Anzahl dieser Ladungsträger endlich und abhängig von der Partikelgröße. Damit kann ein Partikel nur eine bestimmte Anzahl an Elektronen aufnehmen bzw. wieder abgeben. Ist der Partikeldurchmesser klein genug, d. h. ist die Kapazität klein, kann die Anzahl der Elektronen bis auf ein Einzelnes beschränkt werden. In diesem beschriebenen Übergangsbereich ist die Lokalisierung der Elektronen temperaturabhängig, so dass folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:

- Der Tunnelwiderstand R_T ist größer als der Quantenwiderstand R_q .

$$R_T \gg R_q = \frac{h}{e^2} = 25.8 \text{ k}\Omega \quad (2.2)$$

R_T : Tunnelwiderstand
 R_q : Quantenwiderstand
 h : PLANCKsche Konstante
 e : Ladung eines Elektrons

- Die Aufladungsenergie E_C , die notwendig ist, um ein zusätzliches Elektron zu einem Partikel hinzuzufügen, ist größer als die thermische Energie E_T .

$$E_C = \frac{e^2}{2C_{eff}} \gg k_B T = E_T \quad (2.3)$$

E_C : Ladung eines Elektrons
 C_{eff} : effektive Kapazität
 k_B : BOLTZMANN-Konstante
 T : Temperatur

Die effektive Kapazität C_{eff} setzt sich dabei nach Gleichung 2.4 aus der Eigenkapazität C_P eines Partikels und der Kontaktkapazität C_K zusammen [42]*.

$$C_{eff} = \sqrt{C_P^2 + 4C_K C_P} \quad (2.4)$$

$$C_P = 2\pi\epsilon_0\epsilon_m d \quad (2.5)$$

$$C_K = \epsilon_0\epsilon_m \frac{A}{s} \quad (2.6)$$

C_P : Kapazität des Partikels
 C_K : Kontaktkapazität
 ϵ_0 : elektrische Feldkonstante
 ϵ_m : Permittivität des umgebenden Mediums
 d : Partikeldurchmesser
 A : Partikelfläche
 s : Abstand zum nächsten Kontakt

Die Kapazitäten von Nanopartikeln liegen im Bereich von $C \approx 10^{-19}$ F [21]. Ihre Aufladungszeit ist mit 10^{-11} s deutlich länger als die Tunnelzeit. Wenn allerdings Cluster die Brücke zwischen den Elektroden bilden, liegen diese Zeiten wesentlich näher beieinander [43,15,44]. Anwendung findet das SET beispielsweise in einer Transistoranordnung aus drei Elektroden um ein Nanopartikel (siehe Abbildung 2.3).

Für einen Schaltvorgang in einem solchen Transistor genügt bei entsprechend kleinem Partikel ein Elektron, während konventionelle auf Silizium basierende Strukturen derzeit etwa

*Da ϵ_m eine frequenzabhängige Größe ist, wird hier der Begriff *Permittivität* verwendet. Die mitunter gebräuchlichere Bezeichnung *dielektrische Konstante* ist in diesem Fall nicht korrekt. Bei der im weiteren Verlauf folgenden Beschreibung der optischen Eigenschaften von Nanopartikeln wird, da dort ein eingeschränkter Frequenzbereich betrachtet wird, die in der Literatur verwendete Bezeichnung *dielektrische Konstante* bzw. *Funktion* verwendet.

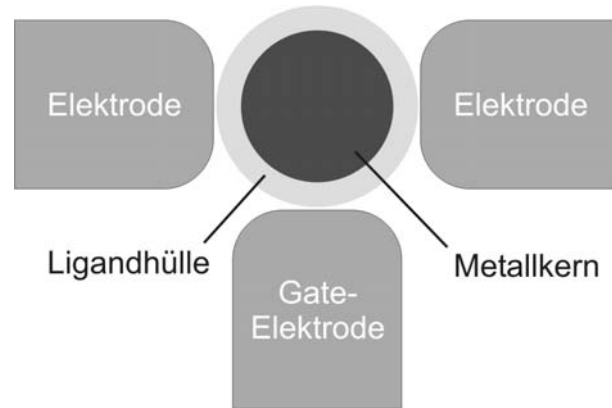


Abb. 2.3: Schema eines SET-Transistors.

10^4 mehr Elektronen benötigen, d. h., dass durch den Einsatz von Nanopartikeln wesentlich effizientere, Strom sparende und kleinere Schaltstrukturen möglich werden könnten [22].

2.1.3.2 QCA

Neben dem Einsatz von Nanopartikeln als Transistoren ist ein weiteres mögliches Anwendungsgebiet ihre Verwendung in zweidimensionalen Netzwerken zum Aufbau logischer Schaltungen. Diese werden durch Anordnung einzelner Zellen aufgebaut, die durch vier Partikel gebildet werden (Abbildung 2.4 A).

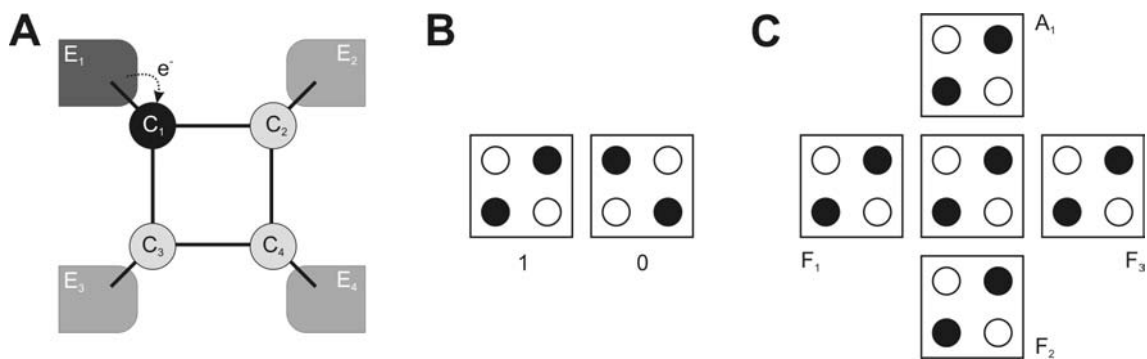


Abb. 2.4: (A) Schema einer Zelle ($E_1 - E_4$: Elektroden, $C_1 - C_4$: Nanopartikel). (B) Zellen mit den Zustand JA und $NEIN$ (1 bzw. 0). (C) AND/OR -Schaltung aus fünf Zellen ($F_1 - F_3$: Eingänge, A_1 : Antwort).

In der Anordnung in A wird beispielsweise über die Elektrode E_1 auf C_1 ein Elektron übertragen. Durch die Nähe zu C_1 und den damit verbundenen abstoßenden Kräften sind die

Positionen C_2 und C_3 für ein zweites Elektron ungünstig, welches daher Position C_4 einnimmt. Die Belegung mit zwei Elektronen in Abbildung 2.4 B entspricht einem Bit (Zustand *JA/NEIN* bzw. 1/0) und eine solche Zelle wird als *Quantum Cellular Automata* (QCA) bezeichnet [45,46,47,48,49,50]. Das Hinzufügen eines dritten Elektrons auf C_1 führt nach dem Dominoeffekt zum Wechsel der Positionen in der Zelle und damit zum Zustandswechsel von 0 auf 1 bzw. 1 auf 0. Das überschüssige Elektron wird über E_4 abgegeben.

So lassen sich gezielt Elektronen steuern oder Speicher- und Schaltkreissysteme aufbauen. Durch kreuzförmige Kombination fünf solcher Zellen wird eine AND/OR-Schaltung gebildet (Abbildung 2.4 C), indem drei Zellen ($F_1 - F_3$) den Eingang und die verbleibende Zelle den Ausgang A_1 bilden. Die mittlere Zelle fungiert dabei als logisches Zentrum. Ein Schaltvorgang erfolgt beispielsweise bei F_1 AND F_2 OR F_3 und wird über A_1 ausgegeben.

Um solche Zellen oder Schaltungen aufbauen zu können, ist eine genaue Positionierung der Partikel notwendig. Inwieweit sich geordnete Strukturen mit DNA aufbauen lassen, soll unter anderem in dieser Arbeit untersucht werden.

2.1.4 Optische Eigenschaften

Eine erste Beschreibung der elektrodynamischen Eigenschaften kleiner sphärischer Partikel wurde 1908 durch G. Mie durch Anwendung der MAXWELLSchen Gleichungen aufgestellt. Die Hauptparameter hierbei sind die *Partikelgröße*, die dielektrischen Funktionen des *Partikelmaterials* sowie des umgebenden *Mediums* [29].

Bei der Betrachtung und Beschreibung der Eigenschaften von Nanopartikeln unterscheidet man zunächst zwischen großen und kleinen Partikeln. Die Grenze liegt abhängig vom Partikelmaterial bei etwa 20 nm Durchmesser. Kleine Partikel werden in ihren Merkmalen im Wesentlichen durch ihre *intrinsischen* Eigenschaften bestimmt, d. h., dass das Partikelmaterial und die Beschaffenheit der Oberfläche dominieren. Das Partikelmaterial bzw. die Materialeigenschaften selbst sind zwar ebenfalls größenabhängig, dennoch soll von *extrinsischen* Eigenschaften unterschieden werden, wie beispielsweise Lichtstreuung oder Bildung von Multipolen, die in großen Partikeln ab einer charakteristischen Größe erzeugt werden.

2.1.4.1 Polarisierbarkeit und Plasmonenresonanz von Metallpartikeln

Für die Betrachtung der dipolaren Eigenschaften kleiner, sphärischer Partikel sollte die Wellenlänge λ des einfallenden Lichts wesentlich größer als der Durchmesser d sein, damit von einem quasi-statischen Zustand ausgegangen werden kann. Andernfalls ergäbe sich eine dynamische Veränderung über das Partikel, die in Form von Multipolen behandelt werden müsste.

Durch die einfallende elektromagnetische Welle trennen sich im elektrischen Feld positive und negative Ladungen, d. h. die Partikel werden polarisiert. Für das partikelinterne Feld gilt Gleichung 2.7 und für die Polarisierbarkeit Gleichung 2.8 [29]. Beide werden dann maximal, wenn der Betrag der Nenner $\varepsilon + 2\varepsilon_m$ (aus Gleichung 2.7 und 2.8) minimal wird.

$$E_i = E_0 \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (2.7)$$

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (2.8)$$

- E_i : Internes Feld
- E_0 : Externes Feld
- ε_m : dielektrische Konstante des umgebenden Mediums
- $\varepsilon(\omega)$: dielektrische Funktion
- ω : Kreisfrequenz einer elektromagnetischen Welle
- α : Polarisierbarkeit
- R : Radius

In Folge der Polarisation (siehe Abbildung 2.5) entsteht eine rückstellende Kraft, welche zu einer Oszillation der Leitungselektronen führt, die als Plasmonenresonanz bezeichnet wird. Ihre Frequenz wird bestimmt durch Partikelmaterial, -größe und -geometrie sowie durch die umgebende Matrix.

Für den Fall einer dipolaren Anregung wird der Extinktionsquerschnitt von Partikeln unterhalb der charakteristischen Größe (z. B. für Au: 25 nm, Ag: 15 nm [29]) durch Gleichung 2.10 [51] beschrieben. Bei dieser Partikelgröße können multipolare Anregungen vernachlässigt werden. Der Extinktionsquerschnitt setzt sich dabei nach Gleichung 2.9 aus Absorptions- und Streuquerschnitt zusammen.

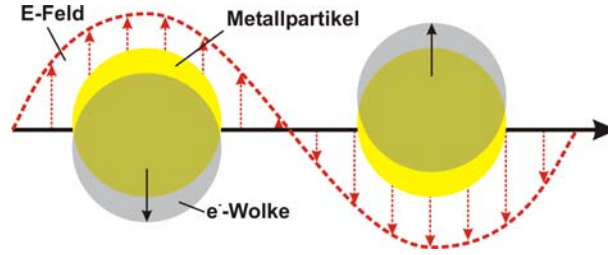


Abb. 2.5: Polarisation eines sphärischen Partikels durch eine elektromagnetische Welle (nach [33]).

$$\sigma_{ext}(\omega) = \sigma_{abs}(\omega) + \sigma_{streu}(\omega) \quad (2.9)$$

$$\sigma_{ext}(\omega) = 9 \frac{\omega}{c_L} \varepsilon_m^{\frac{3}{2}} V_0 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \quad (2.10)$$

- $\sigma_{ext}(\omega)$: Extinktionsquerschnitt
- ω : Kreisfrequenz einer elektromagnetischen Welle
- $\sigma_{abs}(\omega)$: Absorptionsquerschnitt
- $\sigma_{streu}(\omega)$: Streuquerschnitt
- c_L : Lichtgeschwindigkeit
- V_0 : Volumen eines sphärischen Partikels
- ε_m : dielektrische Funktion des Mediums
- $\varepsilon(\omega)$: dielektrische Funktion des Partikelmaterials

Dabei setzt sich die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ in einem Partikelsystem mit x freien Elektronen pro Volumeneinheit nach Gleichung 2.11 aus Real- $\varepsilon_1(\omega)$ und Imaginärteil $\varepsilon_2(\omega)$ zusammen. Sie beschreiben dabei jeweils die Polarisation sowie die Energiedissipation im Partikelsystem.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (2.11)$$

- $\varepsilon_1(\omega)$: Realteil
- $\varepsilon_2(\omega)$: Imaginärteil

Gleichung 2.10 zeigt, dass die Absorption über den Faktor $V_0 = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3$ mit dem Radius verknüpft ist. Die spektralen Merkmale wie Position und Form der Resonanz sind, da für die Resonanzbedingung der Nenner entscheidend ist, zunächst vom Radius unabhängig. Da aber die dielektrischen Funktionen $\varepsilon_{1,2}(\omega)$ des Materials wiederum abhängig von der Größe des Partikels sind, hängt die Absorptionslinie bei kleinen Partikeln indirekt vom Radius R

ab. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass es sich hierbei nur um die *intrinsic* Eigenschaften der Partikel handelt, die im Wesentlichen durch die Partikelstruktur bestimmt werden. Die Änderung der Materialeigenschaften wird deutlich, wenn man die Atomabstände eines hypothetischen diatomaren Partikels Au_2 mit dem des Bulks vergleicht. Im Atompaar beträgt dieser mit 253 pm nur 78 % des Metalls (325 pm) [29]. Mit steigender Größe bzw. Radius der Partikel nähert sich $\varepsilon(\omega, R)$ dem Wert des Bulkmaterials $\varepsilon(\omega, \infty)$ an.

Gleichung 2.10 verdeutlicht außerdem, dass die dielektrische Funktion ε_m des umgebenden Mediums -wie auch das Partikelmaterial selbst- direkten Einfluss auf die spektrale Lage, Form und Intensität der Extinktion hat (siehe Kapitel 2.1.4.3, Seite 14).

Für die Betrachtung größerer Partikel gilt die Voraussetzung $\lambda \gg d$ nicht mehr und die *extrinsic* Eigenschaften dominieren, d. h., dass die dielektrische Funktion nicht länger vom Radius abhängt und durch $\varepsilon(\omega, \infty)$ ersetzt werden kann. Durch die Größe bedingt kann das Partikel nicht mehr homogen polarisiert werden. Die dabei ausgebildeten Multipole führen zu Retardierungseffekten, welche das interne elektrische Feld schwächen. Diese können bei größeren Partikeln in Form einer niederenergetischen Verschiebung der Lage der Plasmonenresonanz beobachtet werden.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Partikel mit dem Durchmesser $d(= 2R) \approx 15$ nm sind die *intrinsic* Eigenschaften dominant, so dass an dieser Stelle nicht weiter auf die *extrinsic* Eigenschaften eingegangen wird[†].

Die wichtigsten Parameter für die Beschreibung der Plasmonenresonanz sind nach Gleichung 2.10 die Abhängigkeit vom *Material* und *Struktur* der Partikel ($\varepsilon(\omega)$) sowie die *dielektrische Funktion* des umgebenden Mediums (ε_m). Im Folgenden sollen ihre Beziehungen zur Plasmonenresonanz näher erläutert werden.

[†]Für eine ausführliche Beschreibung sei auf Literatur [29] hingewiesen.

2.1.4.2 Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Partikelmaterial und Plasmonenresonanz

Die Plasmonenresonanz kleiner Partikel verschiedener Metalle liegt im Energiebereich des sichtbaren Lichts. UV/Vis-Spektren kugelförmiger, 20 nm großer Partikel aus Silber bzw. Kupfer zeigen Absorptionsmaxima bei 385 nm bzw. 560 nm [23], während Goldpartikel mit einem Durchmesser von 15 nm bei einer Wellenlänge von 520 nm ihre maximale Absorption zeigen. Unter der Voraussetzung, dass ε_m in allen Fällen gleich ist, ist nach Gleichung 2.7 und 2.8 die Resonanzbedingung abhängig von $\varepsilon(\omega)$. Demzufolge besteht ein Zusammenhang zwischen dem Material bzw. seiner elektronischen Struktur und der Absorptionswellenlänge. Nach dem DRUDE-Modell, in dem ein Metall in positive geladenen Ionenrümpfe (unbeweglich) und Leitungsbandelektronen (beweglich) unterteilt wird, ist $\varepsilon(\omega)$ abhängig von den freien Elektronen im Leitungsband. Diese freien Elektronen mit der Masse m_e werden im elektrischen Feld der Lichtwelle zwischen den Stößen beschleunigt. Daraus ergibt sich die mittlere Stoßzeit τ_s bzw. die Dämpfungsrate $\gamma = \tau_s^{-1}$. Die Polarisation \vec{P}_{ges} über den gesamten Körper entspricht dann dem Produkt aus Elektronendichte n_{el} und Dipolmoment \vec{p} eines Elektron-Ion-Paares. Nach dem DRUDE-Modell lässt sich $\varepsilon(\omega)$ gemäß Gleichung 2.12 formulieren.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (2.12)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_{el}e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}} \quad (2.13)$$

- ε_∞ : Frequenzunabhängige Beiträge zur dielektrischen Funktion
- ω_p : Plasmafrequenz
- γ : Dämpfungsrate
- n_{el} : Elektronendichte
- e : Elementarladung
- ε_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums
- m_{eff} : effektive Masse der Elektronen

Die in Gleichung 2.13 eingeführte effektive Masse m_{eff} der Elektronen ersetzt die Masse m_e der Leitungselektronen, um den Einfluss des Ionenrumpfes zu berücksichtigen. Über die Plasmafrequenz in Gleichung 2.13 wird die dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ mit der Elektronen-

dichte n_{el} des Materials verknüpft. Damit wird deutlich, inwiefern die elektronische Struktur des Materials Einfluss auf die Polarisierbarkeit bzw. die Plasmonenresonanz nimmt.

Das DRUDE-Modell beinhaltet allerdings nur die Übergänge im Leitungsband (*Intrabandbeiträge*). Zusätzliche *Interbandübergänge* aus energetisch tief liegenden *d*-Orbitalen in das Leitungsband werden durch eine Ergänzung des Modells um die elektrische Interband-Suszeptibilität berücksichtigt [29].

Die Energie der Plasmonen wird allerdings nicht nur strahlungsfrei, sondern auch in Form von Photonen abgegeben. Abbildung 2.6 stellt die verschiedenen Arten der Dämpfung von Plasmonen schematisch dar [52].

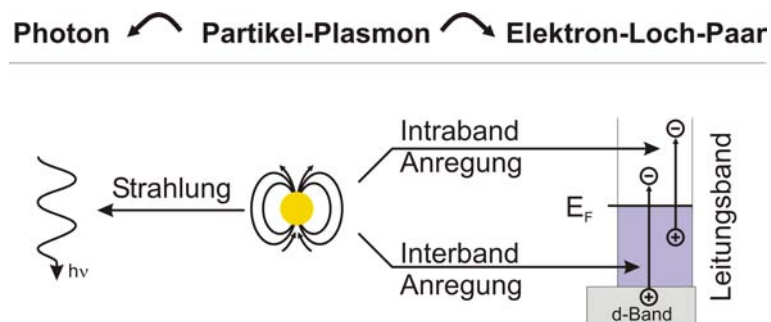


Abb. 2.6: Schematische Darstellung der Dämpfung von Plasmonen (Schema nach [52]). (Links) Dämpfung durch Umwandlung von Plasmonen in Photonen. (Rechts) Dämpfung durch Anregung von Elektronen aus beispielsweise *d*-Orbitalen (*Interbandbeiträge*) in das Leitungsband und innerhalb des Leitungsbandes (*Intrabandbeiträge*).

2.1.4.3 Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Umgebungseigenschaft und Plasmonenresonanz

Mitentscheidend für die spektrale Lage der Absorption ist die unmittelbare Umgebung um die Partikel. Das Medium wird in Gleichung 2.10 durch ϵ_m berücksichtigt.

Die Polarisation eines Partikels in einem Medium hat im Gegensatz zum Vakuum eine Polarisation der Umgebung zur Folge. Dieses führt zur Rotverschiebung der Plasmonenresonanz. Diese Verschiebung ist umso größer, je größer ϵ_m ist. ϵ_m kann nach Gleichung 2.14 für transparente Materialien durch den Brechungsindex n_m ersetzt werden.

$$\varepsilon_m = n_m^2 \quad (2.14)$$

n_m : Brechungsindex eines transparenten Mediums

UNDERWOOD und MULVANEY [53] zeigten ebenso wie SCHMITT et al. [54] den Zusammenhang zwischen der Lage der Plasmonenresonanz und ε_m bzw. n_m experimentell durch Variation des Lösungsmittels. Dazu wurden Partikel in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Brechungsindizes gelöst. Mit steigendem Brechungsindex gehen die Farben der Lösungen von rot zu violett über (siehe Tabelle 2.1), was der niederenergetischen Verschiebung der Plasmonenresonanz entspricht.

Tab. 2.1: Farben der Lösungen von Gold-Nanopartikeln mit 16 nm Durchmesser in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Brechungsindizes [53].

Brechungsindex (± 0.004)	Farbe der Nanopartikellösung
1.336	rot-orange
1.407	rot
1.481	rot-violett
1.525	violett
1.583	violett

Die in diesem Beispiel aufgeführten Nanopartikel sind durch Liganden stabilisiert, wodurch die Plasmonenresonanz ebenfalls beeinflusst wird. Je nach Wechselwirkung des Liganden mit dem Partikel ergibt sich eine unterschiedlich starke Verschiebung der Resonanz. Die Addition von Iodid zu Silber-Nanopartikeln zeigt ebenfalls, wie die Erhöhung des Brechungsindex eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz bewirkt (siehe Abbildung 2.7). Die Resonanzverschiebung lässt sich hierbei allerdings nicht ausschließlich auf die Änderung von ε_m zurückführen, da sich durch die Bildung von Silberiodid in der äußeren Schale auch die gesamte Struktur des Partikels ändert und somit ε ebenfalls beeinflusst.

Die bisherigen Betrachtungen gehen von einer homogenen Umgebung um die Partikel aus. Werden Partikel auf einem Substrat untersucht, ist die Betrachtung von ε_m alleine nicht mehr zulässig, wenn sich der Brechungsindex des Substrats von der restlichen Umgebung unterscheidet. Im Substrat wird, wie in der bereits diskutierten homogenen Umgebung, eine dem Partikel entgegengerichtete Polarisation entstehen, die zu einer Rotverschiebung

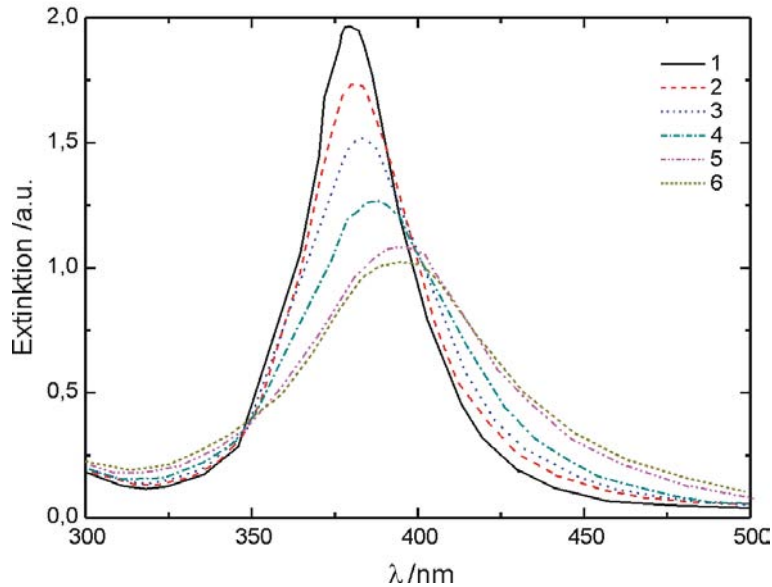


Abb. 2.7: Spektren von Silber-Nanopartikeln vor (1) und nach (2-6) Zugabe von Kaliumiodid mit steigenden Konzentrationen (nach [55]).

der Plasmonenresonanz führt. In einer einfachen Näherung kann vom Mittelwert ε_{eff} der Summe aus ε_m und ε_s ausgegangen werden (siehe Gleichung 2.15).

$$\varepsilon_{eff} \approx \frac{\varepsilon_m + \varepsilon_s}{2} \quad (2.15)$$

ε_{eff} : effektive Dielektrizitätskonstante
 ε_s : Dielektrizitätskonstante des Substrats

Für metallische Substrate, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, wird in der Literatur ebenfalls eine Rotverschiebung der Plasmonenresonanz beschrieben [56,29,57]. Hier besteht zusätzlich das Problem, dass das Substrat nicht transparent und zugleich gut polarisierbar ist. Damit wird eine Beschreibung der Einflüsse sehr kompliziert. NORDLANDER und PRODAN zeigen qualitativ, dass die Plasmonenresonanz eines Metallpartikels, welches sich einer Metalloberfläche nähert, bei einer Abstandsverringern stärker niederenergetisch verschoben wird [57]. Für eine weitere Diskussion sei auf die Ergebnisse in Kapitel 5.4.2 (Seite 101) verwiesen.

2.1.4.4 Plasmonenresonanz von Partikelaggregaten

Die Beschreibung der Plasmonenresonanz erfolgte zunächst nur für den Fall, dass sich die Partikel in einem ausreichend großen Abstand voneinander befinden. Ein weiterer Einfluss auf die Lage der Plasmonenbande entsteht, wenn dieser Abstand verringert wird, z. B. die Partikeldichte einer Lösung erhöht wird. Nähern sich die Partikel einander an, kommt es zur Kopplung der Dipole und die Anregungsenergie für die Plasmonenresonanz wird herabgesetzt.

Analog lässt sich die Kopplung von Partikeln auch bei der Vernetzung von Partikeln beobachten. Dass die Absorption im Langwelligen mit der Entstehung und Größe von Partikelaggregaten einhergeht, ist sowohl experimentell [29,58,31] als auch theoretisch gezeigt worden [29,59,60,61]. In größeren Aggregaten steigt die Wahrscheinlichkeit, dass eine lineare Kette aus Partikel in Richtung des Energievektors des anregenden Lichtstrahls liegt (*p*-Polarisation). Die Abhängigkeit der Lage der Absorptionsbande kann durch die Berechnung für eine solche lineare Anordnung von Partikeln gezeigt werden (siehe Abbildung 2.8) [60].

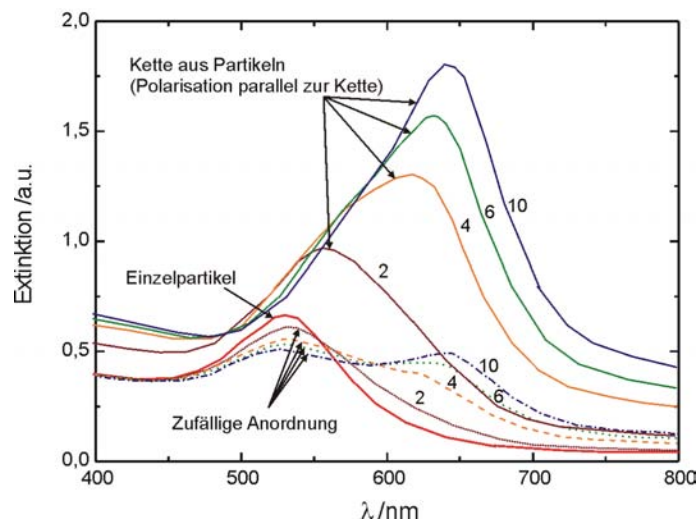


Abb. 2.8: Berechnete Spektren linearer Partikelanordnungen für Gold-Nanopartikel (Durchmesser 13 nm, Abstand 1.1 nm) in Wasser. Die Anzahl der Partikel in einer Reihe ist an den Spektren aufgeführt. Die Spektren mit den durchgezogenen Linien sind für Aggregate mit *p*-Polarisation berechnet. Bei den Spektren mit gepunkteten Linien liegen die Partikelaggregate in zufälliger Richtung. Zum Vergleich ist zusätzlich das Spektrum eines einzelnen Partikels eingezeichnet (nach [60]).

Für lineare Aggregate wird die Absorption im längerwelligen Bereich auf die longitudinale Anregung (parallel zur Partikelkette), die im kurzwelligen auf die transversale Anregung (senkrecht zur Partikelkette) zurückgeführt. Diese können durch polarisiertes Licht selektiv angeregt werden (siehe Abbildung 2.8, Spektren mit durchgezogenen Linien). Wird mit unpolarisiertem Licht angeregt bzw. werden die Spektren aller Polarisationsrichtungen gemittelt, erscheint in einem Spektrum gleichzeitig eine Bande sowohl im kurz- als auch im langwelligen Bereich (siehe Abbildung 2.8, Spektren mit gestrichelten Linien). In diesem Fall werden simultan die longitudinale und transversale Moden angeregt. In Abbildung 2.8 sind außerdem Spektren mit Variation der Kettenlänge dargestellt. Mit steigender Kettenlänge wird die Plasmonenresonanz niederenergetischer verschoben.

Wird das Modell der eindimensionalen Kette aus Partikeln zu zweidimensionalen Partikelaggregaten erweitert, muss zusätzlich die Form der Aggregate berücksichtigt werden. Inwieweit die Form der Aggregate Einfluss auf die Spektren nimmt, ist in Abbildung 2.9 für unterschiedlicher Aggregatformen mit konstanter Partikelanzahl dargestellt [29].

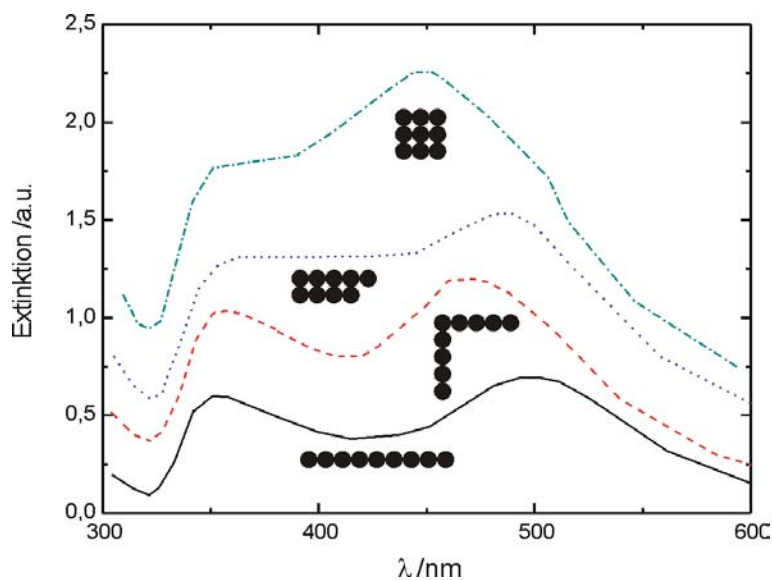


Abb. 2.9: Berechnete Extinktionsspektren von Aggregaten aus neun Silberpartikeln (Durchmesser 40 nm) mit unterschiedlicher Aggregatform (nach [29]).

Eine Kette aus neun Partikeln zeigt zwei deutlich voneinander getrennte Extinktionen im lang- und kurzwelligen Bereich. Im Gegensatz dazu ist im kompakten Aggregat mit einer

3×3 -Anordnung die Bande im kurzwelligen nicht mehr so deutlich ausgeprägt. Die Bande im langwelligen ist verbreitert und zum kurzwelligen Bereich hin verschoben. Der Unterschied erklärt sich dadurch, dass zum einen die Anzahl der Partikel in einer Reihe (mit 3 statt 9) kleiner ist und zum anderen sich die Partikel zweier paralleler Reihen in der 3×3 -Anordnung gegenseitig beeinflussen. Die Form eines Aggregates hat somit ebenso wie die Anzahl der Partikel einen deutlichen Einfluss auf die Lage der Plasmonenresonanz.

Die Berechnung solcher Spektren erfolgt im Wesentlichen durch Betrachtung der Partikel als Dipole; Multipole tragen ebenso zur Absorption bei, wobei deren Beitrag insbesondere in größeren Aggregaten mit unregelmäßigen Partikelanordnungen, bzw. bei größeren Partikeln bislang schwer zu quantifizieren ist. Ein quantitativer Vergleich von berechneten mit den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Spektren von Partikeln bzw. Partikelaggregaten ist aufgrund der beobachteten großen Aggregate nicht möglich. Es soll aber der beschriebene Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsbande und der Aggregatgröße qualitativ untersucht werden.

Neben der Partikelanzahl und der Aggregatform beeinflussen auch der Abstand der Partikel und das umgebende Medium die Lage der Absorptionsbande. Wie bereits am Anfang dieses Kapitels beschrieben wurde, verursacht die Annäherung zweier oder mehrerer Partikel eine Kopplung der Resonanz der Partikel, welche mit geringerem Partikelabstand stärker wird. Ab welchem Abstand die Partikel koppeln, hängt zusätzlich von der Polarisierbarkeit bzw. den Dämpfungseigenschaften des Mediums bzw. des Substrats ab. Die Zusammenhänge zwischen umgebendem Medium und der Plasmonenresonanz einzelner Partikel wurde bereits vorgestellt. Eine Beschreibung für Partikelaggregate scheitert allerdings bislang an den weitaus komplexeren Zusammenhängen. Hier sei auf die Diskussion der Ergebnisse im Vergleich zu Literaturdaten verwiesen (siehe Kapitel [5.4.2](#), Seite [101](#)).

Die Vielzahl der auf die Plasmonenresonanz einflussnehmenden Parameter wie Partikelabstand, Partikelanzahl, Aggregatform, Liganden, Lösungsmittel bzw. umgebendes Medium und Substrat erschwert die theoretische Beschreibung des gesamten Systems. Rückschlüsse

auf die Partikelgröße sind somit nicht möglich. Dennoch können Vergleiche der Absorptionswellenlängen und den Intensitäten bei diesen Wellenlängen innerhalb einer Versuchsreihe Trends aufzeigen, die durch einzelne, bekannte und definiert veränderte Parameter hervorgerufen werden. Damit lassen sich unter Umständen nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Zusammenhänge aufzeigen. In dieser Arbeit werden Partikel auf einer Oberfläche immobilisiert. Dabei werden die Partikelgröße, Liganden, Substrate und Umgebungsbedingungen konstant gehalten, so dass im Vergleich der Proben untereinander sowohl die Wechselwirkung der Partikel mit dem Substrat als auch der Partikel untereinander beobachtet und diskutiert werden kann.

2.2 Methodik und Charakterisierung

Bei der Abbildung von Strukturen im Nanometerbereich, wie beispielsweise Nanopartikel und Nanopartikelassemblate, stößt man mit der herkömmlichen Lichtmikroskopie schnell an die Auflösungsgrenze.

$$g = \frac{\lambda}{2n \cdot \sin \beta} \quad (2.16)$$

g : Auflösungsgrenze (kleinster unterscheidbarer Punktabstand)

λ : Wellenlänge

n : Brechungsindex

β : halber Öffnungswinkel des Objektivs

Nach Gleichung 2.16 kann die Auflösungsgrenze durch Erhöhung des Brechungsindex bzw. des Objektivöffnungswinkels gesteigert werden. An Luft mit $n = 1$ und $\beta = 72^\circ$ liegt die Auflösungsgrenze bei etwa der Hälfte der verwendeten Wellenlänge, d. h., dass eine weitere Steigerung nur durch kürzere Wellenlängen, z. B. UV-Licht, erreicht werden kann [62]. Dieses führte zur Entwicklung des Elektronenmikroskops (E. RUSKA), da Elektronen gegenüber UV-Licht eine um den Faktor 10 000 kleinere Wellenlänge von etwa 4 pm (bei einer Beschleunigungsspannung von 100 kV) haben. Mit kürzerer Wellenlänge wächst allerdings der Energieeintrag in die Probe, was mit der Zeit zur Schädigung und Zerstörung der abzubildenden Strukturen führen kann. Üblicherweise müssen die Proben durch Beschichtung mit Kohlenstoff oder Metallen leitfähig gemacht werden, um die entstehende Aufladung zu eliminieren. Neuere Entwicklungen im Bereich der Elektronenmikroskopie ermöglichen allerdings, unbeschichtete Proben in Gegenwart von Gasen zu vermessen. Die Gasmoleküle dienen dabei einerseits zur Detektion und andererseits zum Abtransport der Oberflächenaufladung. Die Auflösung heutiger Geräte liegt weit unterhalb 10 nm, was die Abbildung von Objekten im unteren Längenbereich der Nanometerskala ermöglicht.

Zerstörungsfrei hingegen lassen sich Strukturen bis hin zur atomaren Auflösung [63] mittels Rastersondenmikroskopiemethoden wie *Rastertunnel-* und *Rasterkraftmikroskopie* abbilden. Das „Raster“ beschreibt die zeilenweise Bewegung einer Sonde über eine Oberfläche (im Folgenden als „abrastern“ bezeichnet). Das Rastertunnelmikroskop (engl. *Scanning Tunneling Microscope*, STM) wurde 1981 von G. BINNIG und H. ROHRER bei IBM ent-

wickelt [64,65,66][‡]. Im STM wird zwischen zu untersuchender Oberfläche und einer Metallspitze eine elektrische Potentialdifferenz angelegt, und der bei genügend kleinem Abstand fließende Tunnelstrom detektiert. Dieser hängt nach 2.17 exponentiell mit dem Abstand zusammen.

$$I \propto e^{-2\kappa \cdot s} \quad (2.17)$$

I : Tunnelstrom
 κ : Höhe der Tunnelbarriere
 s : Abstand

Damit überhaupt Strom fließen kann, müssen die Proben auch hier leitfähig sein. Nicht leitfähige Oberflächen lassen sich mit dem aus dem STM entwickelten Rasterkraftmikroskop (engl. *Atomic Force Microscope*, AFM) [66] untersuchen, welches im folgenden Kapitel 2.2.1 näher beschrieben wird.

2.2.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop nutzt die attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen einer Oberfläche und Messsonde zur zerstörungsfreien Abbildung. Als Sonde wird eine Blattfeder (Cantilever) mit aufgesetzter Spitze verwendet (siehe Abbildung 2.10).

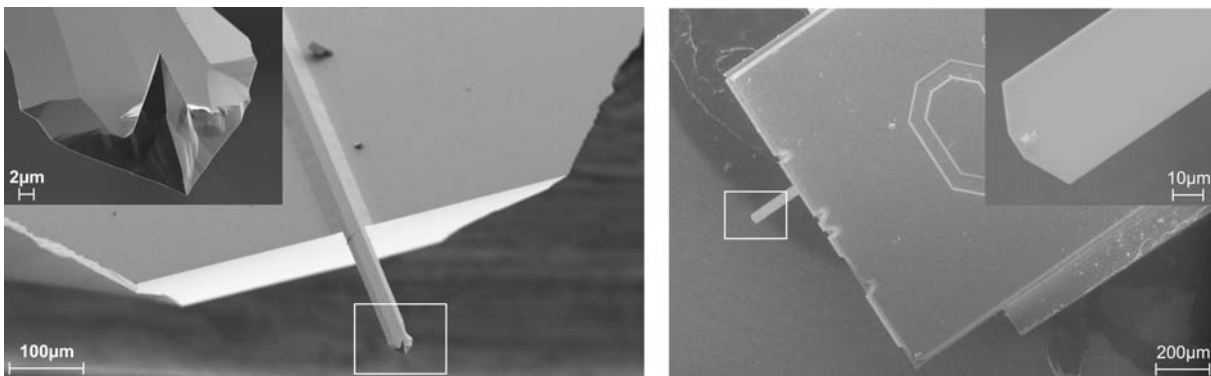


Abb. 2.10: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der verwendeten Cantilever (links *tapping-mode*, rechts *contact-mode*).

Der Radius der Spitze sollte zur Abbildung von Strukturen im Nanometerbereich möglichst klein sein, um den entstehenden Abbildungsfehler (siehe Kapitel 2.2.1.2, Seite 26) minimal

[‡]Gemeinsam mit E. RUSKA 1986 Nobelpreis für Physik

zu halten. Das Verbiegen des Cantilevers als Reaktion auf das Höhenprofil einer Probe im Rastervorgang wird optisch durch einen Laser detektiert und in eine Höheninformation umgerechnet. Er wird auf die Oberseite des Cantilevers fokussiert und auf ein ortsauflösendes Fotodiodenarray reflektiert (siehe Abbildung 2.11).

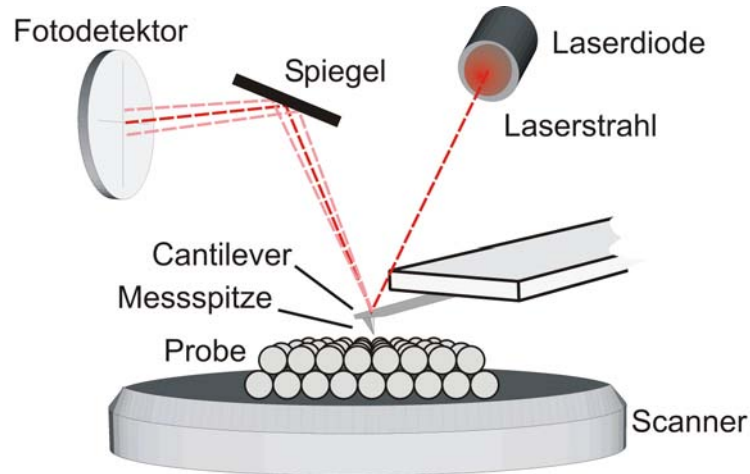


Abb. 2.11: Schematischer Aufbau eines AFM-Kopfes.

Zur Messung wird die Spitze auf etwa 0.1 nm an die Oberfläche angenähert. Damit der Cantilever auf die interatomaren Kräfte zwischen den Atomen an der Spitze und auf der Oberflächen reagieren kann, muss seine Federkonstante im Bereich atomarer Federkonstanten liegen. Im Falle zweier schwingender Atome lässt sich mit Hilfe der Gleichung 2.18 die Federkonstante k berechnen [67].

$$k = 4\pi^2 f^2 \mu \quad (2.18)$$

k : Federkonstante
 f : Schwingungsfrequenz
 μ : reduzierte Masse

Je nach Material (z. B. Silizium, Siliziumnitrid), Bauform (Balken- oder V-Cantilever) und Betriebsart (*contact-* oder *tapping-mode*) variieren die Federkonstanten und liegen im Bereich weniger Newton pro Meter.

Abhängig von der Umgebung (Vakuum, Luft, Gasatmosphäre) werden verschiedene Schichten über der Probe passiert (siehe Abbildung 2.12), bis der Kontakt hergestellt ist.

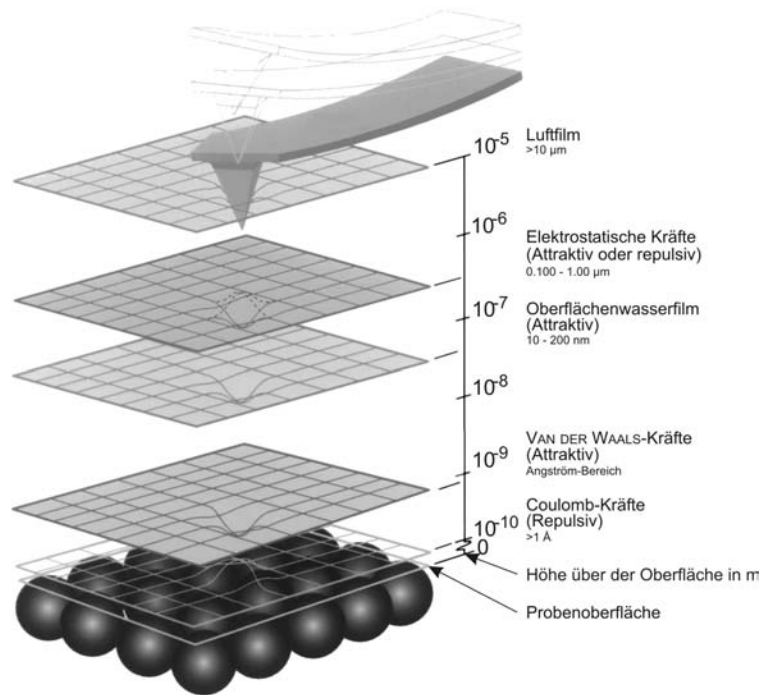


Abb. 2.12: Grenzflächen und auf eine Messspitze wirkende Kräfte über einer Oberfläche [68].

Der Verlauf der gemessenen Kraft während der Annäherung einer Messspitze an eine Oberfläche ist in Abbildung 2.13 als Deflektion, also der Auslenkung des Cantilevers, gegen den Abstand Probe-Spitze aufgetragen.

Während der Annäherung der Spitze bleibt von Position *A* ausgehend die Auslenkung so lange konstant, bis an Punkt *B* der erste Kontakt zur Oberfläche hergestellt wird. Hier wirken zunächst attraktive Kräfte auf die Messspitze. Wird weiter bis *C* angenähert, wirken repulsive (Coulomb-)Kräfte. Weiteres Annähern hätte eine Zerstörung der Oberfläche und Messspitze zur Folge, da die Blattfeder ab einem gewissen Punkt dieses nicht mehr kompensieren kann. Beim Entfernen von der Oberfläche geht der Kontakt auf der Höhe von Punkt *B* durch attraktive Kräfte zunächst nicht verloren und bleibt bis zu Punkt *D* erhalten. Erst dort löst sich die Spitze und der Cantilever geht bei Punkt *E* in seine Ausgangsposition zurück.

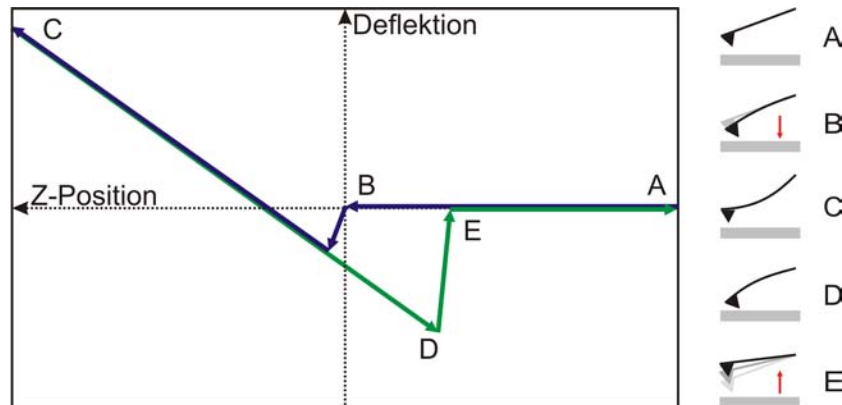


Abb. 2.13: Typische Kraftkurve mit einer Adhäsionskraft größer null. Der Weg $A - B - C$ entspricht dem Annähern (blau) bzw. $C - D - E - A$ dem Zurückziehen des Cantilevers (grün).

Die Differenz zwischen erstem Kontaktpunkt B und Kontaktverlust D kennzeichnet die Adhäsionskraft [69]. Bei bekannter Federkonstante kann die auf die Oberfläche wirkende Kraft bestimmt werden [70,71,72].

Die bisherigen Beschreibungen beziehen sich im Wesentlichen auf eine Betriebsart, den *contact-mode*. Eine weitere Betriebsart ist der *tapping-mode*, bei dem der Cantilever etwas unterhalb seiner Resonanzfrequenz über einen Piezokristall in Schwingung versetzt und die Abweichung von der Anregungsamplitude detektiert wird. Der Vorteil dieser Methode liegt in der geringeren Probenbelastung, da der Kontakt zur Oberfläche nur am unteren Scheitelpunkt einer Schwingung hergestellt wird. Damit ist es möglich weiche -beispielsweise biologische- Proben zu untersuchen.

2.2.1.1 Aufbau und Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

Der apparative Aufbau eines Rasterkraftmikroskops ist in 2.14 abgebildet. Es besteht aus den vier Hauptkomponenten *Schwingungsisolierung*, *Mikroskopkopf*, *Controller* und *Parameterkonsole (PC)*.

Über die Schwingungsisolierung werden Probe und Cantilever vor störenden Erschütterungen geschützt. Der PC dient zur Eingabe der benötigten Parameter wie beispielsweise Scangröße, -geschwindigkeit, den Regelparametern, aber auch zur grafischen Ausgabe. Die Kommunikation mit dem Mikroskopkopf erfolgt über den Controller.

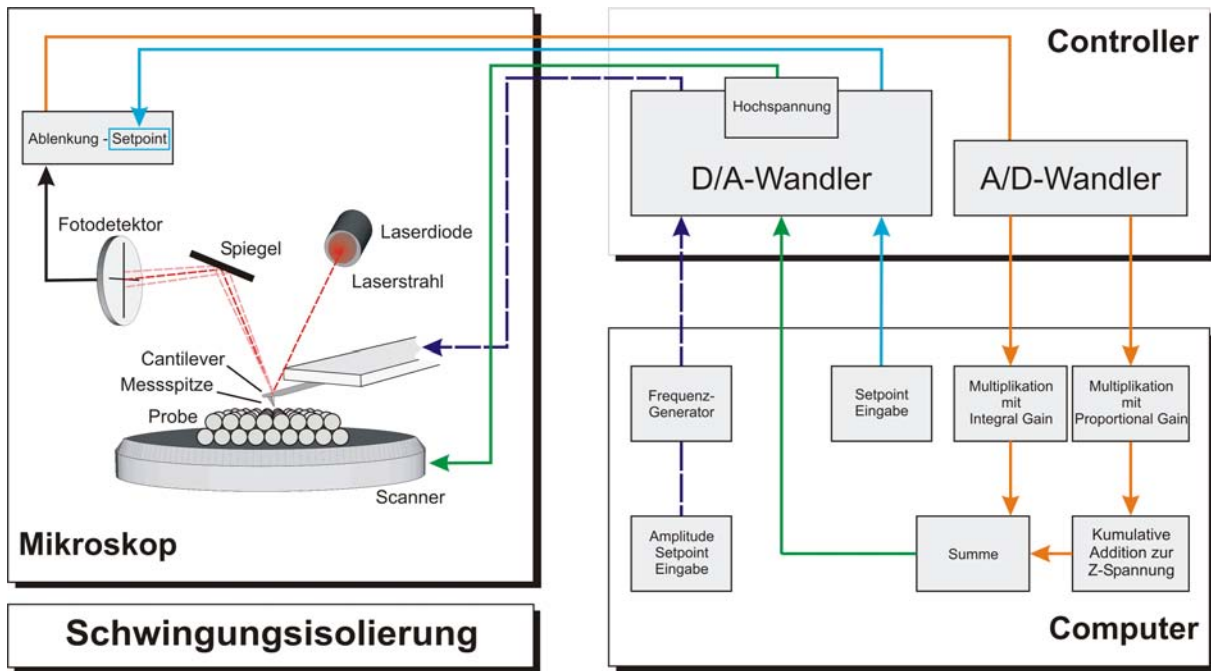


Abb. 2.14: Schematischer Aufbau und Signalverarbeitung eines Rasterkraftmikroskops (nach [73,74])

2.2.1.2 Abbildungsfehler

Objekte auf rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen erscheinen gegenüber beispielsweise rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verbreitert. Dieser Abbildungsfehler wird durch die geometrische Form der Messspitze verursacht. Je nach Verhältnis zwischen Objektradius r_K und Spitzenradius r_T kann man drei Kategorien unterscheiden:

- (I.) der Spitzenradius ist größer als der Objektradius
- (II.) Spitzenradius und Objektradius sind gleich groß
- (III.) der Spitzenradius ist wesentlich kleiner als der Objektradius und kann ihm gegenüber vernachlässigt werden.

Bei der Diskussion dieser Modelle werden folgende Vereinfachungen vorgenommen: Da Nanopartikel verwendet werden, wird bei der Objektform von Kugeln ausgegangen. Die Form der Messspitze entspricht einer Parabel, wobei außerhalb der Krümmung am Spitzenende ein linearer Verlauf angenommen wird. Außerdem wird davon ausgegangen, dass keine

attraktiven oder repulsiven Kräfte, wie z. B. ein Wasserfilm, wirken.

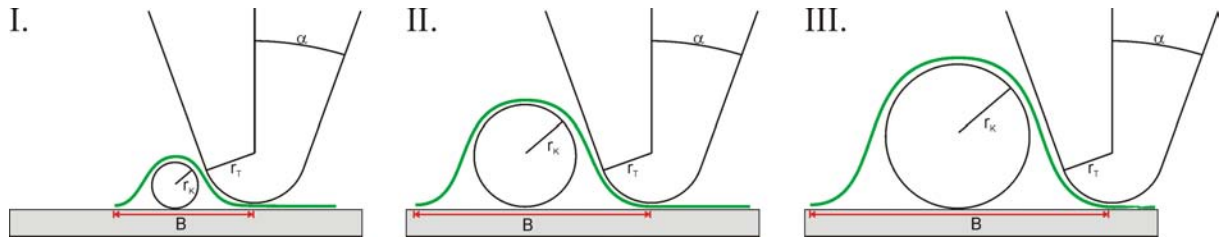


Abb. 2.15: Abbildungsfehler durch den Spitzenradius für verschieden große Objektradien (Fall I. - III.)

Fall I: $r_K < r_T$

Im ersten Fall ist der Spitzenradius r_T größer als der Partikelradius r_K (siehe Abbildung 2.15 (I.)). Hierbei wird das Partikel anteilig am Partikeldurchmesser um einen Anteil des Spitzenprofils nach 2.19 bzw. vereinfacht nach 2.20 [75] auf die effektive Breite B_{eff} verbreitert.

$$B_{eff} = \frac{4(r_K + r_T)\sqrt{r_K(r_T - r_K)}}{r_T} \quad (2.19)$$

$$B_{eff} = 4\sqrt{r_K \cdot r_T} \quad (2.20)$$

B_{eff} : scheinbare Breite
 r_K : Radius Objekt
 r_T : Radius Messspitze

Fall II: $r_K = r_T$

Abbildung 2.15 (II.) behandelt den zweiten Fall, in dem beide Radien gleich groß sind. Die Verbreiterung entspricht nach 2.21 dabei dem doppelten Teilchendurchmesser.

$$B_{eff} = 4 \cdot r_K \quad (2.21)$$

Fall III: $r_K > r_T$

Ist wie in Abbildung 2.15 (III.) der Objektradius wesentlich größer als der Spitzenradius, kann in diesem Fall der Spitzenradius nahezu vernachlässigt werden. Im Modell wird dieses durch eine pyramidale Spitzenform berücksichtigt. Zur Berechnung der Verbreiterung wird nach 2.22 nur der Öffnungswinkel der Spitze benötigt.

$$B_{eff} = 2 \cdot r_K \left(\frac{\sin \alpha + 1}{\cos \alpha} \right) \quad (2.22)$$

α : Öffnungswinkel der Spitze

Diese drei Fälle gelten aber nur dann, wenn das Objekt separiert im Abstand B_{eff} vom nächsten Objekt entfernt liegt. Liegen sie näher im Abstand $s_{1,2}$ zusammen, kann mit Hilfe von Gleichung 2.23 [76] berechnet werden, ob sie aufgelöst werden können.

$$s_{1,2} = \sqrt{2r_T} \cdot (\sqrt{\Delta z} + \sqrt{\Delta z + \Delta h}) \quad (2.23)$$

$s_{1,2}$: Abstand zweier Objekte

Δz : Geräterauschen

Δh : Höhenunterschied zweier benachbarter Objekte

2.2.1.3 Abstandsbestimmung zweier Objekte

Abbildung 2.16 zeigt schematisch das Auflösungsvermögen einer Messspitze mit dem Radius 5 nm, die zwei sphärische Partikel unterschiedlicher Abstände abbildet.

Abbildung 2.16 A stellt zunächst das Höhenprofil für den Fall, dass sich beide Partikel berühren, dar. Der maximale Höhenunterschied Δh_A zwischen den Partikeln wird hier hauptsächlich durch den Spitzenradius bestimmt, was aus der Umstellung von Gleichung 2.23 zu Gleichung 2.24 deutlich wird.

$$\Delta h = \left(\frac{s_{1,2}}{\sqrt{2r_T}} - \sqrt{\Delta z} \right)^2 - \sqrt{\Delta z} \quad (2.24)$$

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass das Geräterauschen wesentlich kleiner als der Höhenunterschied ist ($\Delta z \ll \Delta h$). Daraus ergibt sich Gleichung 2.25.

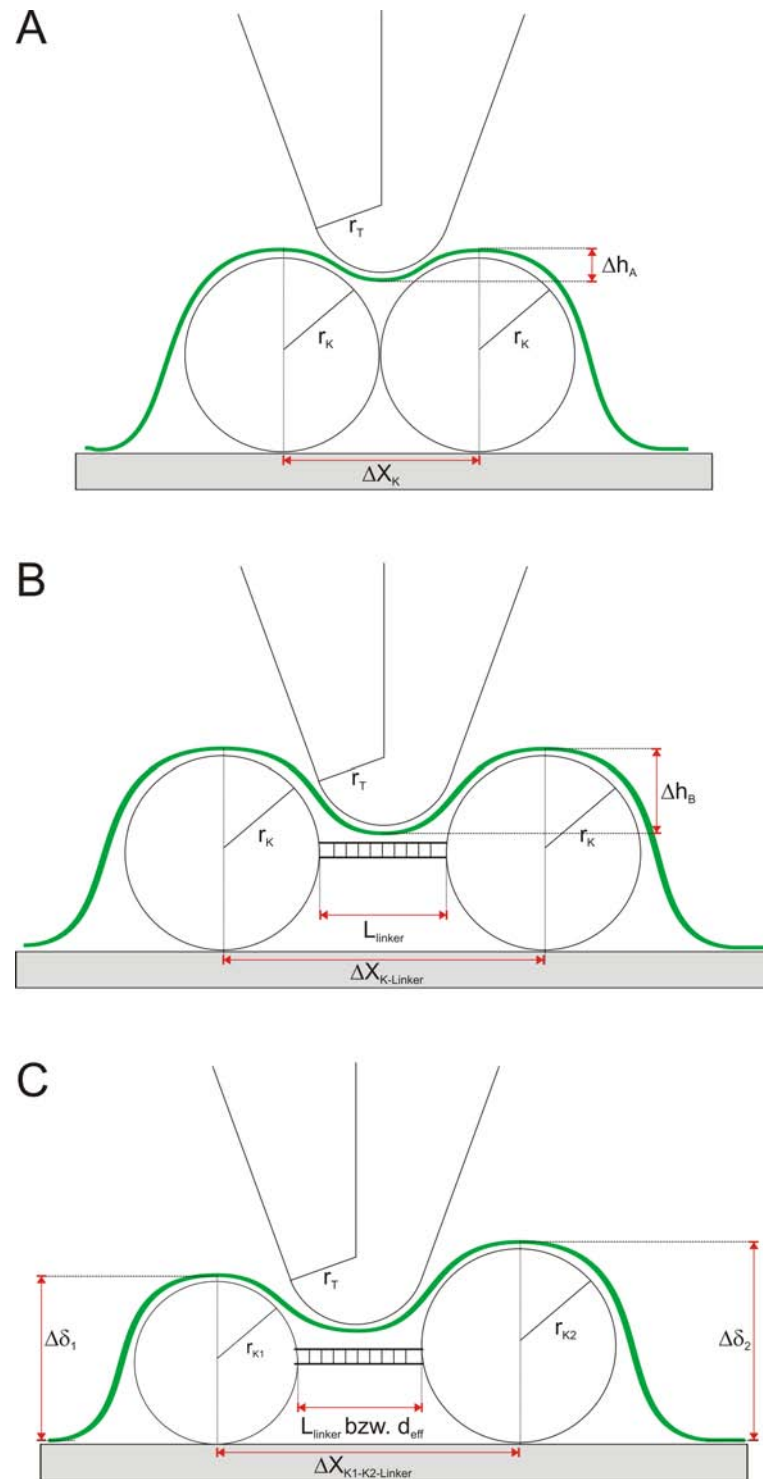


Abb. 2.16: Schematische, maßstabsgetreue Darstellung des Auflösungsvermögens einer Messspitze bei der Abbildung zweier vernetzter Partikel in (A) mit gleichen Radien in direktem Kontakt (Spitzenradius 5 nm, Partikelradius 15 nm), (B) mit gleichen Radien, getrennt durch einen Linker (Linkerlänge 10 nm) und (C) analog zu B für unterschiedliche Radien.

$$\Delta h = \frac{s_{1,2}^2}{2r_T} \quad (2.25)$$

Bei konstantem Abstand der Objekte ist damit der Höhenunterschied reziprok proportional zum Spitzendurchmesser. Eine Verkleinerung des Spitzenradius erhöht damit auch die Tiefeninformation zwischen den Partikeln. Falls der Spitzendurchmesser wesentlich kleiner als der Objektabstand ist, bestimmt der Öffnungswinkel der seitlichen Flanken das Auflösungsvermögen (analog zu Fall III ($r_K > r_T$)).

In dieser Arbeit sollen Partikel, die, wie in Abbildung 2.16 B für zwei gleich große und in C für unterschiedliche große Partikel dargestellt, über einen Abstandshalter miteinander verbunden sind, abgebildet werden. Wie aus der Profillinie hervorgeht, kann der eigentliche Längsquerschnitt (Partikel/DNA/Partikel) nicht vollständig abgebildet werden. Die Spitze erreicht in diesem Fall nur in der Mittelposition den Linker. Das Profil ist aber nicht von zwei nicht verbundenen Partikeln in gleichem Abstand zu unterscheiden, da hier der Spitzenradius im Größenbereich des Linkers bzw. dieses Abstandes liegt. Der Linker kann somit nicht abgebildet werden, d. h. dass der Abstand durch den Abbildungsfehler nicht direkt aus der lateralen Information gewonnen werden kann. Liegen Partikel in genau dem Abstand, der der Länge des Linkers entspricht, weist dies allerdings auf die Anwesenheit des Linkers und damit auf eine Verbindung hin.

Der Abstand lässt sich am einfachsten für den Fall zweier gleich großer Partikel (Abbildung 2.16 B) aus der Lage der Partikelmittelpunkte bestimmen. Dann entspricht der effektive Abstand (d_{eff}) bzw. die Linkerlänge (L_{linker}) der Differenz aus dem Abstand der Partikelmittelpunkte ($\Delta X_{K-Linker}$) und den Partikelradien ($2r_K$).

In Proben mit Partikeln, die einer Größenverteilung unterliegen, können für die Partikelradien entweder näherungsweise Durchschnittswerte angenommen werden, oder präziser die Partikeldurchmesser für das betrachtete Paar bestimmt werden. Dieses kann aus den Höhenmaxima $\delta_{i,j}$ (= Durchmesser) der jeweiligen Partikel in einer Profillinie erfolgen. Der Mittelwert ΔH in Gleichung 2.26 gibt somit die Summe der Partikelradien an. Aus der Differenz des Abstandes der Partikelmittelpunkte $\Delta X_{K1-K2-Linker}$ -bestimmt aus der lateralen

Information der Profillinie- und ΔH ergibt sich nach Gleichung 2.27 der effektive Abstand d_{eff} , der dann mit der Linkerlänge verglichen werden kann.

$$\Delta H = \frac{\delta_1 + \delta_2}{2} \quad (2.26)$$

$$d_{eff} = \Delta X - \Delta H \quad (2.27)$$

d_{eff} : effektiver Abstand
 ΔX : Abstand zweier Partikelmittelpunkte
 ΔH : Summe zweier Partikelradien
 $\delta_{i,j}$: Durchmesser Partikel i, j ($2r_{K_{i,j}}$)

Diese Form der Auswertung wurde für die in Kapitel 5.4.1 gezeigten AFM-Aufnahmen und deren statistische Analyse entwickelt, um die Anwesenheit eines nicht unmittelbar abbildbaren Linkers zu verifizieren.

2.2.1.4 Interpretation der Phaseninformation

Einige Rasterkraftmikroskope verfügen zusätzlich zur Abbildung von Topographien über eine Analyse der Phasenverschiebung. Mittels einer zusätzlichen elektronischen Auswertung kann die Phaseninformation der an den Cantilever im *tapping-mode* angelegten Schwingung ausgewertet werden (siehe Abbildung 2.17).

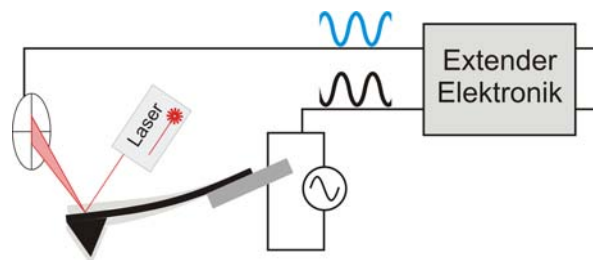


Abb. 2.17: Schematischer Signalverlauf (schwarz: Anregungssignal, blau: Antwortsignal) zur Erzeugung von Phasenbildern [77,78].

Dazu wird das Anregungssignal mit dem Antwortsignal verglichen und die Phasenverschiebung $\Delta\phi_0$ bestimmt [77,78] (siehe Abbildung 2.18). Die Auswertung und Interpretation ist dabei im Vergleich zum Topographiebild ungleich komplizierter, da im Gegensatz zum

contact- oder *non-contact-mode* die Spitze nur zu gewissen Zeitpunkten Kontakt zur Oberfläche hat [78,79,80,81,82,83,84]. Die Amplitude der Schwingung ist deutlich größer als im *non-contact-mode*, so dass nur ein Teil der Oszillation durch die Oberfläche beeinflusst wird. Die Gewichtung der einzelnen Faktoren, zu denen auch lokale laterale Kräfte und die Regelparameter der Feedbacks zählen, ist damit schwierig in einem Modell zu erfassen.

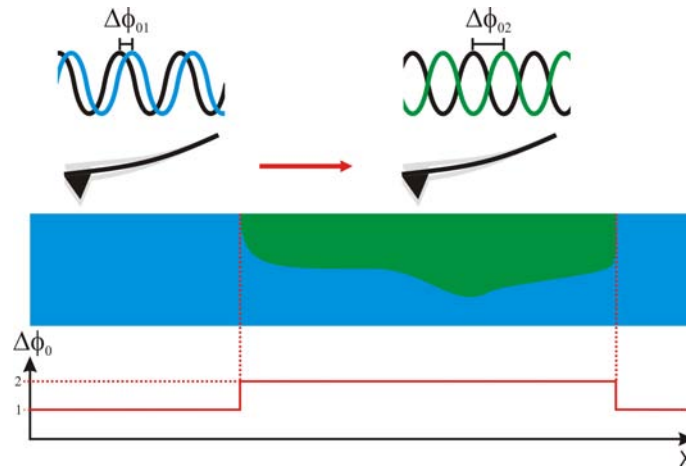


Abb. 2.18: Phasenverschiebung in einem Material mit unterschiedlichen Härtezononen [77,78].

Die Phasenverschiebung ist charakteristisch für ein Material und setzt sich aus Federkonstante k , Qualitätsfaktor Q und auf die Spitze wirkende summierte Kraft ς zusammen [79].

$$\Delta\phi_0 \approx \frac{Q \cdot \varsigma}{k} \quad (2.28)$$

- $\Delta\phi_0$: Phasenverschiebung
- k : Federkonstante
- Q : Qualitätsfaktor
- ς : Summe der Kräfte Spitze-Oberfläche

Die Summe der Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche ς entscheidet dabei über das Vorzeichen der Phasenverschiebung; im Fall repulsiv wirkender Kräfte wird die Phasenverschiebung positiv, im Fall adhäsiv wirkender Kräfte entsprechend negativ. DONG und YU haben an Partikeln eine adhäsive Wirkung mit negativer Phasenverschiebung gemessen, die durch einen sich bei steigender Luftfeuchtigkeit aufbauenden Wasserfilm erzeugt wurde. Hingegen

verursachten die Partikel alleine durch repulsive Wirkung ein positives Signal [84].

Um Aussagen über die Härte einer Oberfläche treffen zu können, wird ς durch die über einen Schwingungszyklus gemittelte Oberflächenhärte $\langle S \rangle$ ersetzt (2.29) [79].

$$\Delta\phi_0 \approx \langle S \rangle \cdot \frac{Q}{k} = \xi \langle a \rangle M_{eff} \cdot \frac{Q}{k} \quad (2.29)$$

$\langle S \rangle$: Härte einer Oberfläche

ξ : Konstante

a : Radius der Auflagefläche Spitze-Oberfläche

M_{eff} : effektiver Modulus

Damit wird deutlich, dass sich mittels der Phaseninformation eine Härteverteilung, bzw. Änderungen in der Zusammensetzung detektieren lässt. Dieses gilt allerdings nur für bestimmte Einstellungen von Schwingungsamplitude und -setpoint. Diese Werte geben an, wie lang und mit welcher Kraft die Spitze auf der Oberfläche verweilt. Bei harten Materialien ist die Härte proportional zum Modulus M_{eff} und geht somit in Gleichung 2.29 ein. Bei weichen Materialien verändert sich mit zunehmender Kraft durch höhere Setpoint-Werte die Auflagefläche, und damit der Radius der Auflagefläche a (zwischen Spitze und Oberfläche). So kann eine Phasenverschiebung durch Variation der Messparameter hervorgerufen werden und nicht durch die Oberfläche selbst [79,78]. Ein weiterer Nebeneffekt bei weichen Materialien ist eine Kompression, die durch den erhöhten Druck hervorgerufen wird. Damit erscheinen weichere Materialien in *tapping-mode* Bildern nicht in ihrer wirklichen Höhe [80].

Im Gegensatz zu topographischen Aufnahmen lassen sich Phasenbilder nicht unmittelbar vergleichen. Wenn auch die Phasenverschiebung charakteristisch für ein Material ist, haben wie bereits angesprochen die Messparameter selbst einen entscheidenden Einfluss auf die Oszillation. Um Materialien zuordnen zu können, müssen die Substanzen vorher mit dem gleichen Satz an Parametern kalibriert werden. Die in Kapitel 5.2 vorgestellten Strukturen setzen sich aus mehreren unterschiedlichen Substanzen zusammen. Durch die Messung der einzelnen Substanzen im Vorfeld sollte eine Zuordnung in den Assemblaten anhand der Phasenverschiebung möglich sein.

2.3 DNA

2.3.1 Aufbau

Aus chemischer und struktureller Sicht ist DNA (*Desoxyribonucleic acid*) ein leiterförmiges, aus den Nukleotidbasen Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin aufgebautes Molekül (siehe Abbildung 2.19). Das Rückgrat besteht aus der über den 5'-Kohlenstoff mit Phosphatgruppen veresterten 2-Desoxy-D-Ribose. Es ist negativ geladen und von Gegenionen, wie Protonen oder Natrium, umgeben. Das gesamte Molekül ist aus zwei komplementären Einzelsträngen aufgebaut (Doppelstrang) und hat eine helikale Struktur.

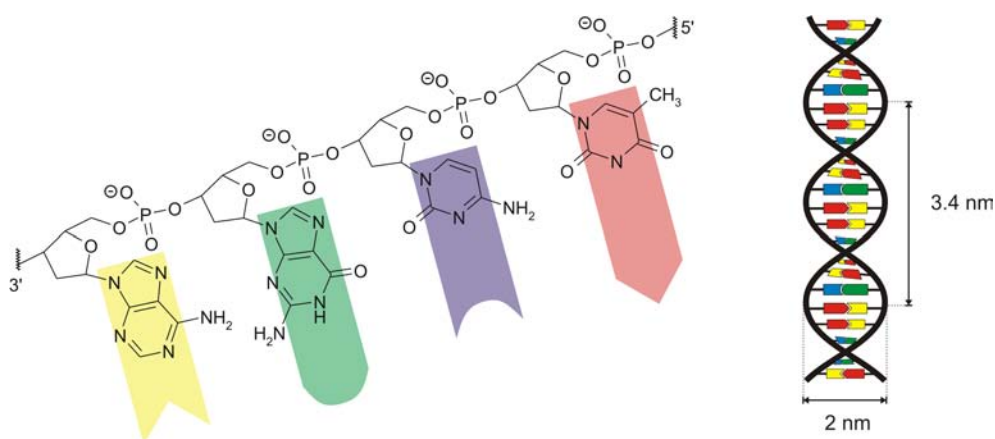


Abb. 2.19: Aufbau der DNA. (Links) Einzelsträngiger Ausschnitt mit den Purin-Basen Adenin, Guanin und den Pyrimidin-Basen Cytosin und Thymin (von links nach rechts). (Rechts) Helikale Struktur doppelsträngiger DNA mit den Basenpaaren Adenin-Thymin und Guanin-Cytosin. Eingezeichnet sind die Abmessungen einer Windungslänge und der Durchmesser der Helix.

DNA kann entweder synthetisch bis zu einer gewissen Länge hergestellt oder aus Organismen wie Bakterien extrahiert werden. Kurze synthetische Stränge können mittels Festphasensynthese mit gezielter Basensequenz hergestellt werden. Dazu wird über das 3'-Ende das Start-Nukleotid an eine Oberfläche gebunden. Das 5'-Ende ist mit einer temporären Schutzgruppe, z. B. eine Trityl- oder Pixylgruppe, versehen und wird im Anschluss an die Immobilisierung abgespalten. Entsprechend der vorgegebenen Sequenz werden in den folgenden Zyklen sukzessive die Nukleotide über ihre freien 3'-Enden zunächst angebunden und am 5'-Ende entschützt. Ist die Sequenz fertiggestellt, werden die permanenten Schutz-

gruppen (Vermeidung von Nebenreaktionen) von den Nukleobasen entfernt und der Strang vom Trägermaterial abgespalten.

Die Festphasensynthese wird häufig aufgrund der guten Ausbeute und geringen Fehlerrate gegenüber der Synthese in Lösung bevorzugt. Ein beliebig langer Strang ist allerdings aufgrund der mit der Sequenzlänge steigenden Fehleranzahl nicht möglich. Längere Doppelstränge können aber durch Extraktion aus Organismen gewonnen werden. Bakterien wie z. B. *E. coli* verfügen neben dieser genomischen DNA auch über plasmidische DNA, die kürzer und ringförmig ist (siehe Abbildung 2.20). Eine weitere Quelle für DNA sind Bakteriophagen (bakterienspezifische Viren). Eine Vielzahl dieser Sequenzen sind bekannt und in öffentlichen Datenbanken dokumentiert [85,86].

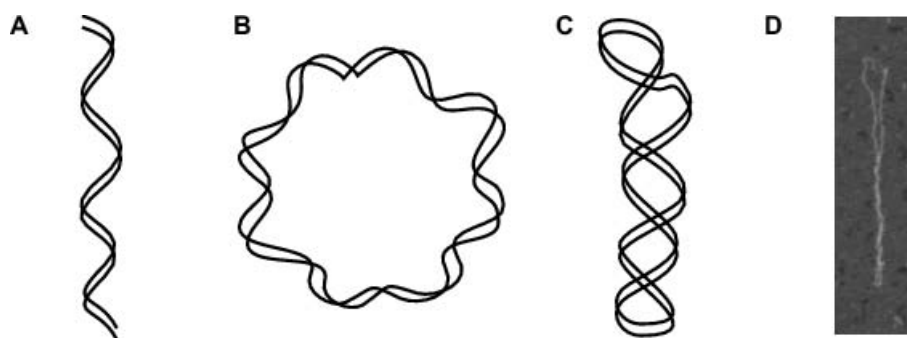


Abb. 2.20: Topoisomere der DNA. (A) lineare, doppelsträngige DNA; (B) Ringförmige DNA; (C) Superhelix aus einem ringförmigen DNA-Strang; (D) AFM-Bild eines teilweise verdrillten Plasmids.

DNA liegt in der Regel als einzelner Doppelstrang vor, es kommt aber abhängig vom Salzgehalt und pH-Wert der Lösung auch zur Verdrillung eines oder mehrerer dieser Doppelstränge. Eine Besonderheit stellt hier die sogenannte *Superhelix* dar (siehe Abbildung 2.20 C), die eine Verdrillung eines Plasmids beschreibt. Durch Translation oder Replikation kann es zu einem Verdrehen der Einzelstränge innerhalb des Doppelstranges kommen, was zu einer erhöhten Spannung und schließlich zur Verdrillung des Plasmids führt. Diese Tertiärstruktur ist für die Abläufe in der Zelle wichtig und ebenfalls abhängig vom Salzgehalt und pH-Wert der Umgebung [87,88].

Die obigen Erläuterungen beziehen sich auf die in der Natur überwiegend vorkommende sogenannte B-Form der DNA. Der Salzgehalt, pH-Wert der Lösung oder auch die Bindung von

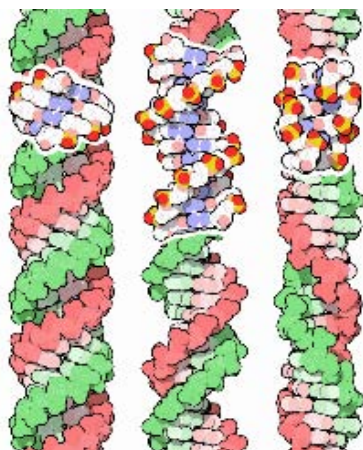


Abb. 2.21: (von links nach rechts) A-, B- und Z-Form der DNA [89].

Proteinen können aber die B-Form in die A- und Z-DNA überführen (siehe Abbildung 2.21). Die A-DNA entsteht durch Verlust der Hydrathülle in beispielsweise unpolaren Medien. Ihre Windungslänge ist etwas größer als in der B-Form, während der Abstand und Winkel zwischen den Basenpaaren kleiner ist (siehe Tabelle 2.2). Die Basenpaare liegen nicht -wie in der B-DNA- senkrecht zur Symmetrieachse, sondern sind zum einen zur Helixachse geneigt und seitlich verschoben. Damit ergibt sich um die Helixachse ein Hohlraum. Sowohl die B-, als auch die A-Form sind rechtsgängig. Im Gegensatz dazu ist Z-DNA, die bei hohen Salzkonzentrationen vorkommt, linksgängig. Ein weiterer Unterschied besteht in der Form des Rückgrats, das in einer Zick-Zack-Linie vorliegt, da ein Teil der Basen in *syn*-Position zur Ribose stehen [90].

Tab. 2.2: Merkmale der rechtsgewundenen A- und B-DNA [90].

	A-DNA	B-DNA
Windungslänge	11 Basen	10.5 Basen
Abstand der Basenpaare /nm	0.26 ± 0.04	0.34 ± 0.04
Winkel zwischen zwei Basen /°	33.1 ± 5.9	35.9 ± 4.3

Bei der Verwendung von DNA, z. B. als Templat zur strukturellen Organisation von Nanopartikeln, ist eine mögliche Strukturveränderung zu berücksichtigen bzw. sind die Reaktions- und Messbedingungen gegebenenfalls entsprechend anzupassen.

2.3.2 Interkalatoren und DNA-Anlagerungsverbindungen

DNA-Interkalatoren sind Verbindungen, die in DNA zwischen den Nukleotiden eingelagert werden [90,91]. Es sind in der Regel flache Moleküle mit aromatischen Systemen, die sich zwischen die Basen schieben. Dabei entsteht eine $\pi - \pi$ -Wechselwirkung zwischen Interkalator und Basen sowie mitunter eine ionische Wechselwirkungen mit den Phosphatgruppen der DNA. Beispiele sind Ethidiumbromid, Actinomycin-D (siehe Abbildung 2.22) oder α -Amanitin [90,91].

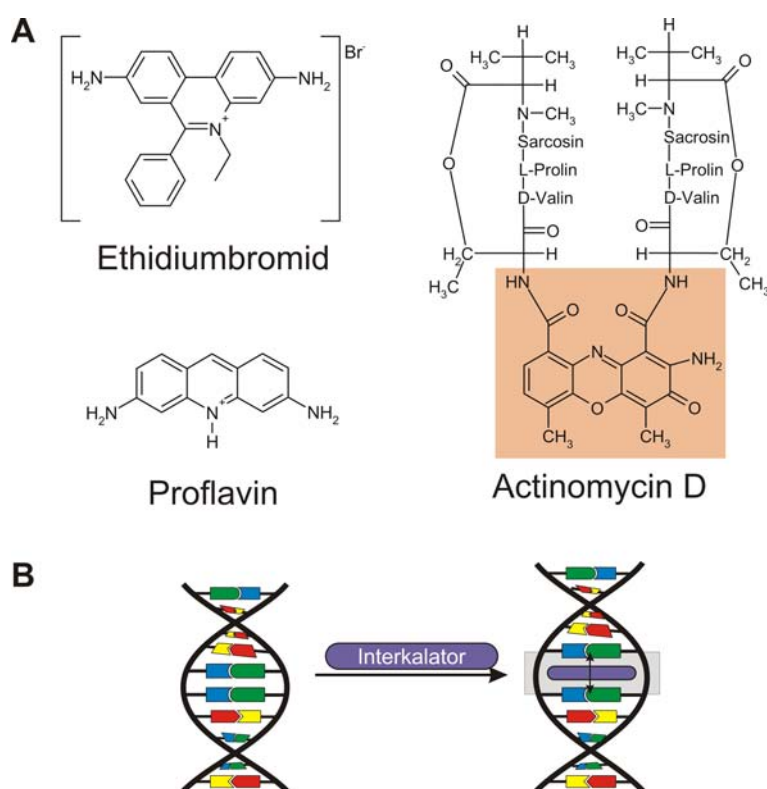


Abb. 2.22: (A) Strukturformeln der Interkalatoren Ethidiumbromid, Actinomycin-D und Proflavin. Der im Actinomycin-D unterlegte Teil wird in DNA eingelagert. (B) Schema der Einlagerung und Windungsverlängerung der DNA.

Andere Stoffe gehen zwar Bindungen zu den Nukleotiden ein, liegen aber außerhalb des Stranges. Verbindungen dieser zweiten Gruppe sind beispielsweise Metall-Komplexe, wie das im Folgenden genauer beschriebene *cis*-Pt, die Komplexverbindungen mit den Basen im DNA-Strang ausbilden.

Die Interkalation in bzw. Komplexbildung mit DNA hat in der Regel eine Deformation der helikalen Struktur zur Folge [90]. Die Einlagerung weitet die Windungslänge auf, während das *cis*-Pt eine Krümmung hervorruft [92,93].

Interkalatoren finden in vielen Gebieten Anwendung. Optisch aktive Verbindungen wie Ethidiumbromid werden in der Molekularbiologie beispielsweise als Nachweisreagenz für doppelsträngige DNA verwendet [94]. Aufgrund der Anlagerung an oder in DNA kann diese von Transkriptionsproteinen nur noch fehlerhaft oder unvollständig gelesen werden. Die fehlerhaft transkribierte DNA-Sequenz führt dann zur Störung des Zellstoffwechsels oder zum Zelltod. Bedingt durch diese cytotoxische Wirkung dienen viele Interkalatoren in der Molekulargenetik zur Aufklärung der Funktion verschiedener DNA-Abschnitte [91] oder in der Medizin als Cytostatika in der Chemotherapie [93].

2.3.2.1 *cis*-Pt

cis-Pt ist ein Isomer des MAGNUSschen Salzes und ein in der Literatur weithin bekanntes und hinreichend untersuchtes Antitumormittel in der Krebstherapie [93,95]. Es ist ein quadratisch planarer Platin(II)-Komplex mit zwei Chloro- und zwei Aminoliganden in *cis*-Stellung (siehe Abbildung 2.23). Die physiologische Wirkung beruht dabei auf seiner Bindungsfähigkeit an DNA-Basen [96,97,98,99,100]. Das *trans*-Isomer zeigt hingegen keine Wirkung.

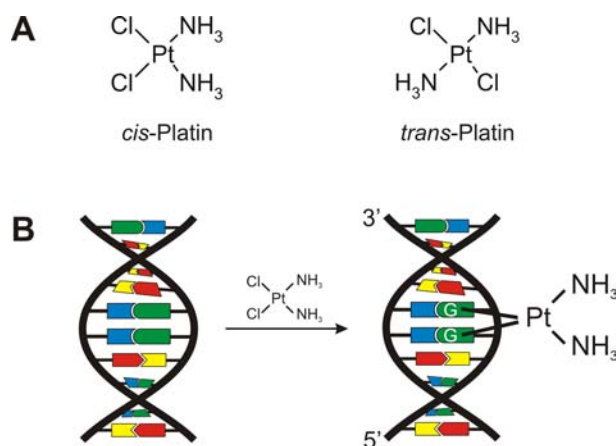


Abb. 2.23: (A) Strukturformeln der Platinkomplexe *cis*-Pt und *trans*-Pt. (B) Schema zur spezifischen Anlagerung von *cis*-Pt an ein d(pGpG)-Paar.

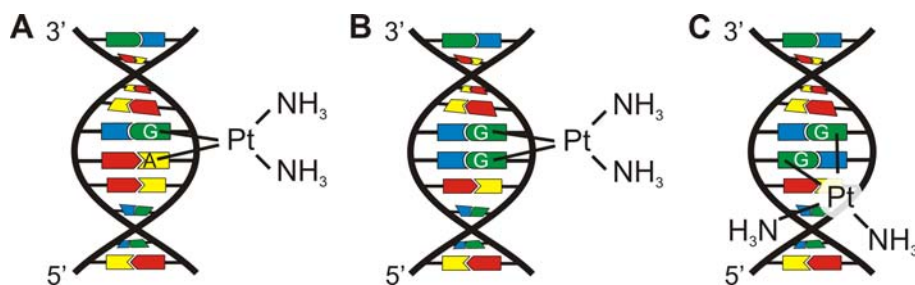


Abb. 2.24: Bevorzugte Bindung von *cis*-Pt an DNA. (A) Das intrastrang- $d(pApG)$ -Addukt, (B) das intrastrang- $d(pGpG)$ -Addukt und (C) das interstrang- $d(pGpG^*)$ -Addukt.

Die mit 65- 89 % bevorzugte Bindung [97,101,102] (siehe Tabelle 2.3) erfolgt zu intrastrang benachbarte Guanin-Guanin-Basen ($d(pGpG)$ [§](siehe Abbildung 2.24, A). Im Guanin erfolgt die Bindung an das N⁷. Der Abstand der Chloridliganden im Komplex ist entscheidend und gibt die Position für die Anlagerung an die Nukleotide vor [96]. Daraus resultiert aber auch eine geringe Deformation des Stranges um den Komplex [92,93]. Mit 10- 23 % deutlich weniger bevorzugt sind intrastrang benachbarte Adenin-Guanin- ($d(pApG)$, Abbildung 2.24 B), interstrang benachbarte Guanin-Guanin-Basen ($d(pGpG^*)$, Abbildung 2.24 C) und Monoaddukte. Eine Anlagerung an Guanin-Adenin-Basen ($d(pGpA)$) wird nicht beobachtet. Die Bindungsspezifität ist dabei weitestgehend von der Sequenz der benachbarten Basen unabhängig [102]. Die Überbrückung eines Nukleotids N in einem $d(pGpNpG)$ -Fragment wird ebenso nicht beobachtet [92]. Im Fall, dass dieses Trinukleotid aus drei folgenden Guanin-Base besteht, werden auch hier wieder zwei direkt benachbarte Guanin-Basen bevorzugt komplexiert [92].

Tab. 2.3: Prozentuale Verteilung der bevorzugte Bindungsstellen bzw. Addukte von *cis*-Pt im DNA-Doppelstrang.

$d(pGpG)$	$d(pApG)$	$d(pGpG^*)$ und Monoaddukt	$d(pGpA)$	Literatur
89 %	10 %	1 %	0 %	[102]
65 %	23 %	12 %	0 %	[97,101]

Wie aus Tabelle 2.3 abzulesen ist, unterscheiden sich die in der Literatur angegebenen Prozentzahlen, wobei dies vermutlich auf die unterschiedliche Untersuchungsmethoden zurückzuführen ist. In [101] wurde die DNA durch enzymatischen Abbau fragmentiert, über Chro-

[§] $d(pGpG)$ entspricht der Sequenz 5'-G-G-3' im Doppelstrang.

matographie aufgetrennt und mittels Atomabsorptions-Spektroskopie auf den Platin-Gehalt bzw. mittels $^1\text{H-NMR}$ strukturell untersucht. Hingegen wurden in [102] die Replikations-Blockadestellen ausgewertet. Unabhängig von diesen Untersuchungsmethoden wird insgesamt die ausgeprägte Bevorzugung des $d(pGpG)$ -Abschnitts im DNA-Strang deutlich.

Die unterschiedliche Häufigkeit an $d(pGpG)$ -, $d(pApG)$ - und $d(pGpA)$ -*cis*-Pt-Addukten wird auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten zurückgeführt. Die Anlagerung an $d(pGpG)$ erfolgt dabei am schnellsten und erklärt diesen hohen Prozentsatz. Die Reaktion verläuft in zwei Schritten, wobei der zweite Schritt der langsamste und damit insgesamt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [101]. Entscheidend ist die Base auf der 3'-Seite des Basenpaares. Beim $d(pApG)$ -Paar erfolgt die Bindung zuerst an das Guanin und danach erst langsamer an das Adenin (siehe Abbildung 2.25). Beim $d(pGpG)$ -Paar ist die erste Bindung an das $d(pGpN)$ auf der 3'-Seite analog, aber der zweite Schritt zum bifunktionellen Addukt schneller. Eine primäre Anlagerung an das Adenin wird nicht beobachtet. Damit erklärt sich auch, warum $d(pGpA)$ -*cis*-Pt-Addukte nur selten gebildet werden [98].

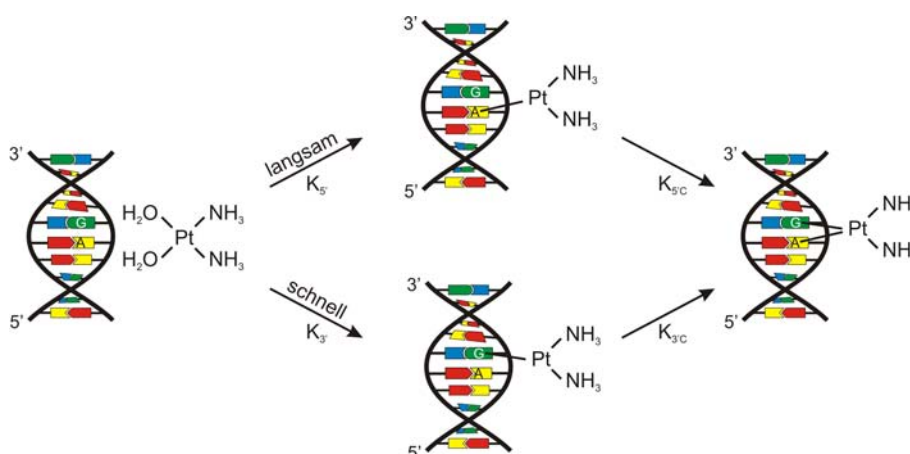


Abb. 2.25: Reaktionsverlauf des Ligandenaustausches in Wasser und Anlagerung von *cis*-Pt an ein $d(pApG)$ -Basenpaar (nach [98]).

Die Anlagerung von *cis*-Pt führt zur Deformation [92,93] bzw. Senkung der Schmelztemperatur [97,103] des Doppelstranges. Die Winkel, um welche die DNA um den Komplex gebogen ist, liegen zwischen 40° und 80° . Die Schwankungen sind dabei aber nicht nur auf die Sequenzen, sondern auch auf die verwendeten Methoden zurückzuführen [93]. Für die gleiche Sequenz zeigt beispielsweise die Röntgenstrukturanalyse mit 39 - 55° etwa nur die Hälfte

des Wertes der NMR-Studie (78°). Dieses wird durch die Packung im *cis*-Pt/DNA-Kristall begründet. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass *cis*-Pt insgesamt eine Deformation der DNA in unmittelbarer Nähe des Komplexes verursacht.

Hingegen wird die Bindung von Metallionen (z. B. K^+ oder Mg^{2+}) an die Phosphatgruppen der DNA nur unwesentlich durch *cis*-Pt beeinflusst [104]. Damit ist die gebräuchliche Immobilisierung von DNA mittels Magnesiumionen ebenfalls mit *cis*-Pt/DNA-Addukten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurde, möglich.

2.3.3 Nanodrähte mit DNA als Templat

Die Verwendung von DNA als molekularer elektrischer Leiter wurde bereits vielfach diskutiert [105,106,107,108,109,110,111,112,113,114]. Dabei stand die Frage im Mittelpunkt, ob sie selbst elektrisch leitend [108], nicht leitend [109,110,111] oder halbleitend [112,113,114] ist. Dieses ist aber bis heute nicht abschließend geklärt. Sicher ist, dass die Leitfähigkeit unter anderem von den Umgebungsbedingungen abhängt [107]. Der Elektronentransport entlang des Basenstapels in B-DNA wurde verifiziert [115,116,117,118]. Neben dieser in der Natur üblicherweise vorkommenden Form wird Metallionen-haltige -sogenannte M-DNA- untersucht [119,120]. Diese enthält zwischen den Basenpaaren Metallionen, die eine quasi eindimensionale Kette bilden. Diese Stränge weisen gegenüber B-DNA eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf [121,122].

Elektronische Leitfähigkeit konnte erstmals vor wenigen Jahren durch Metallisierung von DNA [109,123] erzielt werden. Die DNA diente dabei als Templat bei der Reduktion von Silberionen. Die resultierenden Drähte haben allerdings Durchmesser jenseits von 100 nm, was die Anwendungen in der zukünftigen Nanoelektronik mit Strukturbreiten kleiner 10 nm zunächst ausschließt. Zudem sind die Drähte, bedingt durch die nur unzureichend spezifische Reduktion und Metallabscheidung, strukturell nicht homogen aufgebaut. Damit lassen sich entsprechend kleine Objekte nicht präzise kontaktieren. Durch Verfeinerung oder Modifikation der Bedingungen, wie beispielsweise die Verwendung von DNA-Anlagerungsverbindungen [124,125] oder elektrostatisch gebundenen Gold-Nanopartikeln [126,127], sind im Laufe der Jahre Strukturen auch auf Basis anderer Metalle wie Pd [128,129], Pt [124,125], Ag [130] oder Cu [131,130] entstanden, die inzwischen wesentlich kleinere Durchmesser aufweisen.

Zudem konnte die anfangs störende unspezifische Metallabscheidung abseits der DNA auf den dabei verwendeten Substraten minimiert werden [130].

Die Reduktion von Metallsalz-Lösungen an DNA produziert trotz fortschreitender Optimierungen eine breit gestreute Größenverteilung der entstehenden Partikel. Nur vollkommen mit Metall dekorierte DNA-Stränge, welche dann Durchmesser mehrerer 10 nm haben, zeigen auch elektronische Leitung; metallisierte DNA-Stränge mit kleineren Metallinseln zeigen kleine Lücken, was zur Störung des Ladungstransportes führt. Eine gleichmäßige Umman- telung mittels der genannten Verfahren konnte bislang nicht erreicht werden.

2.3.4 DNA als Templat für die Elektronik

Ausgehend von einzelnen DNA-Molekülen, die als Vorlage für Nanodrähte dienen, entstanden weiterführende Konzepte, die über die Darstellung von Nanodrähten hinausgehend die Verwendung von DNA-Strukturen zum Aufbau komplexerer Architekturen entwickelten [28,132,133,134]. Die erfolgreiche Konstruktion zwei- und dreidimensionaler Assemblate aus DNA konnten gezeigt werden [135,136,137,138]. Grundlegendes Bauprinzip ist hier die Abstimmung der Basensequenzen der verwendeten Einzelstränge aufeinander. Es sind immer nur Abschnitte zweier Stränge komplementär, damit mehrere Stränge miteinander verknüpft werden können. Diese Vorgehensweise wurde benutzt, um DNA-Strukturen zu erstellen, die dann als strukturierende Template für die gezielte Protein- und Nanopartikel- positionierung [27,139,140,141] bzw. Metallisierung [142] dienen.

Durch den Einsatz sequenzspezifischer Proteine konnten, nachdem die ortsgebundene Metallisierung gezeigt wurde [143], bereits erste Feld-Effekt-Transistoren aus Kohlenstoff-Nano- röhren mit DNA als Templat hergestellt werden [144].

DNA zeigt somit großes Potential als Struktur vorgebendes Molekül, um Schaltelemente zu positionieren, adressieren und kontaktieren, und das über einen variablen Längenskalenbe- reich [28,145,134,146].

3 Konzeption

3.1 Metallisierung von DNA

Eine Metallisierung von DNA sollte durch Reduktion einer Metallsalzlösung durchgeführt werden (siehe Abbildung 3.1).

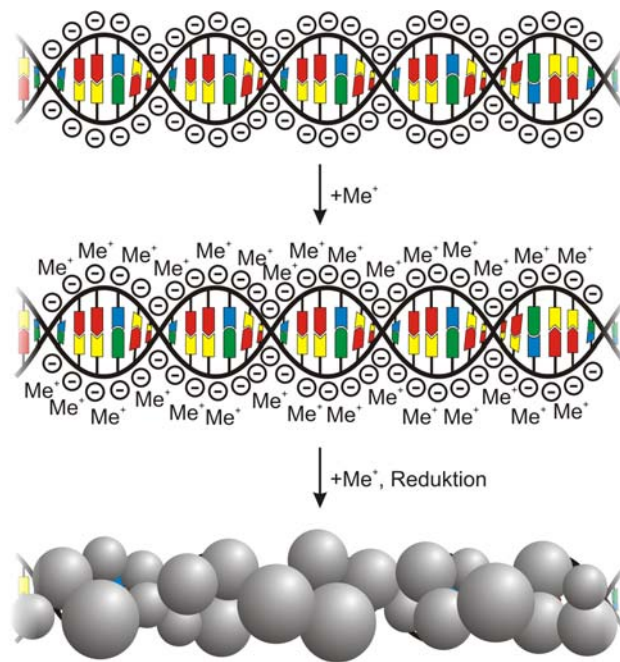


Abb. 3.1: Schema der Metallisierung von DNA. Im ersten Schritt werden die Gegenionen am Rückgrat der DNA gegen Metallionen (Me^+) ausgetauscht. Im zweiten Schritt wird eine Metallsalz-Lösung reduziert. Die Abscheidung erfolgt an den Metallionen aus dem ersten Schritt.

Die DNA wurde zunächst mit einem Metallsalz bzw. Metallkomplex funktionalisiert. Die Metallionen tauschen die Gegenionen am Rückgrat der DNA aus, bzw. der Metallkomplex bindet an die Basenpaare. Dadurch wurden Nukleationszentren an die DNA gebunden, an

denen Nanopartikel durch Reduktion einer zweiten Metallsalz-Lösung gebildet werden sollten. Die Verwendung dieser Zentren sollte die unspezifische Bildung von Partikeln auf dem Substrat verhindern bzw. minimieren. Um die Spezifität weiter zu erhöhen, wurde im Gegensatz zu den in [74] vorgestellten Arbeiten kein Ionenaustausch mit Silber vorgenommen, sondern *cis*-Pt verwendet (zur spezifischen Bindung siehe Kapitel 2.3.2.1, Seite 38).

Die Metallisierung sollte dabei an Plasmiden sowie an DNA-Netzwerken aus biotinylierter DNA und Streptavidin (siehe Abbildung 3.2) durchgeführt werden. DNA-Netzwerke [132,147,148] sind insofern interessant, da sie als Grundstruktur für elektronische Schaltungen dienen könnten. Die Metallisierung der DNA kontaktiert quasi *in-situ* die Streptavidin-Knoten, die als tetravalente Bindungseinheit beispielsweise für die Anlagerung weiterer biotinylierter Nanopartikel fungieren könnten (siehe Abbildung 3.2).

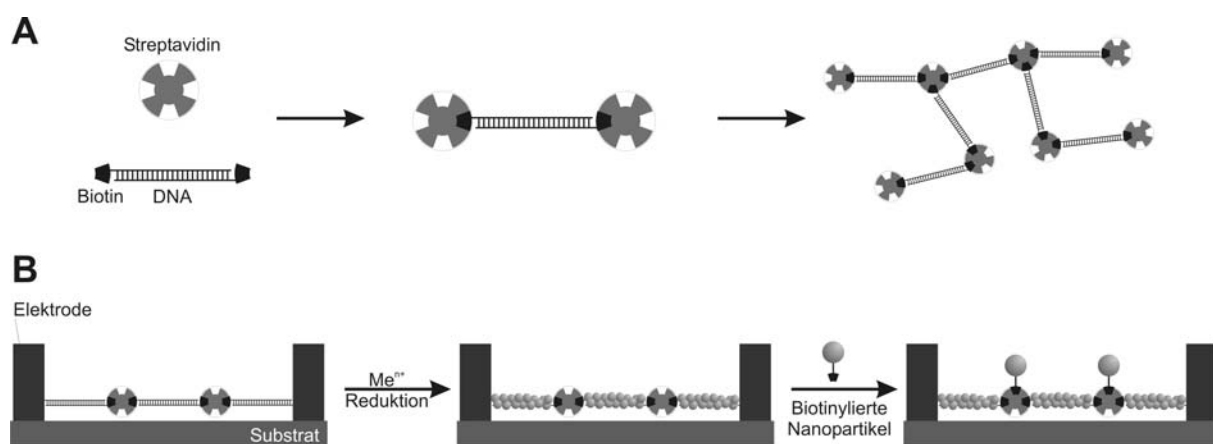


Abb. 3.2: Aufbau (A) und Metallisierung (B) eines Netzwerkes aus biotinylierter DNA und Streptavidin. In (B) sind zusätzlich die Anlagerung biotinylierter Partikel an das Netzwerk und Elektroden zur Kontaktierung der Netzwerke skizziert.

3.2 1D-Systeme

Die Darstellung der eindimensionalen Gold-Nanopartikel Systeme verlief über einen zwei-stufigen Syntheseweg (siehe Abbildung 3.3).

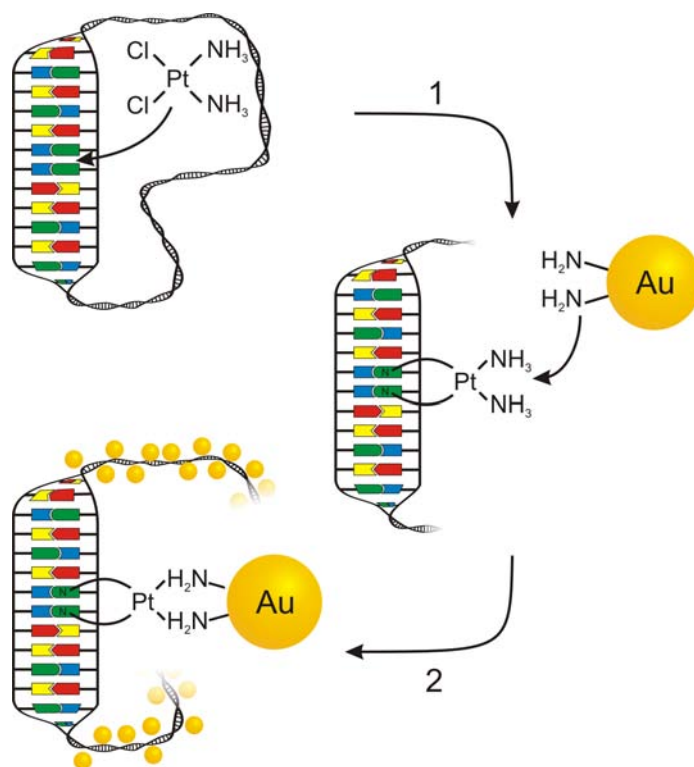


Abb. 3.3: Schema zur 1D-Anordnung von Gold-Nanopartikeln an DNA.

Im ersten Schritt wurde *cis*-Pt (siehe Kapitel 2.3.2) an die DNA gebunden. Für die vorliegenden Experimente wurde Plasmid-DNA (pBR322) ausgewählt. Die Auswahlkriterien für diese DNA-Stränge waren einerseits die leichte Verfügbarkeit und andererseits eine für die Rasterkraftmikroskopie leicht abbildbare Länge. Das Plasmid ist ringförmig und mit einer Stranglänge von $1.5\ \mu\text{m}$ deutlich von möglicherweise entstehenden Verunreinigungen oder Fragmenten zu unterscheiden. Der Durchmesser beträgt dabei für doppelsträngige DNA $2\ \text{nm}$ und lässt sich mittels AFM gut abbilden, erscheint aber durch die im *tapping mode* wirkenden Kräfte etwas kleiner [149].

In der in Abbildung 3.3 dargestellten Synthese bindet das *cis*-Pt unter Austausch der Chloridliganden (Mechanismus siehe Kapitel 2.3.2) zunächst an die DNA. Im zweiten Schritt

wurde die Nanopartikelösung hinzu gegeben. Diese Partikel ($d = 4 \text{ nm}$) waren mit Cysteamin funktionalisiert, wobei die Bindung zum Gold gemäß der hier aufgestellten Arbeitshypothese über den Schwefel erfolgte. Über die verbleibende freie Amino-Funktion erfolgte der Ligandenaustausch am *cis*-Pt [150]. Die Triebkraft ist hierbei einerseits der Überschuss an Nanopartikeln und andererseits die durch den mehrzähligen Liganden höherer Komplexbildungskonstante. Eine eingehendere Untersuchung dieser Prozesse ist Gegenstand einer laufenden Dissertation [151]. Aufgrund der über den gesamten Strang verteilten $d(pGpG)$ -Paare wurde eine eindimensionale Anordnung von Nanopartikeln erwartet.

Neben der Charakterisierung durch bildgebende Verfahren wie Rasterkraft- und Rasterelektronenmikroskopie sollten die Bindungsverhältnisse zwischen *cis*-Pt und Cysteamin/Nanopartikel untersucht werden.

3.3 2D-Systeme

Die Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln mittels DNA wurde bereits in der vorangehenden Diplomarbeit beschrieben und durchgeführt [74,152].

Im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Dr. C. NIEMEYER, Universität Dortmund, wurde die Synthese zweidimensionaler mittels DNA immobilisierter und zusätzlich vernetzter Gold-Nanopartikel von Dipl.-Chem. B. CEYHAN durchgeführt und soll kurz erläutert werden [153,154] (siehe Abbildung 3.4).

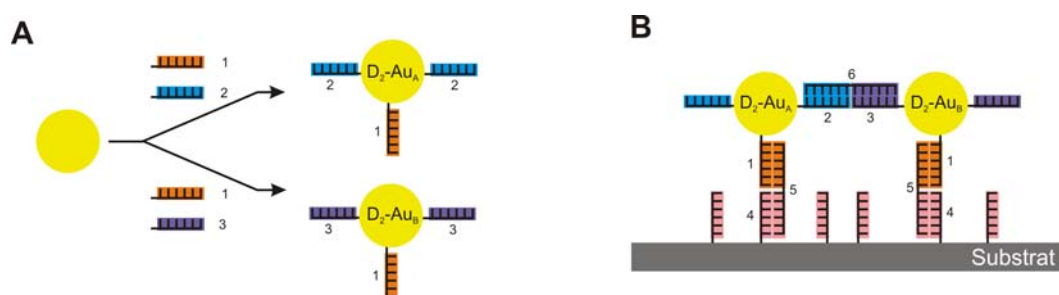


Abb. 3.4: Schema zum Aufbau vernetzter 2D-Aggregate aus DNA-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln (nach [153]). (A) Funktionalisierung der Gold-Nanopartikel, (B) Immobilisierung und Quervernetzung der Partikel über den Immobilisierungs- und Querlinker.

Die verwendeten 15 nm Gold-Nanopartikel wurden zunächst mit zwei nicht komplementären DNA-Einzelsträngen **1** und **2** bzw. **1** und **3** funktionalisiert (D_2-Au_A und D_2-Au_B). Die Gold-Oberfläche wurde mit **4** funktionalisiert. Durch Zugabe von Linker **5**, der komplementär zu **1** und **4** ist, konnten die Partikel immobilisiert werden (Linker **5** wird im Folgenden als Immobilisierungslinker (IL) bezeichnet). Der zweite Linker **6**, der komplementär zu **2** und **3** ist, vernetzte die Partikel untereinander (Linker **6** wird als Querlinker (QL) bezeichnet). In den Untersuchungen wurde der Anteil an vernetzendem Querlinker variiert.

Die so aufgebauten substratgebundenen Schichten bzw. Aggregate wurden mittels Rasterkraftmikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

3.4 3D-Systeme

Die Vernetzung von Nanopartikeln und der Aufbau dreidimensionaler Aggregate kann beispielsweise mit Hilfe von DNA [30,58,74,155,156,157] erfolgen und dient zur Untersuchung von Kopplungsphänomenen [31,59,60,158]. Da die Plasmonenresonanz der verwendeten Gold-Nanopartikel im sichtbaren Spektralbereich des Lichts liegt [29], lässt sich die Aggregation mittels der UV/Vis-Spektroskopie beobachten. Hier wurde die Vernetzung über den in Abschnitt 3.2 vorgestellten Platin-Komplex durchgeführt, um den postulierten Ligandenaustausch zu untersuchen.

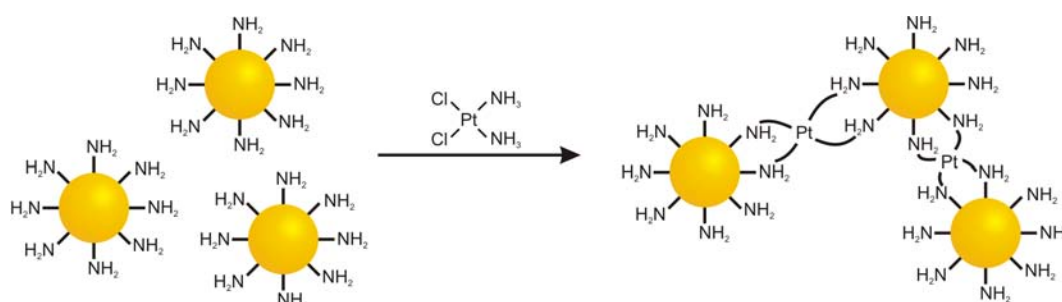


Abb. 3.5: Schema zur dreidimensionalen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mittels *cis*-Pt.

Die Vernetzung wurde durch Zugabe von *cis*-Pt zu einer Lösung von Cysteamin-funktionalisierten Nanopartikeln erreicht. Entsprechend der Hypothese in Abschnitt 3.2 wurden die Chlor- und Amino-Liganden gegen die Aminofunktionen des Cysteamins ausgetauscht, wodurch die Vernetzung der Nanopartikel über das Platin entsteht.

Diese Nanopartikel-Netzwerke wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert.

4 Experimenteller Teil

4.1 Präparation der Substrate und verwendete Geräte

4.1.1 Goldsubstrate

Auf eine frisch gespaltene Glimmer-Oberfläche wurde ein Goldfilm von etwa 30 nm Dicke durch Sputtern abgeschieden. Auf diesen wurden Glas-Substrate mit Epoxidharz geklebt und nach dem Aushärten die goldbeschichteten Glas-Substrate von der Glimmer-Oberfläche abgespalten.

4.1.2 Glas und Silizium

Die eingesetzten Glaskolben und Bechergläser wurden mit einer 2%igen, wässrigen Hellmanex-Lösung für eine halbe Stunde im Ultraschallbad gereinigt. Die Glasgeräte wurden 4-5 mal mit Wasser* gespült. Für Nanopartikel-Synthesen wurden sie und die benötigten Rührkerne zudem 15 Minuten mit Königswasser gereinigt. Nach gründlichem Ausspülen (5-6 mal) mit Wasser trockneten die gereinigten Glasgeräte, bzw. Rührkerne bei 50-70°C im Trockenschrank.

Die mit Aceton und Wasser im Ultraschallbad vorgereinigten Substrate wurden 20 Minuten in einem 1:1:3-Gemisch aus 30 %iger wässriger NH_3 -Lösung, 30 %iger wässriger H_2O_2 -Lösung und Wasser in einem Becherglas in der Siedehitze gehalten. Kleine Substratstücke wurden einzeln in Schnappdeckelglässchen gereinigt. Nach dem Abkühlen wurde mit ausreichend Wasser gespült.

*Hier und im Folgenden wird, sofern nicht anders vermerkt, reinst. Wasser mit einem Leitwert von $0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-2}$ verwendet.

Die Substrate wurden einzeln im Stickstoffstrom getrocknet und bis zur Verwendung staubfrei gelagert.

4.2 Aufbereitung der DNA

Die Plasmid-DNA (pBR332) wurde in H₂O gelöst und entweder direkt verwendet oder bei -20 °C gelagert. Nach dem Auftauen wurde die DNA-Lösung 2 min im Wasserbad (80 °C) erwärmt und einige Sekunden auf dem Vortexer durchmischt.

4.3 Herstellung der eingesetzten Gold-Nanopartikel

4.3.1 Citrat-stabilisierte Gold-Nanopartikel

Die Gold-Nanopartikel wurden durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Natriumcitrat in wässriger Lösung hergestellt [159,160].

Für die Reduktion wurden 100 mg Tetrachlorgoldsäure Trihydrat (HAuCl₄·3 H₂O) gelöst in 10 mL Wasser, 25 mg Trinatriumcitrat Dihydrat (HOC(CO₂Na)(CH₂CO₂Na)₂·2H₂O) gelöst in 25 mL Wasser, in 500 mL siedendes Wasser gegeben und unter starkem Rühren in der Siedehitze gehalten. Die Lösung färbte sich nach wenigen Minuten zunächst blau-schwarz, später tiefrot. Sobald keine weitere Farbänderung mehr zu beobachten war, wurde weitere 10 min gerührt. Danach kühlte die Lösung langsam auf Raumtemperatur ab.

Die Konzentration der Nanopartikellösung wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie (Extinktion bei 518 nm (±2 nm), Extinktionskoeffizient $\epsilon \approx 5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (siehe Kapitel 4.4)) zu $0.62 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. AFM-Aufnahmen zeigen als Durchmesser der Gold-Nanopartikel Werte von 20-30 nm und Höhen von 12-17 nm. Durch den Abbildungsfehler und das Auflösungsvermögen der AFM-Messspitzen kann der Durchmesser aus der Breite nicht präzise ermittelt werden (siehe Kapitel 2.2.1.2). Daher wird die Höhe von $\approx 15 \text{ nm}$ aus den AFM- bzw. TEM-Aufnahmen (siehe Abbildung 4.1) als Durchmesser für die Partikel angenommen.

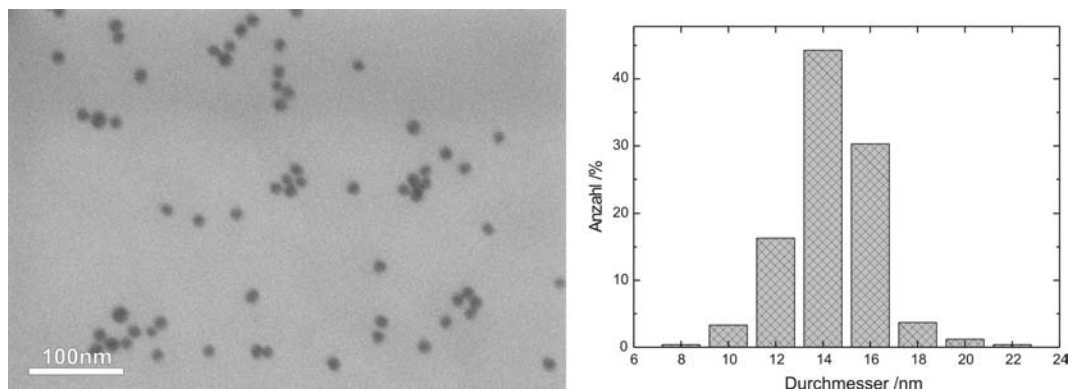


Abb. 4.1: TEM-Aufnahme Citrat-stabilisierter Gold-Kolloide mit Partikelgrößenverteilung.

4.3.2 Cysteamin-funktionalisierte Gold-Nanopartikel

Die Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikel wurden durch Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Natriumborhydrid in wässriger Lösung hergestellt.

21.2 mg Tetrachlorgoldsäure Trihydrat wurden in 4 mL Wasser und 0.008 mg Cysteamin ($\text{HSC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) in 2 mL Wasser gelöst und in 200 mL Wasser gegeben. Unter starkem Rühren wurde diese Lösung mit einer Lösung aus 15.12 mg Natriumborhydrid (NaBH_4) in 4 mL Wasser versetzt und weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung nahm zunächst eine dunkelblaue und später tiefrote Farbe an.

Zum Schutz der Partikellösung wurde die Synthese in braunen Glasgefäßen durchgeführt, in denen sie auch im Kühlschrank gelagert wurden.

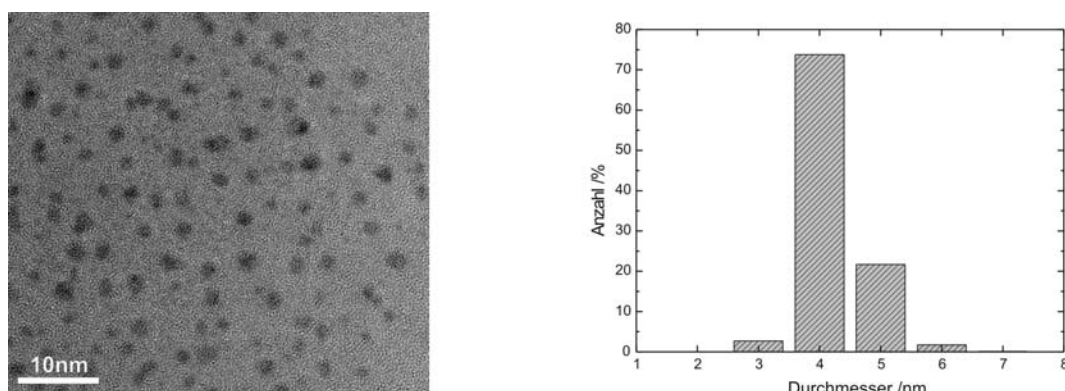


Abb. 4.2: TEM-Aufnahme Cysteamin-funktionalisierter Gold-Nanopartikel.

Die Konzentration der Partikellösung wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie (Extinktion bei 509 nm (± 2 nm), Extinktionskoeffizient $\epsilon \approx 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) zu $0.065 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. AFM-Aufnahmen zeigen korrespondierend zu den Durchmessern in TEM-Aufnahmen Höhen von 4-5 nm.

IR- und Raman-Messung Für die IR- und Raman-Messungen wurden die reinen Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikel in der für die Präparationen in Kapitel 4.6 (Seite 56) verwendeten Konzentration sowie eine zweite Lösung mit $1.5 \mu\text{L}$ *cis*-Pt-Lösung (auf 1 mL Partikel-Lösung) gemessen. Die IR-Messung erfolgte in einer Standard-UV/Vis-Küvette (Quarz, $l_K = 1 \text{ cm}$), die Raman-Messung im Quarzröhrchen ($d = 0.5 \text{ cm}$).

4.4 Berechnung der Extinktionskoeffizienten

Der Extinktionskoeffizient ϵ lässt sich - wie in [58] für 8 nm und 31 nm große Partikel beschrieben - aus der Anzahl der im Partikel enthaltenen Goldatome, der Dichte von Gold und aus den Charakterisierungsdaten (TEM, AFM) abschätzen. Die optischen Eigenschaften wie beispielsweise die Plasmonenresonanz oder Streueffekte werden nicht berücksichtigt. Bei der Berechnung für ein 15 nm großes, ideal sphärisches Partikel ergibt sich nach Gleichung 4.1 eine Atomzahl $n \approx 104\,000$.

$$N_{\text{Atome/Partikel}} = \frac{4\pi \cdot r_{\text{Partikel}}^3 \cdot \rho_{\text{Gold}} \cdot N_A}{3 \cdot M(\text{Au})} \quad (4.1)$$

$N_{\text{Atome/Partikel}}$: Anzahl Atome pro Partikel
 r_{Partikel} : Radius Partikel
 ρ_{Gold} : Dichte Gold ($19.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [161])
 N_A : Avogadrozahl
 $M(\text{Au})$: Molare Masse Gold ($196.966 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Für die Extinktion pro Atom werden unterschiedliche Werte von $3900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [162] bzw. $4000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [163] angegeben oder aus Literaturdaten berechnet ($4736 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für 8 nm Partikel bzw. $5101 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für 31 nm Partikel [58]). Die Extinktionskoeffizienten verschiedener Partikeldurchmesser aus dem Mittelwert der Daten aus der Literatur [162,58,163] sind in Tabelle 4.1 aufgelistet und in Abbildung 4.3 grafisch dargestellt.

Tab. 4.1: Extinktionskoeffizienten ε und Atome pro Partikel $N_{\text{Atome/Partikel}}$ für verschiedene Partikeldurchmesser d_{Partikel} .

$d_{\text{Partikel}} / \text{nm}$	$N_{\text{Atome/Partikel}}$	$\varepsilon / \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
3	835	$3.6 \cdot 10^6$
4	1979	$8.5 \cdot 10^6$
5	3866	$1.7 \cdot 10^7$
8	15835	$6.8 \cdot 10^7$
14	84867	$3.6 \cdot 10^8$
15	104383	$4.5 \cdot 10^8$
16	126682	$5.4 \cdot 10^8$
31	921381	$3.9 \cdot 10^9$

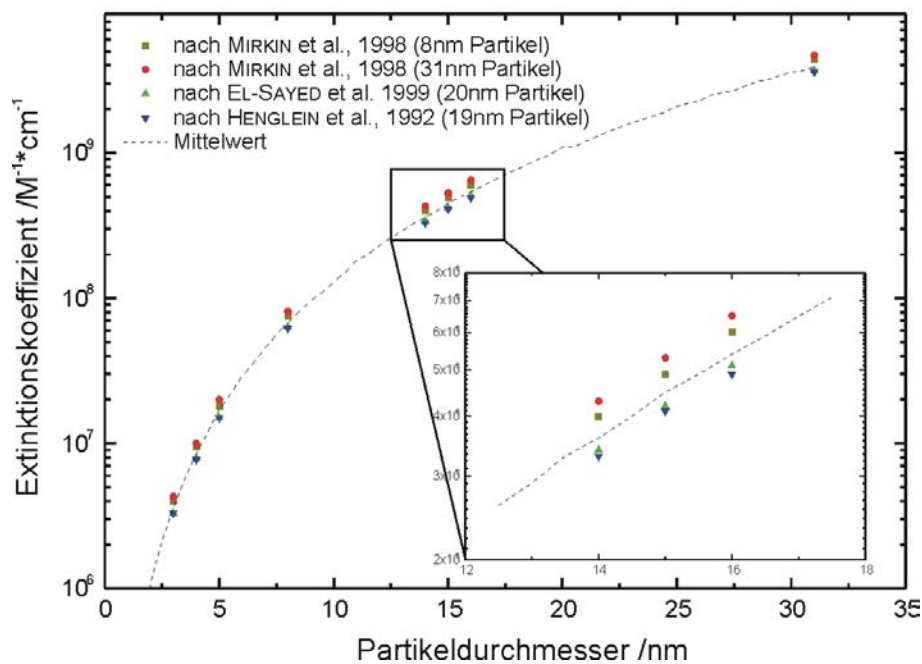


Abb. 4.3: Auftragung des Extinktionskoeffizienten gegen den Partikeldurchmesser. Im Inset ist der Bereich für Partikeldurchmesser um 15 nm vergrößert dargestellt. Die gestrichelte Kurve ist aus den Mittelwerten der Literaturwerte berechnet.

Abbildung 4.3 zeigt die aus verschiedenen Literaturwerten berechneten Extinktionskoeffizienten für verschiedene Partikelgrößen, wobei die gestrichelte Kurve die Mittelwerte darstellt. Soll ε für Partikel mit einer gewissen Größenverteilung berechnet werden, können diese Werte nur zur Abschätzung dienen, da in diesem Fall die Extinktionskoeffizienten aller Partikelgrößen berücksichtigt werden müssen.

4.5 Metallisierung durch Reduktion einer Metallsalzlösung

4.5.1 Metallisierung nach der Immunogold-Silver-Staining-Methode und Braun et al.

4.5.1.1 Präparation der DNA-Netzwerke

Die verwendeten Netzwerke aus biotinylierter DNA (169 bp) und Streptavidin wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. NIEMEYER präpariert [147].

Es wurden je 1 μL ($1.0 \cdot 10^{-15}$ mol) DNA-Netzwerk-Lösung mit 2 μL ($0.5 \cdot 10^{-7}$ mol) Magnesiumchlorid vermischt und 1 min auf einem frisch gespaltenen Glimmer-Substrat inkubiert. Der Tropfen wurde mit etwa 50 mL Wasser abgespült und das Substrat im leichten Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.1.2 Präparation von Multi-DNA-Netzwerken

Für die Herstellung von DNA-Netzwerken, die aus mehreren umeinander gewickelten DNA-Strängen bestehen, wurden 8 μL einer einseitig thiofunktionalisierten doppelsträngigen DNA (264 bp, $0.22 \cdot 10^{-12}$ mol/ μL) mit 2 μL ($0.5 \cdot 10^{-7}$ mol) Magnesiumchlorid vermischt und auf ein frisch gespaltenes Glimmer-Substrat aufgetropft. Nach 1 min wurde der Tropfen mit Wasser abgespült und das Substrat mit Stickstoff getrocknet.

4.5.1.3 Metallisierung

Die Lösungen wurden nach BRAUN et al. bzw. der *Immunogold-Silver-Staining*-Methode [109,164,165] angesetzt und die Metallisierung durchgeführt.

Lösung 1 (Ionenaustausch) Der Ionenaustausch erfolgte durch Auftropfen von 10 μL einer 0.01 M AgNO_3 -Lösung (NH_4OH , pH = 10.5). Nach 1-2 min Inkubation wurde das Substrat mit etwa 30 μL Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Lösung 2 (Reduktion) Die Silberionen an der DNA wurden dann durch Auftropfen von 10 μL 5 mM Hydrochinon-Lösung (1,4-Dihydroxybenzol, NH_4OH , $\text{pH} = 10.5$) reduziert. Nach 1-2 min wurde das Substrat ebenfalls mit etwa 30 μL Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Lösung 3a und 3b (Entwickler) Für Lösung 3a wurden 2.55 g Citronensäure Monohydrat, 2.35 g Trinatriumcitrat Dihydrat und 0.85 g 1,4-Dihydroxybenzol in 85 mL destilliertem Wasser und für Lösung 3b 0.11 g Silberlactat in 15 mL destilliertem Wasser im Dunkeln gelöst.

Zur abschließenden Entwicklung der Silberatome an der DNA wurden direkt vor Gebrauch 1.7 mL Lösung 3a mit 0.3 mL Lösung 3b unter Lichtausschluss vermischt, auf das Substrat getropft, nach etwa 5 min mit Wasser gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.2 Metallisierung unter modifizierten Bedingungen

4.5.2.1 Präparation der DNA

Präparation der DNA-Netzwerke Auf ein Substrat mit DNA-Netzwerken aus Kapitel 4.5.1.1 wurde ein Tropfen aus 3 μL Citrat-Puffer (Lösung 3a) und 3 μL ($1.2 \cdot 10^{-9}$ mol) *cis*-Pt-Lösung (*cis*-Pt(NH_3) $_2\text{Cl}_2$, in 50 mM HCl) gegeben, nach etwa 3 min mit etwa 50 mL Wasser abgespült und im leichten Stickstoffstrom getrocknet.

Aufbereitung der Plasmide 2 μL ($7.7 \cdot 10^{-17}$ mol) Plasmid (pBR322) wurden mit gesättigter *cis*-Pt-Lösung (*cis*-Pt(NH_3) $_2\text{Cl}_2$, in 100 mM HCl) mit 6 μL Citrat-Puffer (Lösung 3a) vermischt und 24 h bei 4°C gelagert. 5 μL dieser Lösung wurden mit 1 μL ($1.0 \cdot 10^{-7}$ mol) Magnesiumchlorid auf den frisch gespaltenen Glimmer aufgetragen, nach 3 min mit Wasser abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.5.2.2 Metallisierung

Reduktion von Silberlactat mit Licht 5 μL einer frisch im Dunkeln angesetzten 50 mM Silberlactat-Lösung wurden auf das Substrat mit der DNA gegeben und 2 min belichtet.

Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Ascorbinsäure 5 μL einer 3.7 mM Tetrachlorgoldsäure-Lösung wurde auf das Substrat gegeben und mit weiteren 2 μL einer 100 mM Ascorbinsäure-Lösung reduziert.

Die Reaktionen wurde durch Abspülen des überstehenden Tropfens mit Wasser gestoppt und das Substrat im Stickstoffstrom getrocknet.

4.6 Präparation der 1D-Strukturen

Bei der *in-situ*-Präparation wurden die Strukturen aus DNA und Partikeln zunächst in Lösung erzeugt und dann auf dem jeweiligen Substrat abgeschieden, während bei der *ex-situ*-Präparation die DNA erst auf dem Substrat abgeschieden und durch spätere Zugabe der Partikel in das entsprechende System überführt wurden.

4.6.1 In-situ Präparation

Es wurden je 2 μL ($7.7 \cdot 10^{-17}$ mol) Plasmid (pBR322) und gesättigte *cis*-Pt-Lösung (*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₂, in 100 mM HCl) mit 16 μL Citrat-Puffer (2.55 g Citronensäure Monohydrat, 2.35 g Trinatriumcitrat Dihydrat in 85 mL Wasser gelöst) vermischt und 24 h bei 4°C gelagert (Lösung A) um sicherzustellen, dass sich genügend *cis*-Pt an die DNA anlagerte. 5 μL Lösung ($0.065 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$) der Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikel gab man zu Lösung A und inkubierte weitere 24 h bei 4°C (Lösung B). Nachdem 5 μL Lösung B mit 1 μL ($1.0 \cdot 10^{-7}$ mol) Magnesiumchlorid vermischt wurden, wurde diese Lösung auf das Substrat gegeben, nach 3 min mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.6.2 Ex-situ Präparation

5 μL Lösung A wurden mit 1 μL ($1.0 \cdot 10^{-7}$ mol) Magnesiumchlorid vereinigt, auf das Substrat gegeben, nach 3 min mit Wasser ab gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Dann wurde ein Tropfen (5 μL) der Nanopartikel-Lösung auf das Substrat gegeben und 12 h in wassergesättigter Luft bei 4°C inkubiert. Anschließend wurde das Substrat erneut mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

4.7 Präparation der 3D-Strukturen

4.7.1 Konzentrationsabhängige Vernetzung

Für die konzentrationsabhängige Vernetzung wurde eine Konzentrationsreihe wie in Tabelle 4.2 hergestellt. Die Menge an kaltgesättigter *cis*-Pt-Lösung wurde vorgelegt und die Nanopartikel-Lösung zugegeben. Die Lösungen wurden in einer Quarzküvette ($L = 1$ cm) mit dem Lösungsmittel (Wasser) als Referenz UV/Vis-spektroskopisch untersucht (Integrationszeit $t_i = 12$ ms).

Tab. 4.2: Konzentrationsreihe zur Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit *cis*-Pt.

$V_{\text{Partikel}} / \text{mL}$	$V_{\text{cis-Pt}} / \mu\text{L}$
1	0.5
1	0.875
1	1.25
1	1.625
1	2.0

4.7.2 Zeitlicher Verlauf der Vernetzung

Um die Vernetzung zeitlich verfolgen zu können, wurden $1 \mu\text{L}$ *cis*-Pt-Lösung in einer Quarzküvette ($L = 1$ cm) vorgelegt und 1 mL Nanopartikel-Lösung hinzu gegeben. Mit der Zugabe der Partikel wurde die UV/Vis-Messung begonnen (Referenz Wasser, Integrationszeit $t_i = 12$ ms). Die Spektren wurden 1 min lang in Abständen von 2 s , danach für den Rest der Messung in Abständen von 5 s aufgenommen.

4.8 Vorbereitung und Lagerung der Proben

4.8.1 AFM

Die Substrate trockneten mindestens 1 h nach der Präparation in einem Exsikkator bei Normdruck über Blaugel. Die AFM-Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit zwischen $30 - 50\% \text{rF}$ durchgeführt.

4.8.2 REM

4.8.2.1 Untersuchung im LEO Supra 55VP und 35VP

Die Proben wurden für die Untersuchungen im REM (Supra 55VP) nicht beschichtet. Während der Messung wurden die Substrate über ein Peltier-Element auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt (nicht im STEM-Modus). Die über den *Variable Pressure Mode* eingestellten Drücke (10- 50 Pa) wurden in den jeweiligen gezeigten Bildern vermerkt.

Die im Transmissionsmodus (STEM) der Geräte untersuchten Proben wurden wie in Abschnitt 4.8.3 vorbereitet.

4.8.2.2 Untersuchung im Hitachi 5200

Für die Messungen im Hitachi 5200 stand zusätzlich ein Cryo-System zur Verfügung. Die Proben wurden zunächst in flüssigem Stickstoff eingefroren und unter Cryo-Bedingungen mit Platin bedampft. Um den Kontrast bei extrem flachen Proben wie DNA auf Silizium zu erhöhen, wurde eine Schattenbedampfung durchgeführt (siehe Abbildung 4.4). Dazu wurde die Probe im 45° -Winkel mit etwa 1-2 nm Platin mittels Elektronenstrahlverdampfer beschichtet. Der eingestellte Winkel führte zu einer Anhäufung des Materials vor einer Struktur auf dem Substrat, was in der REM-Aufnahme als hellere Bereiche erscheint. Im Schatten der Struktur wurde kein Beschichtungsmaterial abgeschieden, so dass diese Bereiche dunkel erscheinen.

Die Messungen im REM wurden bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Hochvakuum durchgeführt.

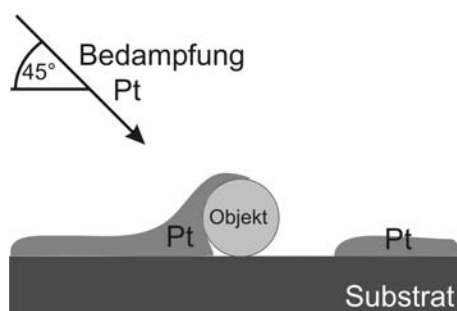


Abb. 4.4: Schema zur Schattenbedampfung.

4.8.3 TEM

Die TEM-Netze (Kohlenstoff bedampfte Kupfernetze) wurden kurz in die jeweilige Probenlösung eingetaucht und auf einem Filterpapier getrocknet. Die Lagerung bis zur Messung erfolgte im Exsikkator.

4.9 Präparation der 2D-Strukturen

Die Substrate mit zweidimensionalen Partikel-Aggregaten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. C. NIEMEYER von B. CEYHAN hergestellt [153,154].

4.10 Vorbereitung und Lagerung der Proben

4.10.1 AFM

Die Substrate wurden wie bereits in Kapitel 4.8.1 beschrieben behandelt und trockneten mindestens 1 h nach der Präparation in einem Exsikkator bei Normdruck über Blaugel. Die AFM-Messungen wurden bei Raumtemperatur und einer Luftfeuchtigkeit zwischen 30-50 %rF durchgeführt.

4.10.2 Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie

Zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung wurden mehrere geeignete Probenstellen im Lichtmikroskop ausgewählt und in Reflektion/Hellfeld und Reflektion/Dunkelfeld bei einer 50 fachen Vergrößerung spektroskopiert (Integrationszeit $t_i = 200$ ms). Der Messaufbau ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

Als Lichtquelle diente eine Halogenlampe mit einem spektralen Bereich von 450 nm bis 750 nm. Das Maximum des Emissionsspektrums dieser Lichtquelle lag bei 580 nm. Die Größe des Messflecks betrug etwa $60 \mu\text{m} \cdot 40 \mu\text{m} = 2400 \mu\text{m}^2$ (siehe Abbildung 4.6). Zum Vergleich mit den mittels AFM untersuchten Messfeldern, ist in Abbildung 4.6 zusätzlich ein $10 \mu\text{m} \cdot 10 \mu\text{m} = 100 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Bild eingefügt.

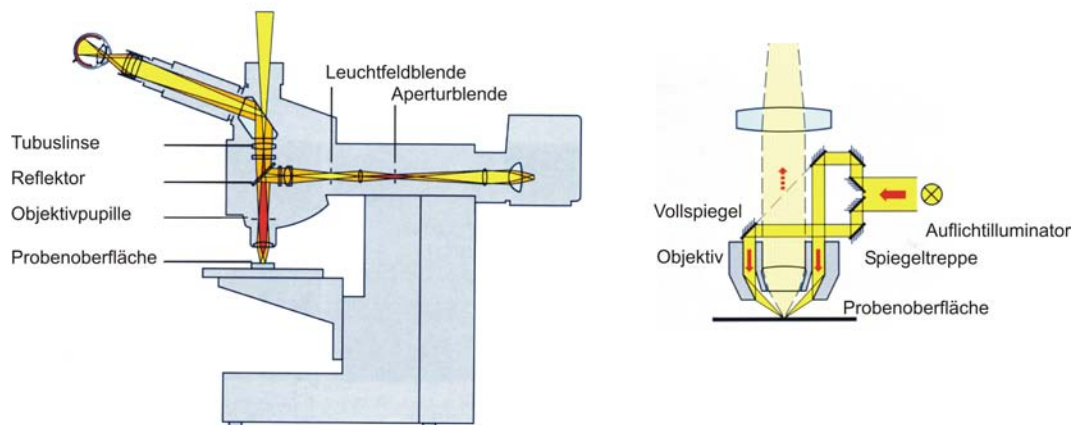


Abb. 4.5: Messaufbau zur Auflicht Hellfeld-Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie (Links). Strahlengang für die Dunkelfeld-Mikroskopie (Rechts). [166]

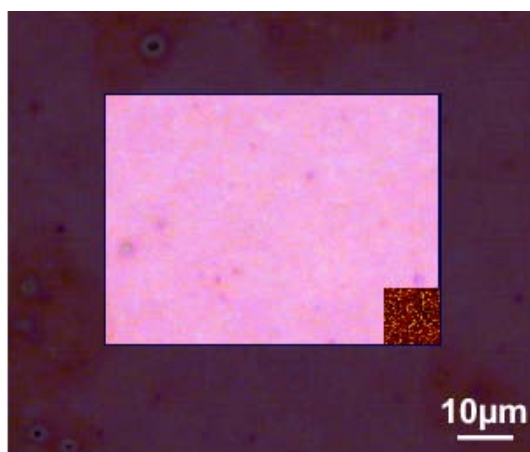


Abb. 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Gold-Oberfläche mit DNA-immobilisierten Nanopartikeln. Der umrandete Bereich kennzeichnet die für die UV/Vis-Spektroskopie relevante Fläche. Zum Vergleich mit den AFM-Aufnahmen ist ein $10 \cdot 10 \mu\text{m}^2$ großes AFM-Bild maßstabsgetreu eingefügt.

Die an neun verschiedenen Stellen pro Probe aufgenommenen Reflektionsspektren wurden zunächst mit Hilfe eines bei gleichen Bedingungen erstellten Referenz-Reflektionsspektrums an einer unbehandelten Gold-Oberfläche gemäß Gleichung 4.2 in Extinktionsspektren umgerechnet. Bei verschiedenen Probenchargen wurde jeweils ein Goldsubstrat der Herstellungsreihe als Referenz verwendet. Für die weitere Auswertung wurden die aus allen Spektren einer Probe gemittelten Extinktionsspektren verwendet.

$$\Delta Ext_{Schicht}(\lambda) = -\lg \frac{I_{Probe}(\lambda)}{I_{Referenz}(\lambda)} \quad (4.2)$$

$Ext_{Schicht}(\lambda)$: Extinktion der Partikelschicht
 λ : Wellenlänge
 $I_{Probe}(\lambda)$: Reflektionsspektrum der Probe
 $I_{Referenz}(\lambda)$: Reflektionsspektrum der Referenz

4.10.3 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung der AFM-Bilder erfolgte durch manuelles und Software-unterstütztes Auszählen der Partikel und deren Zuordnungen zu Aggregaten.

Beim manuellen Auszählen erfolgte die Zuordnung der Partikel zu Aggregaten, nachdem der durch den jeweiligen Linker vorgegebene Abstand ermittelt wurde. Die Partikel, die mindestens ein Nachbarpartikel in diesem oder in kleinerem Abstand aufwiesen, wurden Aggregaten zugewiesen. Die Aggregatgröße wurde dabei durch die Anzahl der Partikel beschrieben, die diesem Kriterium folgten. Die so erhaltenen absoluten Zahlen wurden zum besseren Vergleich durch Normierung auf die ausgezählte Fläche in Partikeldichten überführt.

Die zeitaufwändige und naturgemäß subjektive Auszählung per Hand konnte auch softwaregestützt[†] durchgeführt werden. Die Erkennung runder Partikel erfolgte dabei durch Wahl eines Farbwertes als Grenzwert für den Durchmesser. Erkannte Partikel wurden in einem ersten Durchgang durch einen Kreis markiert. Durch manuelle Korrektur konnten nicht erkannte Partikel der Auswahl hinzugefügt werden. Im zweiten Durchlauf wurden die Partikel durch Vorgabe eines Abstandsparameters Aggregaten zugeordnet.

Die Auszählung nach beiden Methoden lieferte somit eine Partikeldichte (Anzahl der Partikel pro Quadratmikrometer), Aggregatdichte (Anzahl Aggregate pro Quadratmikrometer) und Aggregatgrößenverteilung (Anzahl Aggregate mit verschiedenen Partikelanzahlen). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 (Seite 95) aufgelistet.

[†]Die Software wurde von Dr. D. Sanders in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Simon, RWTH Aachen, entwickelt; siehe auch www.ac.rwth-aachen.de

5 Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Metallisierung von DNA und DNA-Netzwerken

Die Metallisierung erfolgte zunächst nach BRAUN *et al.* bzw. nach der Immunogold-Silver-Staining-Methode (IGSS) [109,164,165]. Zusätzlich wurden hierauf basierend die Protokolle hinsichtlich der Einbringung der Metallzentren und Reduktionsmittel modifiziert.

5.1.1 Metallisierung von DNA-Netzwerken nach IGSS und Braun *et al.*

Vor der Metallisierung wurden die DNA-Netzwerke aus biotinylierter DNA und Streptavidin hergestellt, auf Glimmer immobilisiert und mittels AFM abgebildet (siehe Abbildung 5.1).

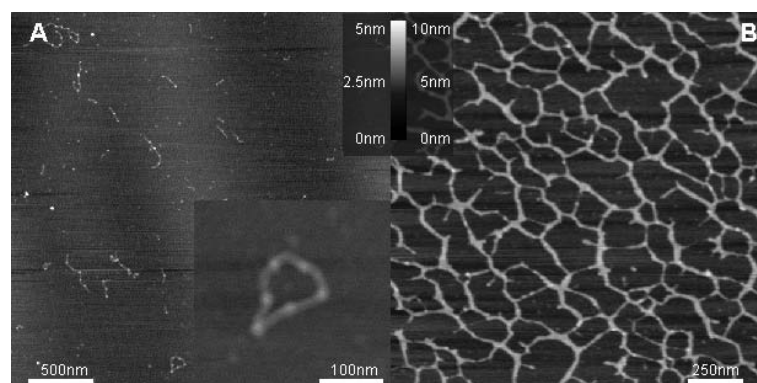


Abb. 5.1: Netzwerke aus biotinylierter DNA und Streptavidin (A) und Netzwerke aus thiofunktionalisierter DNA (B).

Abbildung 5.1 A zeigt in linearen und ringförmigen Strukturen assoziierte DNA, die über Streptavidin verbunden war. Das Streptavidin ist dabei durch seinen größeren Durchmesser (5 nm [132]) von der DNA (2 nm [167]) zu unterscheiden, wobei die aus den AFM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser von 0.6 nm für DNA und 1.1 nm für Streptavidin aufgrund der Kompression im *tapping-mode* kleiner sind als die aus Strukturuntersuchung stammenden Daten [132,167]. Die Abstände von etwa 50 nm zwischen zwei Streptavidin-Einheiten (Knoten) entsprechen der Länge der DNA.

Wurde die DNA in höherer Konzentration eingesetzt, ließen sich Netzwerke aus mehreren, vermutlich verdrehten DNA-Strängen beobachten (siehe Abbildung 5.1 B). Der Durchmesser beträgt mit 2.5 nm etwa ein Vierfaches der aus Abbildung 5.1 A ermittelten 0.6 nm. Demzufolge sollten die Strukturen aus vier Doppelsträngen aufgebaut sein. WU et al. berichteten über Netzwerke aus Plasmiden, die aus mehreren Doppelsträngen zusammengesetzt waren [168]. Die Anzahl der verdrehten Stränge lässt sich aber aus dem Vielfachen des Durchmessers eines einzelnen Doppelstranges bestimmen.

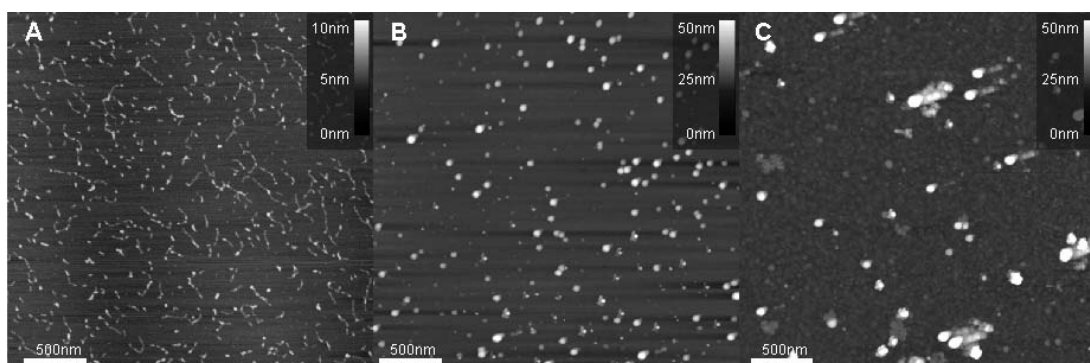


Abb. 5.2: Metallisierte Netzwerke aus biotinylierter DNA und Streptavidin. (A) Nach Ionenaustausch mit Lösung 1, (B) nach Reduktion mit Lösung 2, (C) nach Reduktion mit Lösung 2 ohne Waschschrift.

Abbildung 5.2 stellt die Netzwerke aus DNA und Streptavidin (Abbildung 5.1 A) nach Ionenaustausch bzw. nach dem ersten Reduktionsschritt dar. Die Strukturen in A zeigen nach dem Ionenaustausch keine signifikanten Veränderungen hinsichtlich ihrer Größe, während hingegen in B nach der Reduktion größere globuläre Strukturen zu erkennen sind. Deren Durchmesser ist mit 20 - 50 nm wesentlich größer als die von DNA bzw. Streptavidin. Strukturen wie in A konnten nicht nachgewiesen werden.

Um zu untersuchen, ob Partikel und welche Größen gegebenenfalls durch Reduktion gebildet wurden, wurde nach der Reduktion das Substrat nicht mit Wasser abgespült. Neben den bereits beobachteten größeren Strukturen ist eine gleichmäßige Bedeckung der Oberfläche mit kleinen Partikeln zu erkennen (Abbildung 5.2 C). Diese Bedeckung wurde also durch das Spülen mit Wasser entfernt und kann somit auf unspezifisch adsorbierte Silberpartikel zurückgeführt werden. Die größeren Strukturen verblieben hingegen auf dem Substrat, und wiesen anscheinend eine Bindung zur Oberfläche auf. Hierbei könnte es sich um metallisierte DNA/Streptavidin-Strukturen gehandelt haben, die linearen bzw. ringförmigen Netzwerke blieben allerdings nicht erhalten. Die kleinen Partikel in C besitzen einen konstanten Durchmesser, was bedeutet, dass durch die Reduktion eine gleichmäßige Partikelgröße gebildet worden ist. Die größeren Partikel zeigen hingegen eine deutliche Varianz, was dadurch erklärt werden könnte, dass diese aus metallisierten DNA/Streptavidin-Netzwerkfragmenten unterschiedlicher Länge gebildet worden sind. Die DNA/Streptavidin-Fragmente wirkten hier offenbar als Templat, wobei die Fragmentgröße die Größe der Silberpartikel steuerte. Die abgebildeten Strukturen zeigen die Ergebnisse nach der ersten Reduktion. Der folgende Entwicklungsschritt erzeugte wesentlich größere Strukturen, die sich mittels AFM nicht abbilden ließen.

Ebenso wie bei den DNA/Streptavidin-Netzwerken wurden die Netzwerke aus hoch konzentrierter DNA mit Silbernitrat behandelt und die Silberionen reduziert (siehe Abbildung 5.3).

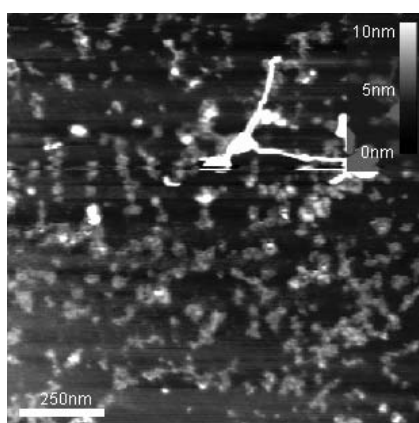


Abb. 5.3: Netzwerke aus hoch konzentrierter DNA nach Ionenaustausch und Reduktion.

Die hoch vernetzte Struktur aus Abbildung 5.1 B ist weitestgehend zerstört worden und nur einzelne Stränge verblieben neben größeren Objekten auf dem Substrat. Ionenaustausch und Reduktion führten hier scheinbar zur Auflösung der assoziierten DNA-Stränge. Die größeren Strukturen könnten Silberpartikel sein, die analog zu den DNA/Streptavidin-Netzwerken mit DNA-Strängen als Templat durch Reduktion der Silberionen entstanden sind. Da die Struktur der Netzwerke nicht erhalten blieb, wurde hier auf den Entwicklungsschritt verzichtet.

Die Synthese metallisierter DNA und DNA-Netzwerke in Form von Nanodrähten nach BRAUN et al. bzw. nach der IGSS-Methode [109,164,165] konnte also nicht nachvollzogen werden. Daher wurde die Präparationsvorschrift modifiziert und sowohl der Ionenaustausch, als auch der Reduktionsschritt verändert. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel aufgeführt.

5.1.2 Metallisierung unter modifizierten Bedingungen

5.1.2.1 Metallisierung von Plasmiden

Bevor auf die eigentliche Metallisierung eingegangen wird, sollen zunächst die Untersuchungen an den *cis*-Pt-funktionalisierten Plasmiden kurz vorgestellt werden. Eine ausführliche Diskussion erfolgt in Kapitel 5.2.

Die DNA-Stränge wurden, nachdem sich das *cis*-Pt angelagert hatte, über Magnesiumionen elektrostatisch an die Glimmeroberfläche gebunden. Sie lagen hier weitestgehend in ihrer zirkularen Form vor (siehe Abbildung 5.4). Die Länge stimmt mit dem theoretischen aus der Basenzahl berechneten Wert von 1.5 μm überein.

Die Metallisierung wurde an den funktionalisierten Plasmiden über die Reduktion von Silber- bzw. Goldionen durchgeführt und ebenfalls rasterkraftmikroskopisch untersucht (siehe Abbildung 5.5).

Das lichtempfindliche Silberlactat bildete nach wenigen Minuten unterschiedlich große Partikel. Die Durchmesser variieren stark, wie in der exemplarisch eingefügten Profilinie zu erkennen ist, und liegen im Größenbereich bis etwa 50 nm. Eine bevorzugte Partikelgröße scheint nicht gebildet worden zu sein.

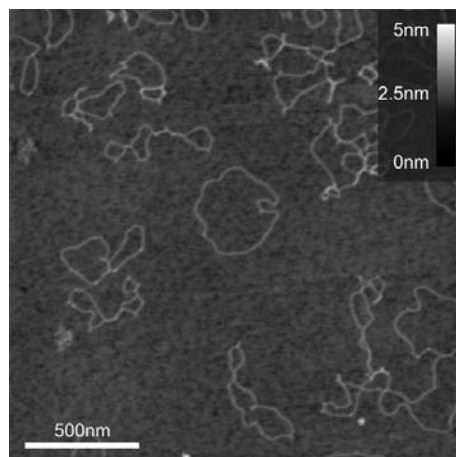


Abb. 5.4: AFM-Aufnahme von Plasmiden mit *cis*-Pt.

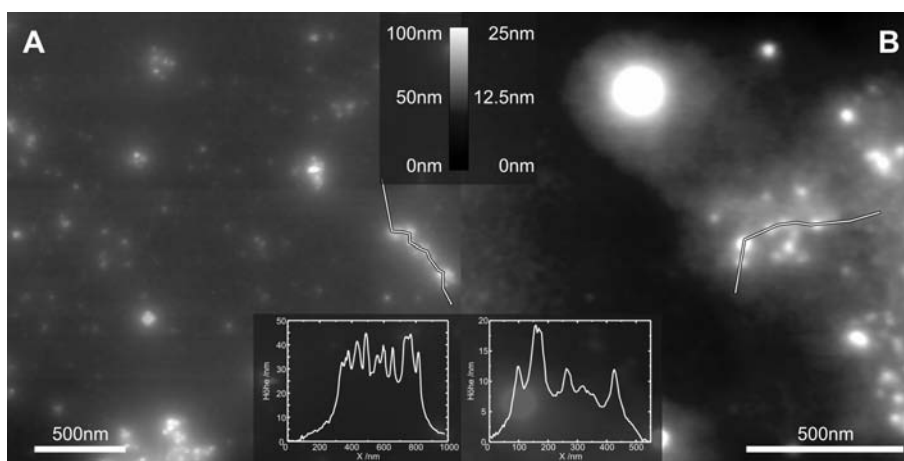


Abb. 5.5: AFM-Aufnahmen von DNA mit *cis*-Pt nach Belichtung von Silberlactat (A) bzw. Reduktion von Tetrachlorgoldsäure mit Ascorbinsäure (B).

Die DNA ist nicht als Strang zu erkennen. Inwieweit die Metallabscheidung spezifisch an den Plasmiden erfolgt ist, kann somit nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Es liegt allenfalls die Vermutung nahe, dass beispielsweise die Struktur, durch die die Profillinie gelegt wurde (Abbildung 5.5 A), auf DNA als Templat basiert haben könnte. Während eine Bildung und unspezifische Abscheidung von Partikeln auf dem Substrat eine statistische Verteilung ergeben würde (siehe Abbildung 5.2 C, Seite 63), hätte mit DNA als Templat eher eine lineare oder verzweigte Strukturen wie in Abbildung 5.4 erkennbar sein müssen.

Die Aufnahme nach Reduktion von Goldionen mittels Ascorbinsäure (Abbildung 5.5 B)

zeigt ähnliche globuläre Strukturen, deren Einzelpartikel-Durchmesser etwas kleiner zu sein scheinen als bei der Reduktion von Silber. Zusätzlich sind aber einzelne, wesentlich größere Ablagerungen zu sehen.

Die Ergebnisse stimmen insofern mit der Literatur (siehe Kapitel 2.3.3, Seite 41) überein, als dass die gebildeten Partikel extrem in ihrer Größenverteilung schwanken. Vollständig metallisierte Stränge waren nicht zu beobachten. Die Variation sowohl der Metallionenlösung (Silberlactat, Tetrachlorgoldsäure), als auch der Reduktionsmittel (Licht, Ascorbinsäure) führten nicht zur Bildung einer einheitlichen Partikelgröße. Damit wurde das Ziel, die Präparation vollständig metallisierter DNA-Stränge mit möglichst homogenen Durchmessern, nicht erreicht. Das Konzept der Metallisierung von Plasmiden wurde daher nicht weiterverfolgt.

5.1.2.2 Metallisierung von Netzwerken aus biotinylierter DNA und Streptavidin

Analog zu den Versuchen im vorangegangenen Kapitel sollte die Metallisierung an Netzwerken aus biotinylierter DNA und Streptavidin erfolgen. Als Keimbildner wurde für diese Experimente *cis*-Pt verwendet, da die Abscheidung der Metalle nur an der DNA zwischen den Streptavidin-Knoten erfolgen sollte. Die Proben wurden nach diesem ersten Schritt rasterkraftmikroskopisch untersucht (siehe Abbildung 5.6).

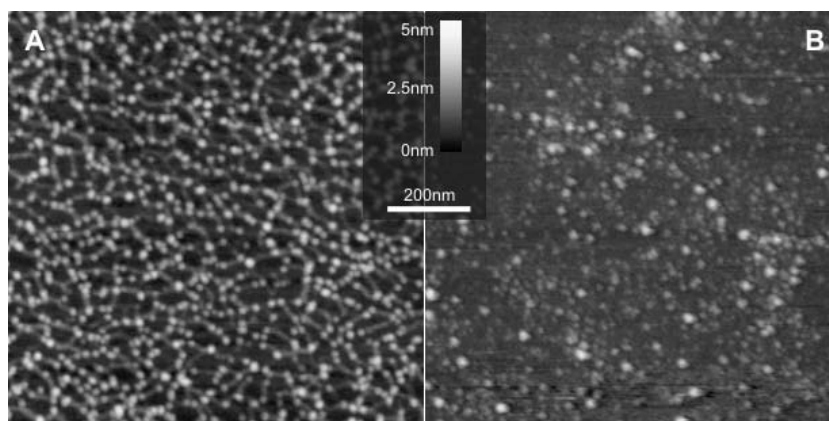


Abb. 5.6: AFM-Aufnahme von DNA-Netzwerken vor (A) und nach (B) *cis*-Pt-Zugabe.

Die Netzwerke konnten mittels AFM gut abgebildet werden (siehe auch Abbildung 5.1). Sie zeigen Streptavidin als helle Knotenpunkte, die über DNA verbunden sind. Nach der *cis*-Pt-Zugabe blieben nur Fragmente des Netzwerks zurück. Ein Teil der Rückstände liegt im Größenbereich des Streptavidins. Die kleineren Fragmente lassen sich nicht eindeutig zuordnen, sind aber für DNA-Stränge zu klein.

Die Ursache für diese massive strukturelle Veränderung ist unklar. Allem Anschein nach löste die Zugabe der *cis*-Pt-Lösung die Biotin-Streptavidin-Bindung und führte zur Degeneration der Netzwerke. Metallisierte Netzwerke konnten auf diese Weise nicht hergestellt werden.

Da sich die Metallisierungen nicht mit der gewünschten Spezifität und unter Strukturerhalt durchführen ließen, wurde die Synthese über Reduktion einer Metallsalzlösung im weiteren Verlauf der Arbeit nicht mehr weiter verfolgt.

5.2 1D-Systeme

Nach den Ergebnissen aus den Experimenten zur Reduktion von Metallsalzen wurde ein neues Konzept zur Metallisierung von DNA entwickelt. Dabei wurde weiterhin auf die Bindungsspezifität von cis-Pt zurückgegriffen. Statt der Reduktion und Bildung von Partikeln an der DNA erfolgte hier allerdings die Synthese der Partikel *ex-situ*.

5.2.1 AFM

Die auf Glimmer und Silizium immobilisierten Aggregate wurden rasterkraftmikroskopisch untersucht. Dies erlaubte die gleichzeitige, zerstörungsfreie Abbildung sowohl der DNA als auch der Partikel, wobei die Auflösung durch die AFM-Spitzen begrenzt ist. Einzelne Stränge zwischen zwei Partikeln konnten nicht unmittelbar abgebildet werden (siehe Kapitel 2.2.1.2, Seite 26). Daher wurden für die Charakterisierung zusätzlich zu den topographischen Bildern Phasenbilder (siehe Kapitel 2.2.1.4, Seite 31) verwendet, für die zunächst alle Einzelsubstanzen untersucht wurden.

Zusätzlich sollten die Aufnahmen der Einzelsubstanzen unter den Präparationsbedingungen der DNA/Partikel-Addukte zeigen, inwieweit sie Strukturen (Kristallisation, Agglomeration, Zersetzung) auf den Substraten bilden, die im Weiteren zur Fehlinterpretation der DNA/Partikel-Strukturen hätten führen können.

Die Topographiebilder der Plasmide auf Glimmer (Abbildung 5.7) bzw. Silizium (Abbildung 5.8) zeigen zwei oder mehrere umeinander gewickelte Doppelstränge. Der Durchmesser für einen einzelnen Doppelstrang beträgt etwa 1.5 nm und für die Superhelices aus zwei Strängen ungefähr 2.5 nm. Die Bildung solcher multiplen Stränge wird durch bivalente Kationen wie Mg^{2+} analog zur Bindung an negativ geladene Oberflächen verursacht [87,88,168]. Der aus Röntgenstrukturdaten bekannte Durchmesser einer einfachen Helix von 2 nm [167] lässt sich aufgrund der Kompression in dynamischen Messmodi wie dem *tapping-mode* nicht abbilden [168,149,169,170,171].

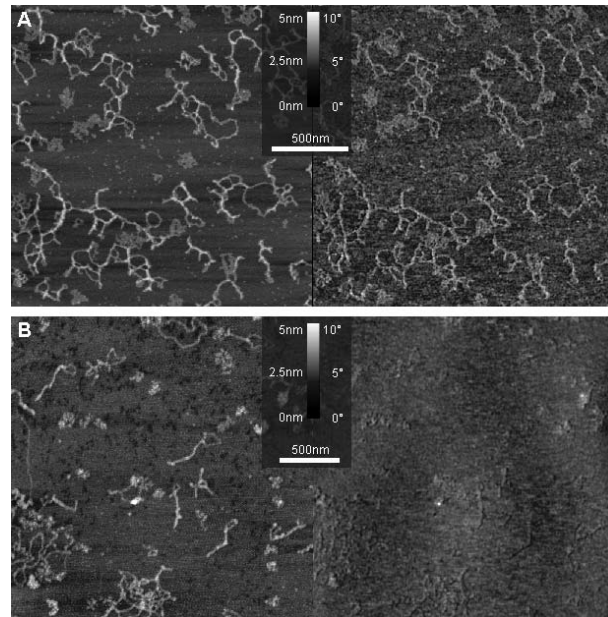


Abb. 5.7: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von DNA-Plasmiden ohne (A) und mit (B) *cis*-Pt auf Glimmer (links: Topographie, rechts: Phasenbild).

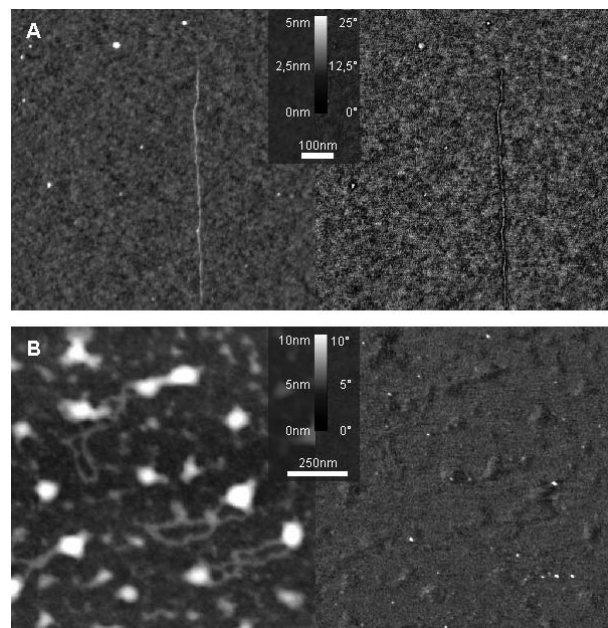


Abb. 5.8: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von DNA-Plasmiden ohne (A) und mit *cis*-Pt (B) auf Silizium (links: Topographie, rechts: Phasenbild).

Mit *cis*-Pt modifizierte DNA zeigt in den Bildern keine strukturellen Unterschiede gegenüber unmodifizierter DNA. Die Stränge liegen auch hier teilweise einzeln und teilweise in

mehrfach umeinander gewickelten Strängen vor. Die in Kapitel 2.3.2.1 (Seite 38) beschriebene Deformation der DNA lässt sich in den vorliegenden Bildern soweit nicht beobachten, was unter anderem durch die Auflösung des Rasterkraftmikroskops bedingt war. Eine komplette Degeneration im Rahmen der Auflösung konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in [93] lag hier die DNA fixiert auf einem Substrat vor. Dieses könnte den destabilisierenden Effekt des *cis*-Pt zumindest partiell ausgeglichen haben. Allerdings ließ sich hier nicht direkt nachweisen, ob *cis*-Pt an die DNA gebunden worden war. Der indirekte Nachweis, dass *cis*-Pt angelagert worden ist, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit durch die Immobilisierung der Partikel gezeigt.

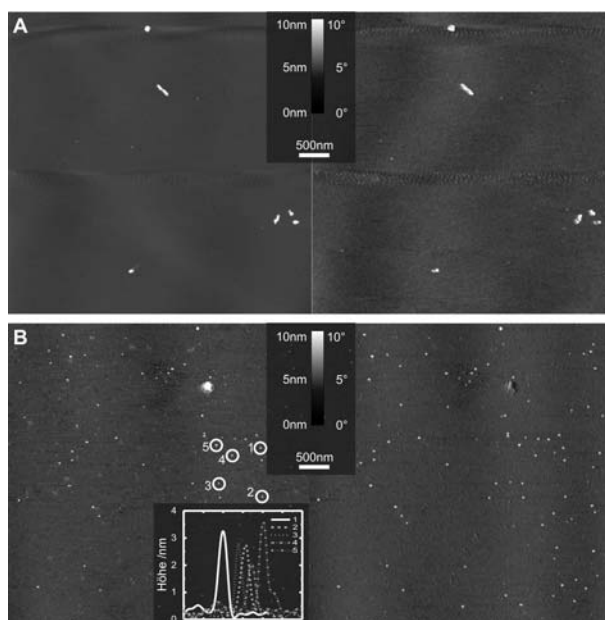


Abb. 5.9: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Einzelsubstanzen ((A) *cis*-Pt, (B) Nanopartikel) auf Glimmer (links: Topographie, rechts: Phasenbild). In (A) sind einige Rückstände (mögliche Verunreinigungen) zu sehen. (B) zeigt Nanopartikel, von denen einige bezüglich ihrer Höhe (Querschnittskurve) untersucht wurden.

Die Topographie- und Phasenbilder von *cis*-Pt und Partikeln auf Silizium sind in Abbildung 5.9 bzw. in 5.10 dargestellt. Substrate, die mit *cis*-Pt unter den für die DNA-Immobilisierung verwendeten Bedingungen behandelt wurden, zeigen nur vereinzelte größere, möglicherweise kristalline Rückstände des Puffers, während die restliche Oberfläche keine erkennbare Ver-

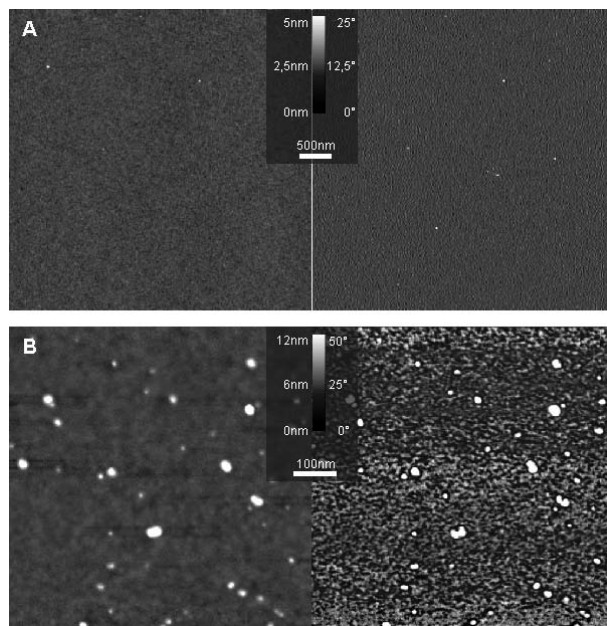


Abb. 5.10: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Einzelsubstanzen auf Silizium ((A) *cis*-Pt, (B) Nanopartikel, links: Topographie, rechts: Phasenbild).

änderung aufweist. Strukturen in der Größenordnung der verwendeten Gold-Nanopartikel sind nicht zu erkennen. In EDX-Messungen (siehe Abbildung 5.18, Seite 82) konnte kein Platin nachgewiesen werden. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass *cis*-Pt Glimmer-Oberflächen für das AFM sichtbar veränderte und die Kombination mit weiteren Reagenzien wie der Pufferlösung zu einer Aggregation und Bildung von Pt-Nanopartikeln führten. Einzelne auf die Substrate aufgebraute Partikel - ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie bei der DNA-Immobilisierung - zeigten keine Reaktionen mit der Oberfläche oder dem Puffer, die zur Aggregation oder Abbau der Partikel führten. Der Durchmesser bzw. die Höhe der Partikel konnte in Übereinstimmung mit den TEM-Daten auf etwa 4 nm bestimmt werden.

Die Phasenverschiebungen für die einzelnen Substanzen auf den jeweiligen Oberflächen werden im Folgenden als Referenz- bzw. Richtwerte verwendet. Die Messungen wurden, so weit möglich, mit gleicher Messspitze und gleichen Messparametern durchgeführt. Sofern nicht mit gleicher Messspitze/Parametersatz gemessen werden konnte, konnten diese Bilder nicht direkt miteinander verglichen werden (siehe Kapitel 2.2.1.4, Seite 31). Dennoch waren im Rahmen einer Messung DNA und Partikel aufgrund der jeweiligen Phasenverschiebung von-

einander unterscheidbar.

Der frisch gespaltene Glimmer lieferte rückstandsfreie Oberflächen, während die frisch gereinigten Silizium-Substrate größere Rückstände aufwiesen. Diese konnten aber anhand ihrer Größe (Höhe > 10 nm) und Phasenverschiebung ($> 40^\circ$) von DNA und Partikeln deutlich unterschieden werden.

Neben den einzelnen Reagenzien (*cis*-Pt, Partikel) wurde auch die Reaktion der Kombination Partikel und DNA ohne *cis*-Pt untersucht. Dazu wurde während der Synthese (siehe *in-situ*-Präparation, Kapitel 4.6.1, Seite 56) die Menge an *cis*-Pt durch Pufferlösung ersetzt (siehe Abbildungen 5.11 und 5.12).

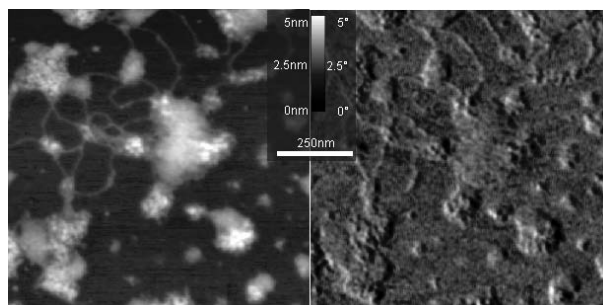


Abb. 5.11: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von DNA nach der Zugabe von Nanopartikeln ohne vorangegangene Funktionalisierung der DNA mit *cis*-Pt (Glimmer).

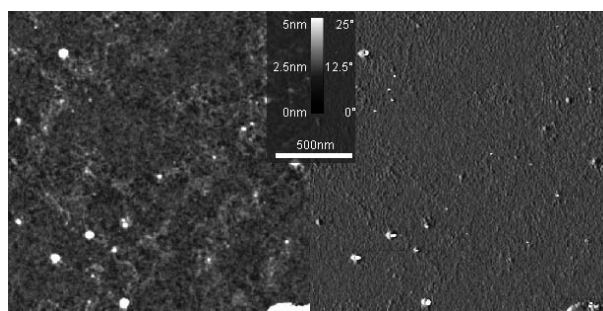


Abb. 5.12: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von DNA nach der Zugabe von Nanopartikeln ohne vorangegangene Funktionalisierung der DNA mit *cis*-Pt (Silizium).

Die DNA auf dem Glimmer-Substrat liegt teilweise in größeren Agglomeraten vor, aus denen offenbar einzelne Stränge ragten. Partikel sind dabei weder in diesen Ansammlungen, noch

an den einzelnen Strängen im Topographie- und Phasenbild sichtbar. Das Silizium-Substrat weist neben den größeren Verunreinigungen ebenfalls in beiden Bildern nur vereinzelte Partikel auf. Entgegen den in [172] verwendeten kleineren $[\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$ -Clustern banden die Cysteamin-funktionalisierten Partikel ohne *cis*-Pt nicht an die Plasmide. Experimentelle Ergebnisse und theoretische Berechnungen von LIU et al. zeigen, dass Au_{55} -Cluster beim Mischen mit DNA in die große Furche der DNA eingelagert wird. Die Aggregate konnten mittels AFM an Luft abgebildet werden. Im Vakuum schienen unter Verlust einiger Phosphanliganden die Au_{55} -Cluster zu Au_{13} -Clustern abgebaut zu werden. Unter Verlust der stabilisierenden Wasserliganden am Rückgrat der B-DNA erfolgte eine Umwandlung zur A-Form. Die Au_{13} -Cluster wiesen die passende Größe für die Stabilisierung der A-Form auf, so dass eine Einlagerung dieser Cluster vermutet wird [172]. Die hier verwendeten Cysteamin-funktionalisierten Nanopartikel waren zum einen größer und sie hatten durch eine Gold-Schwefel-Bindung stärker gebundene Liganden. Eine Verdrängung der Liganden ist daher ebenso wie eine Anlagerung der Partikel an die DNA weniger wahrscheinlich und wird durch die vorliegenden Daten nicht gestützt. Vereinzelt, unspezifische Bindungen sind vermutlich auf elektrostatische Wechselwirkungen zwischen der bei leicht saurem pH-Wert (Ciratpuffer $\text{pH} \approx 5$) positiv geladenen Aminofunktion ($\text{p}K_s \approx 10$) des Liganden und dem negativ geladenen Rückgrat der DNA zurückzuführen.

Die in den Abbildungen 5.7, 5.13 für Glimmer und in 5.8, 5.14 für Silizium gezeigten AFM-Aufnahmen dokumentieren den schrittweisen Aufbau der Aggregate über die unmodifizierte, mit *cis*-Pt modifizierte und danach mit Partikeln dekorierte DNA.

Der letzte Schritt der Synthese bestand aus der Zugabe der Partikel zu entweder zu in Lösung befindlicher oder zu bereits auf dem Substrat gebundener DNA. Wurden die Aggregate in Lösung gebildet, waren auf den Substraten nur partiell dekorierte Plasmide nachweisbar. Die Zugabe von Partikeln auf ein Substrat lieferte nahezu vollständig mit Partikeln dekorierte Plasmide. Der Grund hierfür ist vermutlich in der für die DNA-Immobilisierung verfügbaren Anzahl an zugänglichen Phosphatgruppen zu sehen. Die Bindung der Plasmide mit ihrem negativ geladenen Rückgrat erfolgte zum negativ geladenen Substrat über die zur DNA-Lösung gegebenen Mg^{2+} -Ionen. Aber nur ein Teil der Phosphatgruppen konnte aus sterischen

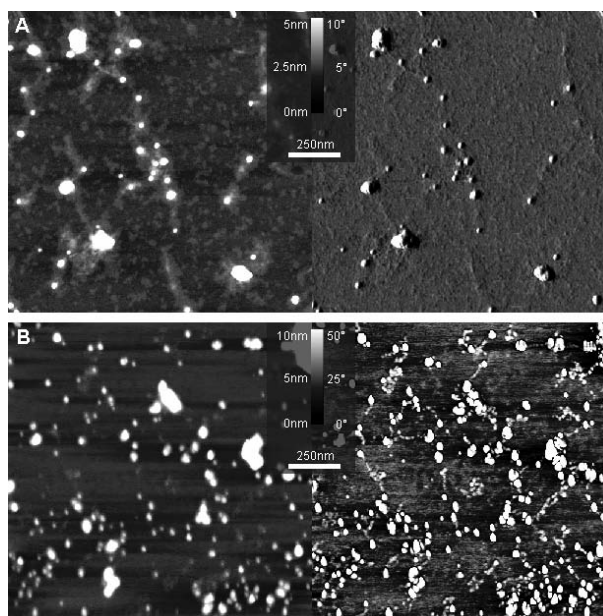


Abb. 5.13: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von DNA-Plasmiden mit Nanopartikeln auf Glimmer, in Lösung (A) und auf dem Substrat (B) funktionalisiert.

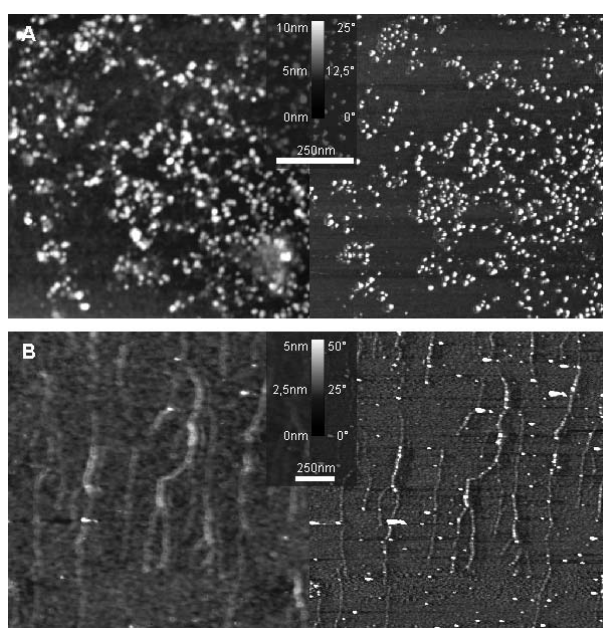


Abb. 5.14: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von DNA-Plasmiden mit Nanopartikeln auf Silizium, in Lösung (A) und auf dem Substrat (B) funktionalisiert.

Gründen zur Bindung an die Magnesiumionen beitragen. Diese sollen hier als *zugängliche Phosphatgruppen* bezeichnet werden (Abbildung 5.15).

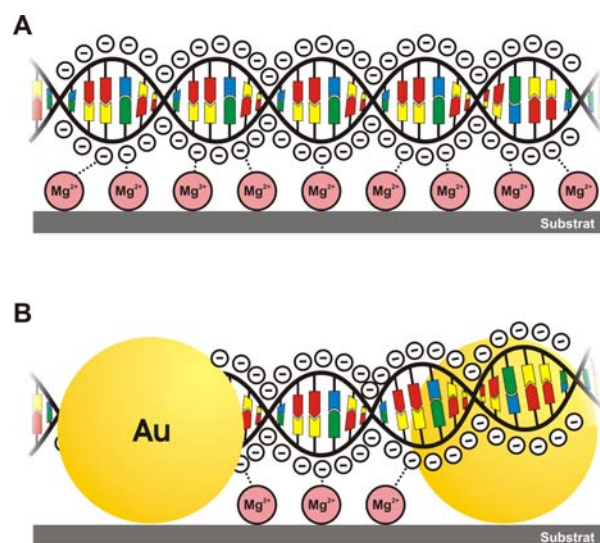


Abb. 5.15: (A) Schema zur Bindung von DNA an ein negativ geladenes Substrat über Phosphatgruppen (hier sind nur die negativen Ladungen eingezeichnet) im Rückgrat mittels Magnesiumionen. (B) Immobilisierung von DNA mit Nanopartikeln auf einem Substrat. Ein Teil der DNA kann durch Deformation bzw. Abschirmung durch die Partikel keine Bindung zum Substrat ausbilden.

Hätte die Zugabe der Partikel zur Lösung nahezu vollständig dekorierte DNA-Stränge erzeugt, hätten somit weniger zugängliche Phosphatgruppen für die Bindung an das Substrat zur Verfügung gestanden (Abbildung 5.15, B). Der Strang wäre durch die Partikel abgeschirmt worden, und diese Aggregate hätten nicht mehr an das Substrat binden können. Diese Annahme wird durch den experimentellen Befund unterstützt. Nicht zu immobilisierende, nahezu vollständig dekorierte Stränge konnten durch Transmissionselektronenmikroskopie abgebildet werden, indem durch Eintrocknen der Lösung auf TEM-Netzen alle Aggregate unspezifisch auf dem Substrat verblieben (siehe Kapitel 5.2.2). Demnach weisen offenbar nur unvollständig dekorierte Stränge genügend zugängliche Phosphatgruppen auf, die eine stabile Bindung zur Oberfläche erlauben. Da die Partikel entlang der DNA in größeren Abständen gebunden waren, konnte in diesem Fall auch teilweise die DNA selbst abgebildet werden (Abbildung 5.13 und 5.14, eingezeichnete Pfeile).

Ein Nachteil der *in-situ*- gegenüber der *ex-situ*-Präparation lag in der Bildung von Partikelaggregaten durch überschüssiges *cis*-Pt (siehe Kapitel 5.3). Die Aggregate konnten dabei sowohl durch Vernetzung von Partikeln untereinander, als auch durch Anlagerung an bereits gebildete DNA/*cis*-Pt/Partikel-Addukte gebildet werden, die dann im Vergleich zu einzelnen Partikeln als größere Aggregate auf den Substraten zu beobachten waren. Ausschließlich aus Partikeln bestehende Aggregate wurden aber aufgrund fehlender Bindung zum Substrat im Waschschrift weitestgehend entfernt, während durch weitere Anlagerungen an DNA/*cis*-Pt/Partikel-Addukte gebildete Aggregate mitunter auf dem Substrat verbleiben konnten. Eine der Zugabe der Nanopartikellösung vorausgehende Maskierung oder Fällung des überschüssigen *cis*-Pt erwies sich als schwierig, da auch das an den DNA-Strang gebundene *cis*-Pt gefällt bzw. maskiert worden wäre.

Ist hingegen in der *ex-situ*-Präparation die DNA erst an das Substrat gebunden worden und erfolgte die Zugabe der Partikel danach, zeigen die AFM-Abbildungen eine Vielzahl nahezu vollständig dekoriertes Stränge. Die in Abbildung 5.13 erkennbare, teilweise erfolgte Aggregatbildung (sekundäre Anlagerung von Partikeln) konnte aber auch hier nicht immer vermieden werden. Analog zur vorangegangenen Diskussion über die Zugänglichkeit der Phosphatgruppen bei der Immobilisierung, kann auch hier angenommen werden, dass bei der *in-situ*-Präparation weniger Pt-Komplexe für die Anbindung der Cluster zur Verfügung standen (Abbildung 5.15). Dieser Annahme zufolge wäre ein großer Teil der Pt-Zentren durch die Bindung an das Substrat abgeschirmt und für die Immobilisierung nicht zugänglich gewesen. Nur der übrige Teil käme demnach für die Bindung der Partikel in Betracht.

Auf Silizium gebundene DNA/*cis*-Pt/Partikel-Addukte zeigen im Topographiebild keine wesentlichen Höhenunterschiede (siehe Abbildung 5.16 B). Im Phasenbild A bzw. C hingegen lassen sich die Partikel deutlich von den Plasmiden, die in verdrillter Form vorliegen, unterscheiden. Die zirkuläre Struktur kann hier nicht beobachtet werden. Im Vergleich des Topographie- und Phasenbildes zeigt sich der Vorteil der Phaseninformation. Trotz eines ohnehin geringen Höhenkontrastes, der möglicherweise durch einen Wasserfilm noch weiter abgeschwächt wird, kann durch die Informationen aus den Messungen der DNA-Stränge

bzw. Nanopartikel die DNA/*cis*-Pt/Partikel-Addukte identifiziert werden. Die DNA zeigt (Abbildung 5.8) mit 2-10° eine wesentlich geringere Phasenverschiebung als Nanopartikel mit 22-45°. Dieses wurde in Abbildung 5.16 A bzw. C durch die grüne (DNA) bzw. gelbe (Nanopartikel) Färbung verdeutlicht.

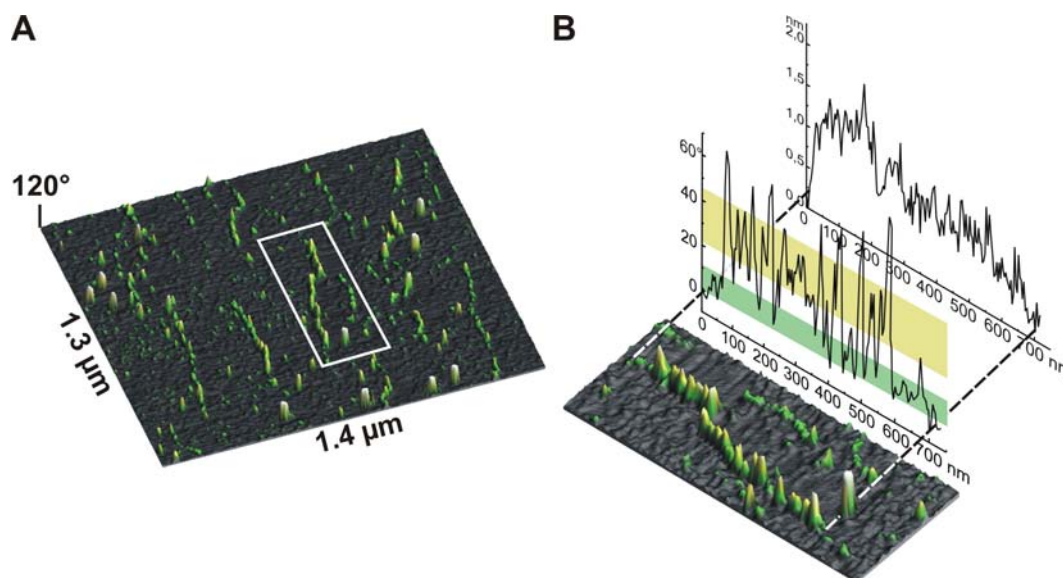


Abb. 5.16: (A) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme (Phasenbild) von DNA/*cis*-Pt/Partikel-Addukten. (B) Zeigt die Phasen- und Höhen-Profillinie entlang der in A umrandeten Struktur. Die farbig markierten Bereiche entsprechen den aus Abbildung 5.8 ermittelten Phasenverschiebungen (2-10°) für DNA bzw. aus Abbildung 5.10 ermittelten Phasenverschiebungen (22-45°) für Nanopartikel.

Die Strukturen in Abbildung 5.16 zeigen eine Aneinanderreihung von Partikeln an den Plasmiden. Einzelne Partikel lassen sich bedingt durch die Auflösung der Messspitze nicht erkennen. Daher erscheinen mehrere Partikel innerhalb eines Maximums in der Profillinie. Die Länge der hier vorliegenden Struktur entspricht mit etwa 750 nm, der Hälfte des verwendeten Plasmids in der zirkularen Form (1,5 µm). Daher liegt es vermutlich verdrillt vor. Das Höhenprofil in Abbildung 5.16 B ist hier nicht aussagekräftig, da die auf die Probe ausgeübte Kraft nicht hoch genug gewesen ist, um einen Wasserfilm zu durchdringen*. Damit wurden die ermittelten Höhen nur relativ zum Film und nicht zur Substratoberfläche gemessen.

*Die Messparameter wurden gegenüber den Messungen zur Kalibrierung auf DNA und Nanopartikel nicht verändert.

Die in Abbildung 5.16 und in Abbildung 5.8 A auftretende fadenförmige Anordnung und Orientierung der Stränge in eine Richtung konnte durch gerichtetes Abspülen der Substrate im Waschschrift erzeugt werden. Es wurde stets in eine Richtung über das Substrat gespült und getrocknet, was zur Orientierung der DNA längs dieser Richtung führte. Diese Orientierung von DNA-Strängen wurde auch beim langsamen Verdampfen eines Wassertropfens beobachtet [173]. Die Bewegung der Phasengrenze am Tropfen und die Bindung der DNA über zweiwertige Ionen an das Substrat führte offensichtlich zur Ausrichtung der Stränge.

Die *ex-situ*-Präparation eignet sich offenbar besser, um DNA/Partikel-Addukte auf Oberflächen zu binden, z. B. für die Untersuchung mittels abbildender Methoden wie AFM oder REM. Hingegen liefert die *in-situ*-Methode DNA/Partikel-Addukte (näheres siehe Kapitel 5.2.2), bei denen an alle vorhandenen Pt-Zentren Partikel gebunden werden konnten. Diese Strukturen konnten offenbar nicht auf den für AFM-Untersuchung geeigneten Substraten abgeschieden werden.

5.2.2 TEM

Analog zur Präparation für die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen wurden Proben für die Transmissionselektronenmikroskopie hergestellt. Die Funktionalisierung der DNA-Stränge mit *cis*-Pt und Nanopartikeln erfolgte dabei ausschließlich in Lösung. Das Träger-substrat (mit Kohlenstoff beschichtetes Kupfernetz) wurde durch Eintauchen in die Lösung mit Partikeln bzw. DNA/Partikel-Aggregaten bedeckt (siehe Abbildung 5.17).

Die TEM-Aufnahmen zeigen überwiegend Partikel in perlenschnurförmigen Aggregaten. Einzelpartikel werden nur vereinzelt gefunden (siehe auch Abbildung 5.17, A). Bezugnehmend auf die AFM-Daten könnte es sich ebenfalls um teilweise funktionalisierte Plasmide handeln, von denen nur die Partikel zu sehen sind. DNA konnte mittels TEM nicht nachgewiesen werden. Eine reine Aggregation der Partikel durch *cis*-Pt ist aufgrund eines Vergleichs mit Bildern in Kapitel 5.3 (Abbildung 5.27, Seite 91) unwahrscheinlich. Zudem erlauben die Ergebnisse der AFM-Untersuchungen die Annahme, dass die Bildung der perlenschnurartigen Aggregate auf Strukturbildung durch DNA basieren. Neben diesen teilweise funktionalisierten DNA-Strängen, wie sie nach der *ex-situ*-Präparation beobachtet worden waren,

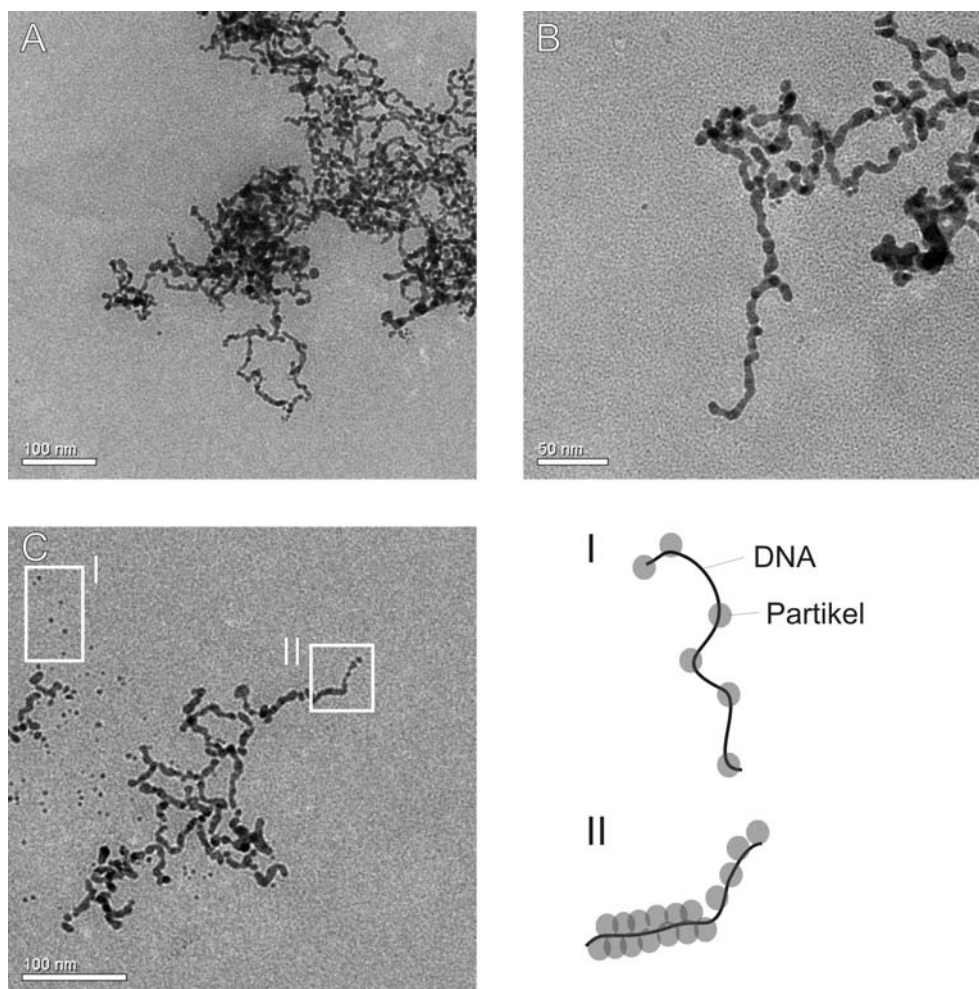


Abb. 5.17: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von DNA-Plasmiden mit Nanopartikeln. Die Breite der fadenartigen Strukturen beträgt etwa 6-7 nm, der Durchmesser der einzelnen Partikel etwa 3-4 nm. Schematische Beschreibung der mit (I) und (II) markierten Strukturen in (C): (I) Unvollständig funktionalisierter DNA-Strang mit Partikeln. Die Partikel erscheinen mit dem Durchmesser für einzelne Partikel. (II) Vollständig funktionalisierter DNA-Strang, bei dem die Partikel teilweise überlappen. Die Breite entspricht etwa dem doppelten Durchmesser der Partikel. Die DNA ist im TEM nicht sichtbar.

sind fadenförmige Strukturen zu sehen, die vollständig aus Partikeln zu bestehen scheinen (siehe Abbildung 5.17, II). Bei der Präparation der Proben für das TEM wurde auf den Waschschriff verzichtet, da dieser zur Entfernung von Partikelaggregaten vom Glimmer- und Siliziumsubstrat diente. Bei der Aggregatbildung in Lösung konnte, wie bereits im vorangegangenen Kapitel diskutiert, die Dekoration der DNA aus allen Raumrichtungen und

somit entlang der helikalen Struktur erfolgen. Daher könnten einzelne Partikel in der Aufsicht im TEM übereinander liegen und wären nicht mehr voneinander zu unterscheiden (siehe Abbildung 5.17, II). Außerdem hätten durch den Energieeintrag des Elektronenstrahls die Partikel verschmolzen werden können [23].

5.2.3 REM

Zusätzlich zu AFM und TEM wurden die Substrate im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Präparation erfolgte dabei, um eine sonst notwendige Beschichtung der Probe mit Kohlenstoff oder Platin zu vermeiden, aufgrund der besseren Leitfähigkeit überwiegend auf Silizium im *Variable Pressure Mode*. Dieser erlaubte die Erhöhung des Kammerdrucks auf mehrere Pascal (genaue Werte wurden in den Bildern vermerkt), um Aufladungseffekte zu vermeiden und um die Probe einem schonenderem Vakuum auszusetzen.

DNA ändert je nach Umgebungsbedingungen ihre Konformation von der in polaren Medien wie Wasser stabileren B-Form in die in unpolaren Medien stabilere A-Form. Durch den Verlust des stabilisierenden Wassers kollabiert die B-Struktur und die Positionen und Abstände der Basen verändern sich. Das hat zur Folge, dass Interkalatoren und Anlagerungsverbindungen, wie *cis*-Pt, ihre Bindungen im bzw. am Basenstapel verlieren können. Daher sollten die Proben möglichst einen Restanteil Wasser enthalten und nicht zu hohem Vakuum ausgesetzt werden. Zusätzlich wurden die Proben, um Restwasser zu fixieren und eine Erwärmung durch den Elektronenstrahl zu vermindern, auf -30 °C gekühlt.

Um sicherzustellen, dass das *cis*-Pt keine Bindung mit der Oberfläche einging, wurde ein Substrat wie in Kapitel 5.2.1 unter den gleichen Bedingungen der Synthese und Immobilisierung behandelt. Die Mengen an DNA und Partikeln wurden durch Pufferlösung ersetzt. *cis*-Pt, bzw. Pt konnte mittels EDX nicht nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.18).

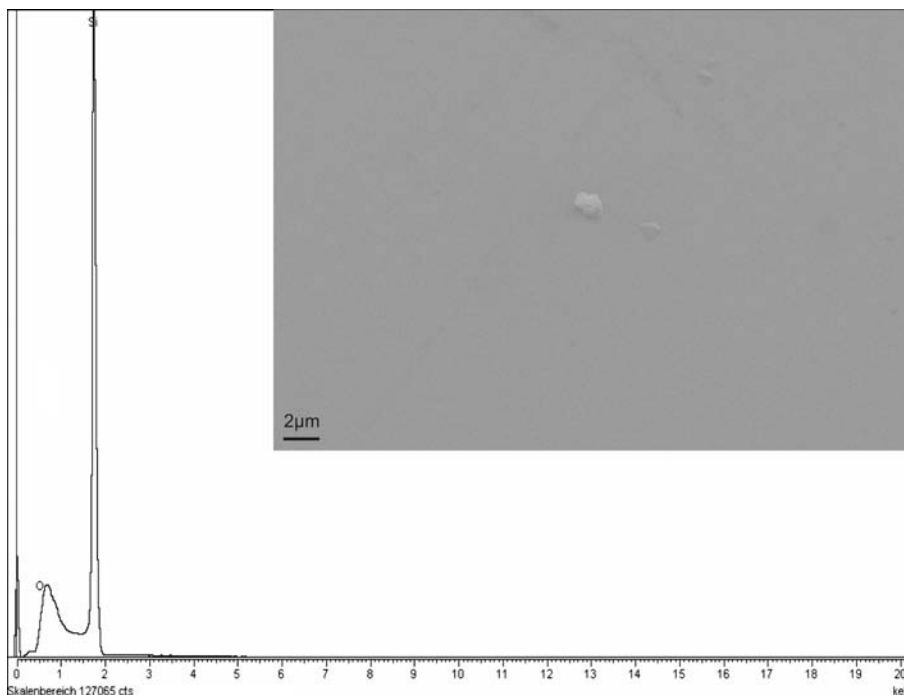


Abb. 5.18: REM-Aufnahme und EDX einer Si-Oberfläche nach Behandlung mit *cis*-Pt. Das EDX zeigt nur die Elemente des Substrats (Si, O), Pt konnte nicht nachgewiesen werden.

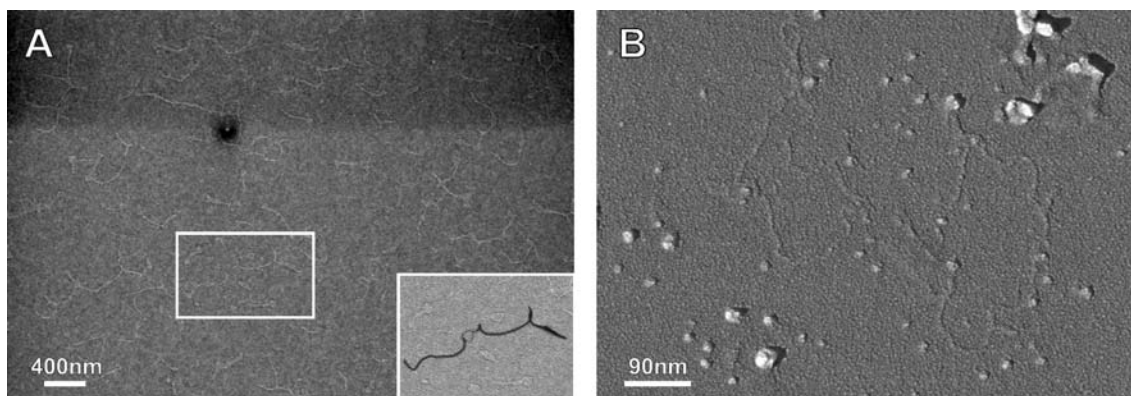


Abb. 5.19: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Sekundärelektronendetektor) von DNA auf Si. (A) Plasmide mit *cis*-Pt bei -30°C und 49 Pa im *Variable Pressure Mode*. (Rechts unten) DNA-Struktur aus dem weiß umrandeten Bereich nachgezeichnet. Deutlich zu sehen ist die Aufspaltung in der Mitte der Struktur. Die Breite dort beträgt etwa die Hälfte der restlichen Struktur. (B) Im Schattenverfahren mit Pt beschichtetes Plasmid im Hochvakuum bei -90°C .

Abbildung 5.19 A bzw. B zeigt Sekundärelektronenbilder von Plasmiden. Die DNA liegt in A überwiegend verdrillt vor und bildet verzweigte Strukturen, die in ähnlicher Weise in den AFM-Untersuchungen zu sehen waren (siehe Abbildung 5.11, Seite 73). Die in A nachgezeichnete Struktur zeigt einen Bereich, in dem aus einem dickeren, verdrillten Abschnitt zwei dünnere Stränge gebildet wurden. Die Breiten der kleinsten sichtbaren Strukturen entsprechen mit mindestens 6-8 nm dem 3-4-fachen eines DNA-Doppelstranges. Die Breite von 3 nm und Länge von 1.5 μm der Struktur in B deutet auf ein einzelnes Plasmid in offener Form hin.

Eine Probe, bei der Nanopartikel an DNA angelagert sind, ist in Abbildung 5.20 dargestellt.

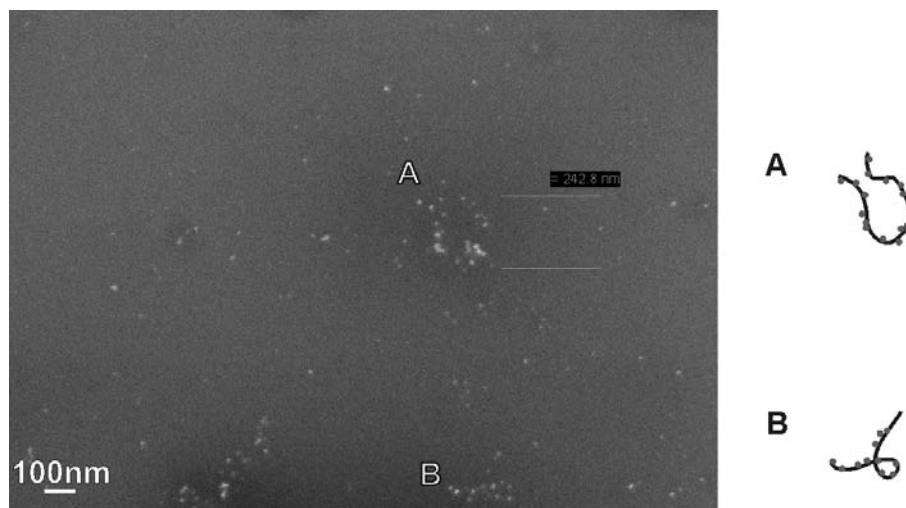


Abb. 5.20: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (Rückstreudetektor) bei 14 Pa im *Variable Pressure Mode* von mit *cis*-Pt behandelten DNA-Plasmiden mit Nanopartikeln (helle Punkte) auf Silizium. Für (A) und (B) sind rechts zwei mögliche schematische Strukturen aus DNA und Partikeln abgebildet.

Im Bild der rückgestreuten Elektronen sind Partikel als helle Punkte zu sehen. Schwere Elemente wie Gold streuen im Gegensatz zu den leichten Elementen der DNA, des Liganden und des Substrats die Primärelektronen des Elektronenstrahls und erscheinen daher hell. Zudem ist die Auflösung des Rückstreudetektors etwas geringer, so dass hier nur größere bzw. mehrere zusammenliegende Partikel zu beobachten sind. Folglich konnte die DNA selbst in dieser Messung nicht abgebildet werden. Die Anordnung der Partikel auf dem Substrat legt unter Berücksichtigung der bis hier gezeigten Ergebnisse nahe, dass auch hier DNA als

Templat fungiert (siehe 5.20 A bzw. B). Vergleichbare Anordnungen konnten auch in den TEM- und AFM-Untersuchungen (Kapitel 5.2.2 und 5.2.1) beobachtet werden.

Das Rasterelektronenmikroskop erlaubte auch eine Untersuchung in Transmission. Dazu wurden die Proben wie für die TEM-Untersuchungen in Lösung präpariert und auf ein Kupfernetz transferiert. Diese Methode hatte den Vorteil, dass Strukturen wie im Rasterbetrieb bei moderaten Bedingungen untersucht werden konnten.

In Abbildung 5.21 sind entsprechende Transmissionsbilder dargestellt. Im Dunkelfeldbild (A) sind die an den Strukturen bzw. Kanten der Strukturen -hier Partikel- gestreuten Elektronen, im Hellfeld transmittierte Elektronen zu sehen.

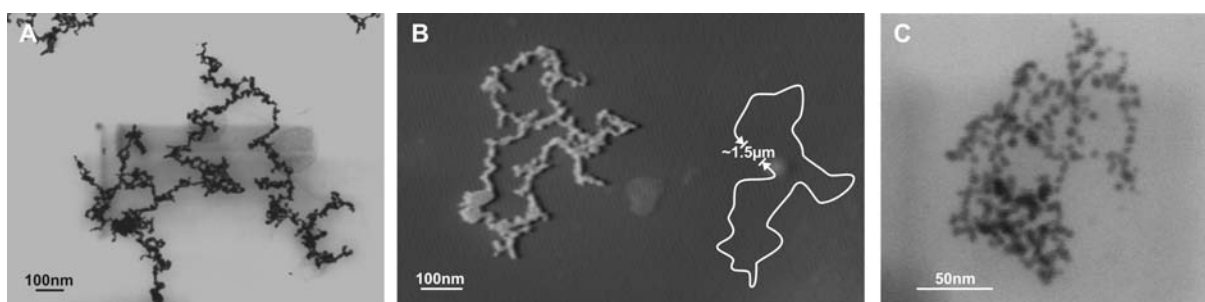


Abb. 5.21: Transmissionsbilder im Rasterelektronenmikroskop mehrerer DNA-Plasmide mit Nanopartikeln im *Variable Pressure Mode*. (A) Abbildung bei 34 Pa im Hellfeld; die dunklen Bereiche sind auf fortschreitende Oberflächen-Kontamination im Laufe der Messung zurückzuführen. (B) Abbildung bei 24 Pa im Dunkelfeld. Die nachgezeichnete Struktur entspricht mit einer Länge von 1.5 μm der eines Plasmids. (C) Abbildung im Hochvakuum im Hellfeld.

Die Aufnahmen zeigen wie in den Untersuchungen im TEM ebenfalls perlenschnurartige Strukturen. Der Umfang des ringförmigen Aggregates in Abbildung 5.21 B entspricht mit etwa 1.5 μm dem eines Plasmids. Damit könnte hier ein einzelnes, vollständig beladenes Plasmid in der offenen Form abgebildet worden sein. Die Breite der Strukturen beträgt etwa 6 - 8 nm, einzelne Partikel waren mittels des Detektors im *Variable Pressure Mode* nicht zu erkennen. Die Breite der Strukturen korreliert aber mit denen in den TEM-Messungen. In der unter Hochvakuumbedingungen aufgenommenen Struktur in Abbildung 5.21 C sind einzelne Partikel mit einem Durchmesser von 4 nm zu erkennen.

5.2.4 Weitere Charakterisierung

Die perlenschnurartigen Aggregate sollten auch UV/Vis-spektroskopisch charakterisiert werden. Für diese Messungen konnten die bisher verwendeten Substrate Glimmer und Silizium aufgrund der Eigenabsorption, die in dem für die Untersuchungen relevanten Wellenlängenbereich liegt, nicht eingesetzt werden. Daher wurde die Präparation und Immobilisierung auf Glassubstrate übertragen. Diese wiederum eignete sich nicht für eine gleichzeitige Untersuchung im AFM, da die Strukturen von der Oberflächenrauigkeit ($\approx 20 - 40$ nm) nicht zu unterscheiden waren. Die Charakterisierung sollte in Transmission mit und ohne polarisiertem Licht erfolgen, um mögliche Kopplungseffekte der Partikel in eindimensionalen Aggregaten zu erkennen (siehe Kapitel 2.1.4) [29,30,31]. Für eine Polarisation parallel zur Partikelkette wäre eine Rotverschiebung der Extinktion zu erwarten gewesen. Die orthogonale Polarisation hätte zu einem Extinktionsspektrum ähnlich demjenigen einzelner Partikel führen sollen [29,54].

Die Untersuchungen der Glaträger zeigten aber unabhängig von der Polarisationsrichtung keine Extinktion, was auf eine zu geringe Menge an Partikeln bzw. Aggregaten zurückzuführen ist.

5.2.4.1 ^{195}Pt -NMR, Infrarot- und Raman-Messungen

Die abbildenden Methoden konnten bisher keine Auskunft darüber geben, wie die Anbindung der Partikel an die DNA erfolgt. Für den Ligandenaustausch wurde angenommen, dass die Ammoniak-Liganden durch die Amino-Funktionen des Cysteamins ersetzt worden sind. Möglich wäre aber auch die Bindung über ein freies Elektronenpaar an der Thiolfunktion. Es konnte gezeigt werden, dass Gold-Nanopartikel auch durch Aminoalkane stabilisiert werden [174,175]. Ebenso ist die Bindung einer Thiolfunktion zum Gold bekannt [176,177] und wurde bei einer Vielzahl von Ligandenaustauschreaktionen mit Thioalkanen sowie Thiolalkanen mit einer zweiten funktionellen Gruppe (z. B. $\text{R-N}^+\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, $\text{R-SO}_3^-\text{Na}^+$, R-COOH) ausgenutzt [178,179,180,181,182,183,184,185,186,174]. Die von KRÜGER et al. durchgeführten Rechnungen zeigen zudem, dass die Schwefel/Gold-Bindung so stark ist, dass an Schwefel gebundenes Gold aus einer Oberfläche entfernt werden kann [177].

Die Goldpartikel wurden hier während der Synthese mit Cysteamin versetzt, welches beide funktionellen Gruppen trägt, so dass hier die Bindung entweder zur Amino- oder zur Thiolfunktion ausgebildet werden konnte.

Um mehr Informationen über die Bindungsverhältnisse und -stellen des Platinkomplexes zu erhalten, sollten ^{195}Pt -NMR-Untersuchungen [187,93,188,189], für Schwefel- und Stickstoff im Liganden infrarotspektroskopische und Raman-Messungen durchgeführt werden [190,191].

Für die ^{195}Pt -NMR-Messungen (^{195}Pt 107.405 MHz, ^1H -entkoppelt 499.635 MHz) bei Raumtemperatur wurde als Standard zunächst Na_2PtCl_6 (0.16 M) in D_2O (extern) gemessen. Neben der für die *in-* und *ex-situ*-Experimente verwendeten gesättigten Lösung von *cis*-Pt (siehe Kapitel 4.6.1, Seite 56) wurde eine Mischung aus 700 μL Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln mit 5 μL *cis*-Pt vermessen. Die zu erwartenden Signale liegen bei $\delta \approx 1620, 1700, 3100$ und 3370 ppm [187] relativ zum Signal von Na_2PtCl_6 bei $\delta = 0$. Insbesondere der Bereich $\delta = 3350\text{-}3390$ ppm ist besonders interessant, da hier Stickstoff und Schwefel in der Umgebung des Pt-Zentrums nachgewiesen werden können [100].

Die Konzentrationen (analog zu den in den Experimenten verwendeten) dieser Lösungen sollten zeigen, ob sie ausreichend für eine Untersuchung von DNA/*cis*-Pt- bzw. DNA/Partikel-Addukten waren. Der Gehalt an detektierbarem ^{195}Pt war allerdings zu niedrig, um ein auswertbares Signal zu erhalten. Eine Erhöhung der Konzentrationen bis zur Detektionsgrenze war nicht möglich, da damit der Anteil an Gold-Nanopartikeln in den DNA/Partikel-Addukten die Löslichkeit überschreitet.

Für die IR- und Raman-Messungen wurden zunächst die reinen Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikel in der für die Präparationen verwendeten Konzentration sowie eine zweite Lösung mit 1.5 μL *cis*-Pt-Lösung (auf 1 mL Partikel-Lösung) gemessen. Die Messungen wurden mit Wasser verglichen, da es in allen verwendeten Lösungen das entsprechende Lösungsmittel war. Auf DNA wurde hier zunächst verzichtet, um mit höheren Konzentrationen arbeiten zu können. Die Anlagerung des Pt-Komplexes sollte eine Veränderung der charak-

teristischen Schwingungen der Amino- bzw. Thiolfunktion im Cysteamin verursachen und in den Spektren nach Zugabe von *cis*-Pt zu beobachten sein.

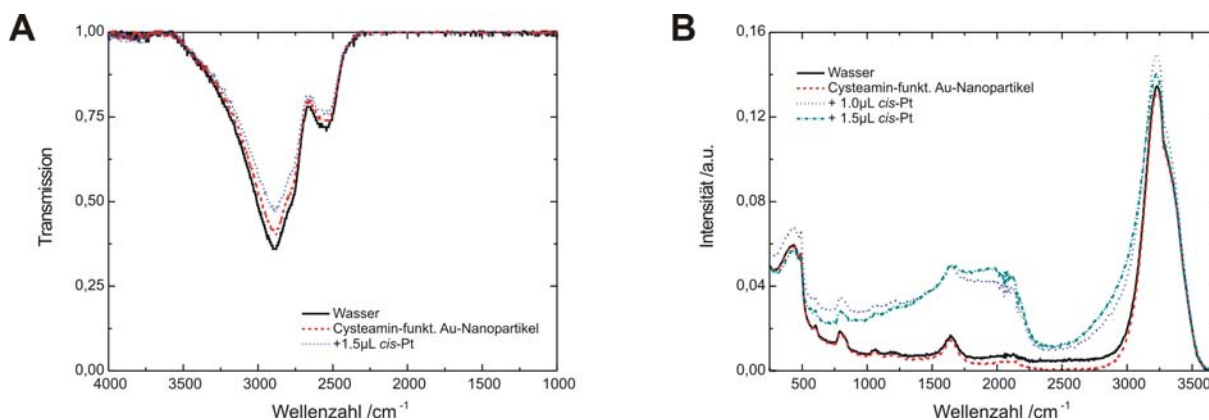


Abb. 5.22: Ergebnisse der IR- (A) und Ramanspektroskopie (B).

Die relevanten Schwingungen des Cysteamins liegen mit $\nu = 3280, 3210, 1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ [192] im Bereich der starken Absorption des Wassers. IR-Messungen geben daher keinen weiteren Aufschluss (siehe Abbildung 5.22 A).

Die Untersuchungen im Raman-Spektrometer liefern ähnliche Ergebnisse. Auch hier liegen die Schwingungen des Wassers mit $1100 \text{ und } 3300 \text{ cm}^{-1}$ [190,191] im Bereich der NH₂-Gruppen bzw. von NH₃. Im Vergleich zur vorhandenen Wassermenge in den Proben sind die Absorptionsbanden zu gering. Die Zugabe von *cis*-Pt verursachte lediglich einen Anstieg der Streuung im mittleren Wellenzahlbereich, welcher durch Bildung von Aggregaten, die während der Messung ausfielen, erklärbar ist.

5.3 3D-Systeme

Da im vorangegangenen Kapitel die Bindungsverhältnisse zwischen Pt-Komplex und Cysteamin-funktionalisierten Partikeln nicht ausreichend aufgeklärt werden konnten, soll in diesem Kapitel das Reaktionsverhalten anhand der Vernetzung von Nanopartikeln mit *cis*-Pt untersucht werden.

5.3.1 Optische Untersuchungen

In der Konzentrationsreihe zeigten die Partikellösungen mit zunehmendem *cis*-Pt-Anteil eine zunächst violette Färbung, die bei höheren Konzentrationen in blau-schwarz bis schwarz überging. Danach bildete sich ein schwarzer Niederschlag (siehe Abbildung 5.23). Dieses wurde analog bei der Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mittels DNA beobachtet [58,156].



Abb. 5.23: Foto der konzentrationsabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit *cis*-Pt (von links nach rechts: $V_{cis-Pt} = 0, 0.5, 1.25, 2.0 \mu\text{L}$).

Die Farbveränderung und Präzipitation lässt sich anhand der in Abbildung 5.24 gezeigten UV/Vis-Spektren verfolgen. Die reine Partikel-Lösung wies eine Extinktion bei 510 nm auf, die sich mit steigendem *cis*-Pt-Anteil zum längerwelligen Bereich verschob. Die Extinktion nahm dabei ab, da sich bei höheren *cis*-Pt-Konzentrationen ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag bzw. die entstehende dunkle Lösung wurden zudem transmissionselektronenmikroskopisch untersucht (siehe Kapitel 5.3.2).

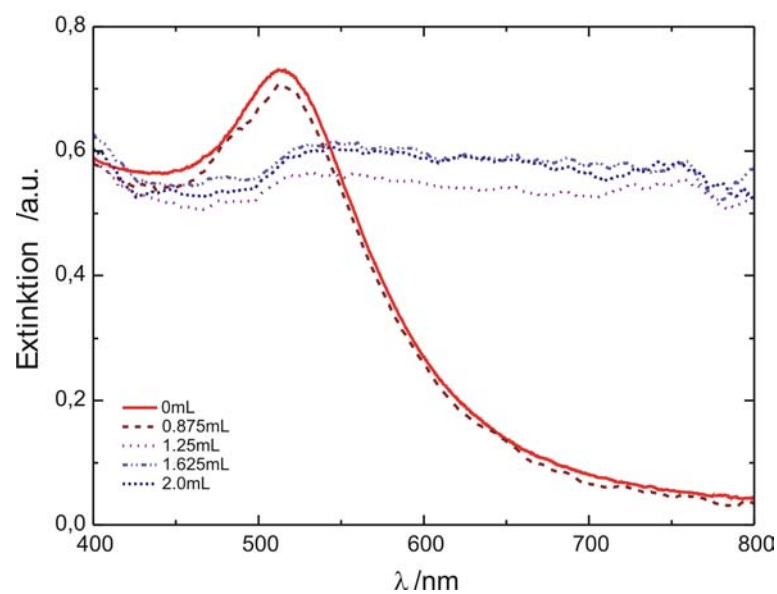


Abb. 5.24: UV/Vis-Spektren der konzentrationsabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit *cis*-Pt.

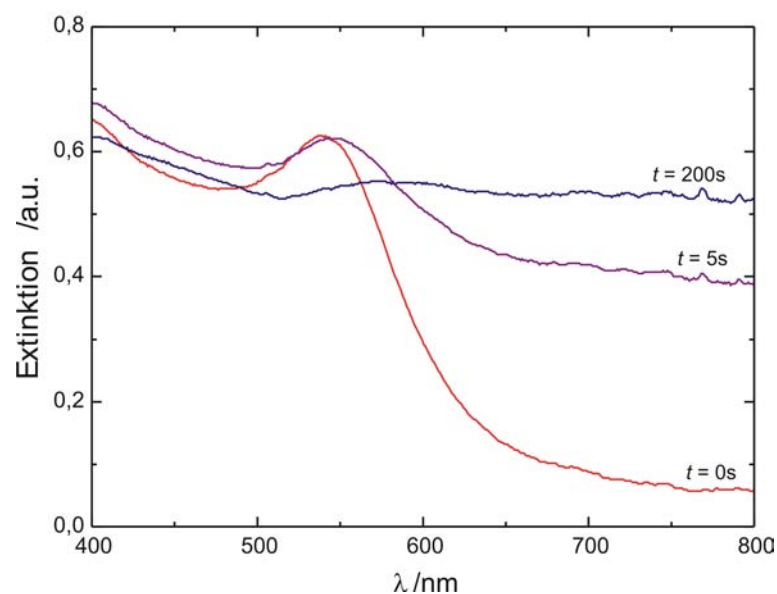


Abb. 5.25: UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit *cis*-Pt ($t = 0$ entspricht der reinen Partikel-Lösung).

Eine analoge Farbveränderung und Verschiebung der Extinktionsbande ins Langwellige ließ sich auch im zeitlichen Verlauf der Vernetzung beobachten (siehe Abbildung 5.25). Die

zeitliche Veränderung der Extinktionshöhe und Lage der Extinktionsbande ist in Abbildung 5.26 dargestellt.

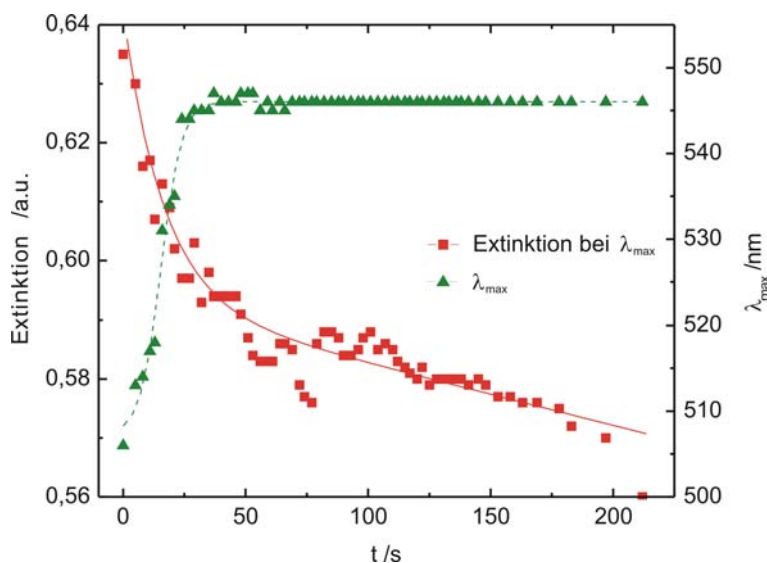


Abb. 5.26: Zeitlicher Verlauf der Extinktionen bei der zeitabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit *cis*-Pt. Gegen die Zeit sind der Verlauf der Extinktionsintensität bei der jeweiligen Extinktionswellenlänge λ_{max} (rote Quadrate), sowie die Extinktionswellenlänge (λ_{max}) (grüne Dreiecke) aufgetragen.

Mit Beginn der Messung durch Zugabe der *cis*-Pt-Lösung ($t = 0$) verschob sich die Extinktionsbande innerhalb von 25 s von anfänglich 509 nm zu 546 nm. Mit der Verschiebung ging eine Verbreiterung der Extinktionsbande einher. Bis zum Ende der Messung war hier kein ausgeprägtes Maximum mehr erkennbar.

Die Extinktionshöhe der Bande nahm zudem in diesen ersten 25 s um etwa 6 % (von 0,635 auf 0,595), in den folgenden 175 s um weitere 4 % (von 0,595 auf 0,570) ab. Die schnelle Abnahme zu Beginn ($1,6 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) erfolgte parallel zur Verschiebung der Extinktionsbande. Während in der restlichen Zeit eine weitere Verschiebung dieser Bande nicht zu beobachten war, sank die Extinktion langsam weiter ($1,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).

Die Verschiebung und Abnahme der Extinktionsbande wird auf die Entstehung dreidimensionaler Aggregate aus *cis*-Pt-vernetzten Partikeln zurückgeführt. Die unterschiedlichen Abnahmeraten lassen die Vermutung zu, dass in den ersten 25 s die Reaktion durch die hohen

Konzentrationen von *cis*-Pt und Partikeln sowie durch Bewegung der Lösung (in Folge der Zugabe der Lösung in die Küvette) nahezu diffusionsunabhängig ist. Weil die Konzentrationen sinken und damit die mittlere freie Weglänge der Reaktionspartner steigt, ist die Reaktion im weiteren Verlauf überwiegend diffusionskontrolliert.

Die gesamte Reaktion kann somit in drei Zeitabschnitte eingeteilt werden. In der ersten Phase bis 25 s kommt es zur schnellen Aggregation der Partikel. Hier ist die Konzentration an *cis*-Pt noch hoch. Danach wachsen die Aggregate bzw. lagern sich zu größeren zusammen. Ab etwa 150 s sind die entstandenen Aggregate zu groß, um in Lösung zu bleiben und fallen mit der Zeit aus. Damit verringert sich die Konzentration der Lösung und die gesamte Extinktion sinkt. Aus der breitbandigen Extinktion in der zweiten Phase kann man auf Aggregate verschiedener Größen schließen [32].

5.3.2 TEM

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen der aus den Vernetzungsexperimenten erhaltenen dunkelblauen bzw. schwarzen Lösungen zeigten ausschließlich Partikel in Aggregaten (siehe Abbildung 5.27).

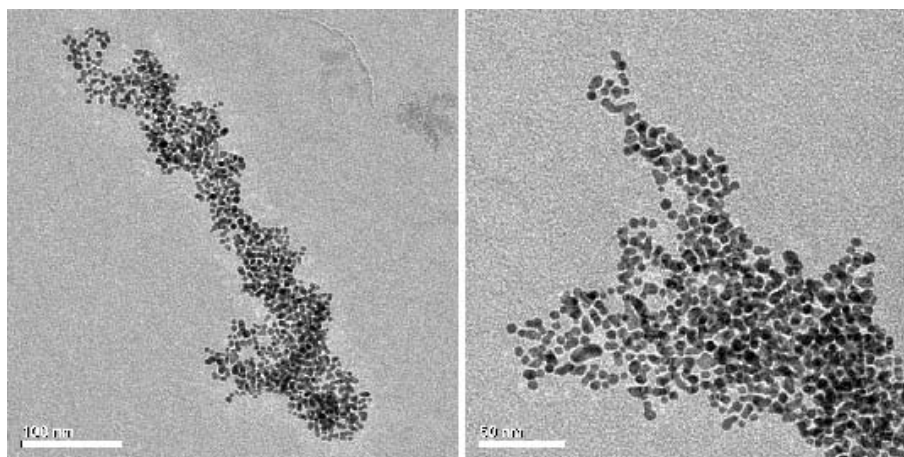


Abb. 5.27: TEM Aufnahmen einer Nanopartikel-Lösung nach *cis*-Pt-Zugabe.

Die Partikel in den Randbereichen zeigen keine Koaleszenz, d. h. die Partikel berühren sich nicht. Bei überlappenden Partikeln kann nicht zweifelsfrei unterschieden werden, ob durch die zweidimensionale Projektion Partikel, die aus verschiedenen Ebenen stammen, als ver-

schmolzen erscheinen oder wie bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben, durch den Elektronenstrahl zu großen Partikeln koalesziert sind [172].

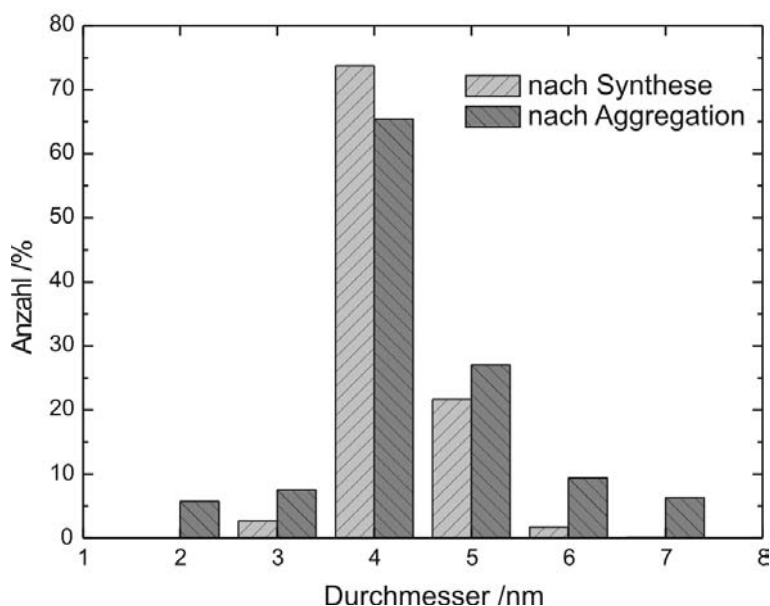


Abb. 5.28: Histogramm der Cysteamin-funktionalisierten Partikel vor und nach der Aggregation mit *cis*-Pt.

Die Partikeldurchmesser (siehe Histogramm in Abbildung 5.28) entsprechen, soweit im Rahmen der Messgenauigkeit möglich, denen der einzelnen Partikel vor der Vernetzung. Dieses bestätigt die in der Konzeption (Kapitel 3.2, Seite 45) beschriebene Hypothese, dass es sich um einen Ligandenaustausch am *cis*-Pt handelt. Der Platinkomplex verursacht kein sichtbares Partikelwachstum durch Bildung einer Platinschicht oder Auflösen der Nanopartikel. Demzufolge sollte *cis*-Pt zur Vernetzung von Cysteamin-funktionalisierten Gold-Nanopartikeln durch Koordination der vier Pt-Ligandpositionen mit den Partikel-Liganden geführt haben. Analog gilt das Gleiche für die im vorangegangenen Kapitel 5.2 (1D-Systeme) vorgestellten DNA/Partikel-Addukte. Hier kommt es aber nicht zu einer Vernetzung, sondern nur zur Anlagerung der Partikel an die DNA, da bereits zwei Ligandpositionen am Pt-Zentrum von den Nukleobasen besetzt sind.

5.4 2D-Systeme

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen an mittels DNA-immobilisierten bzw. -vernetzten zweidimensionalen Partikelaggregaten vorgestellt und diskutiert. Die Synthese dieser Strukturen erfolgte durch gleichzeitige Zugabe eines Immobilisierungs- und Querlinkers, die zur Hybridisierung der jeweils komplementären Sequenzen an den Partikeln führten. Die Aggregate wurden hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse von Immobilisierungs- zum Querlinker sowie auf Größe und Struktur untersucht.

5.4.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Proben wurden zur Kontrolle der Immobilisierung und Vernetzung rasterkraftmikroskopisch untersucht (siehe Abbildung 5.29).

Die Bilder zeigen unterschiedlich stark belegte Gold-Oberflächen. Während auf der Probe ohne quervernetzten DNA-Strang nur einzelne Partikel zu sehen sind, erscheinen auf den Proben mit Querlinker unterschiedlich große Aggregate aus zusammenliegenden Partikeln. Die Höhe der Assemblate entspricht dabei einer Partikelmonolage. Die Größe der Aggregate scheint dabei im Zusammenhang mit dem Querlinkeranteil zu stehen. Dieser zunächst nur qualitative, optische Eindruck sollte durch eine statistische Auswertung näher untersucht werden.

5.4.1.1 Statistische Auswertung

Die statistische Auswertung erfolgte unter zwei Gesichtspunkten: Zum einen sollte geprüft werden, ob eine Korrelation zwischen dem Querlinkeranteil in der Lösung und der Partikelanzahl in den Aggregaten hergestellt werden kann. Zum anderen wurden die Partikelabstände in den Aggregaten ausgewertet, um zu klären, ob sich die Partikel in einem Abstand zueinander befinden, der annähernd der Länge des Querlinkers entspricht.

In Tabelle 5.1 sind die summierten Flächen aller ausgewerteten Bilder des jeweiligen Substrats bzw. Querlinkeranteils aufgeführt. Aus dieser Gesamtfläche und der ermittelten Summe an Partikeln wurden die auf einen Quadratmikrometer normierten Partikeldichten berechnet. Die maximalen Aggregatgrößen, d.h. die maximale Anzahl an Partikeln, die in

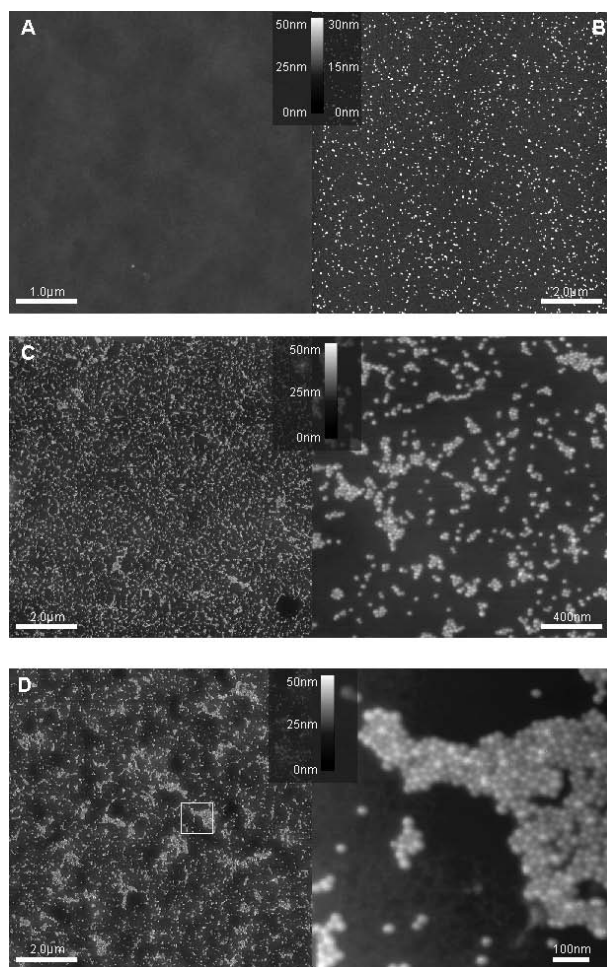


Abb. 5.29: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von mittels DNA immobilisierten und vernetzten Nanopartikeln auf Gold. (A) leeres Goldsubstrat. (B) Nur über den Immobilisierungslinker (16 eq IL, *eq* gibt die Anzahl der Moläquivalente bezogen auf die Partikel an.) immobilisierte Gold-Nanopartikel. (C) Partikel mit 8 eq Querlinker (bei 16 eq IL) (rechts: vergrößerte Abbildung). (D) Partikel mit äquimolarem Anteil an IL und QL (je 16 eq) (rechts: vergrößertes Aggregat).

einem gewissen Abstand zusammenliegen, sind ebenfalls verzeichnet. Die grafische Darstellung findet sich in Abbildung 5.30.

Die Daten zeigen unterschiedliches Verhalten in Bezug auf den steigenden Querlinkeranteil. Die ursprüngliche Korrelation zwischen der in der Synthese eingesetzten Linkermenge (Summe aus Quer- und Immobilisierungslinker) und Partikeldichte scheint somit nicht gegeben. Während die maximale Aggregatgröße mit erhöhtem Querlinkeranteil stetig steigt,

Tab. 5.1: Partikeldichte und maximale Aggregatgröße von vernetzten und unvernetzten Partikelaggregaten auf Gold-Oberflächen. Mit QL sind die Konzentrationen des Querlinkers angegeben (bei jeweils 16 eq IL). Die Spalten 'Partikel' und 'Fläche' geben die Werte der Auszählung aus insgesamt 70 Bildern an, aus denen die Partikeldichte berechnet wurde.

QL	Partikel gesamt	Fläche gesamt / μm^2	Partikeldichte /Partikel pro μm^2	maximale Aggregatgröße
0 eq	5366	300	17.89	10
8 eq	14113	54.29	259.96	41
16 eq	27317	178.75	152.82	320

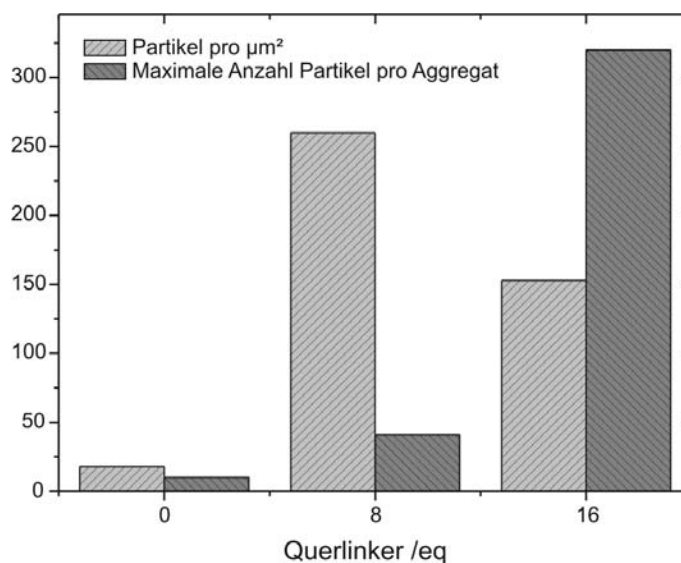


Abb. 5.30: Grafische Darstellung der Partikeldichten und maximalen Aggregatgrößen.

zeigt die Partikeldichte ein Maximum bei 8 eq QL. Der Prozess der Aggregatbildung bzw. des Wachstums geht somit scheinbar zu Lasten der Partikeldichte.

Möglicherweise kommt es bei höheren Konzentrationen der Linker zur Konkurrenzreaktion (Blockierung) (siehe Abbildung 5.31), was aber auf der Basis der vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig verifiziert werden kann. Aufschluss könnte der Austausch von QL durch eine Sequenz, die zu keiner der vorhandenen Sequenzen komplementär ist, geben.

Das Wachstum der Aggregatgrößen scheint unabhängig vom IL-Anteil zu sein. Einerseits wäre ein Wachstum durch sukzessive Anlagerung weiterer Partikel an ein bestehendes Aggregat möglich. Andererseits könnten aber auch ab einer gewissen Aggregatdichte und -größe

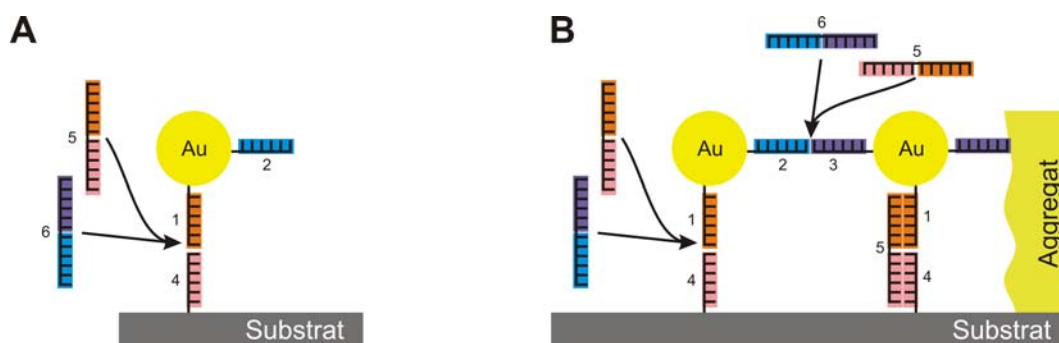


Abb. 5.31: Schematische Bildung von Aggregaten bei verschiedenen Querlinkeranteilen. (A) Immobilisierung eines Partikels über den IL. (B) Gegenseitige Blockierung von IL und QL an den komplementären Sequenzen.

benachbarte Aggregate zusammenwachsen (Abbildung 5.32) und so den Anstieg der maximalen Aggregatgröße von 41 auf 320 erklären.

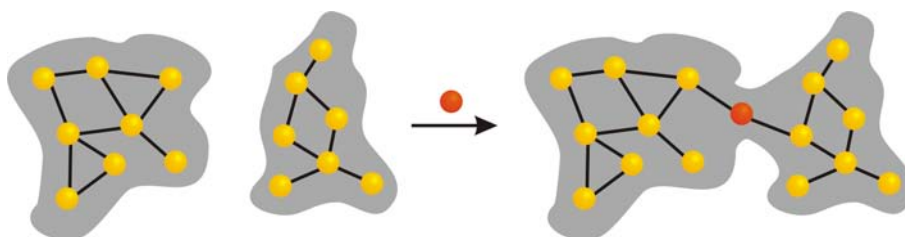


Abb. 5.32: Zusammenwachsen zweier Aggregate (grau unterlegt). Durch Anlagerung eines weiteren Partikels (rot, gestrichelt) zwischen diesen entsteht ein größeres Aggregat.

Zusätzlich wird diese Hypothese durch Analyse der Aggregatgrößen und ihrer prozentualen Anteile in Tabelle 5.2 bzw. Abbildung 5.33 gestützt. Sie zeigen ebenfalls eine deutliche Verschiebung der Verteilung zu größeren Aggregaten, wenn der Querlinker in höherer Konzentration eingesetzt wurde.

Die Aggregate in der Probe ohne Querlinker sind als zufällig -aufgrund der Partikeldichtezusammenliegende Partikel zu deuten. In früheren Arbeiten [152,193] zur DNA-vermittelten Immobilisierung von Gold-Nanopartikeln schienen diese durch die hohen Partikeldichten auch ohne einen Querlinker in Form von Aggregaten vorzuliegen. Der Prozentsatz ist mit 14 % gering im Vergleich zu den Proben mit Querlinker (60 % bzw. 51 %). Hier halbiert sich der Anteil einzelner Partikel zu Gunsten größerer Aggregate, die zunächst als vernetzt angesehen werden sollten. Die Probe mit 16 eq Querlinker zeigt im Vergleich zur Probe mit

Tab. 5.2: Auflistung der klassifizierten, normierten und prozentualen Aggregatdichten. Für die bessere Übersicht sind die Aggregatgrößen von 11 bis 100, sowie 101 bis zum Maximum von 320 Partikeln pro Aggregat zusammengefasst.

Querlinker 6 Aggregatgröße	0 eq		8 eq		16 eq	
	pro μm^2	%	pro μm^2	%	pro μm^2	%
1	13.1	86.0	24.3	39.7	18.2	48.7
2	1.4	9.1	11.0	17.9	5.7	15.3
3	0.4	2.9	6.7	10.9	3.5	9.3
4	0.1	0.9	4.2	6.8	2.2	5.8
5	0.1	0.4	3.1	5.1	1.5	4.1
6	0.0	0.2	2.6	4.3	1.2	3.2
7	0.0	0.1	1.7	2.7	0.9	2.4
8	0.0	0.2	1.7	2.8	0.6	1.6
9	0.0	0.0	1.3	2.1	0.5	1.3
10	0.0	0.0	0.6	0.9	0.4	1.1
$\Sigma(11-100)$	0.0	0.0	4.1	6.6	2.7	7.2
$\Sigma(101-320)$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.2

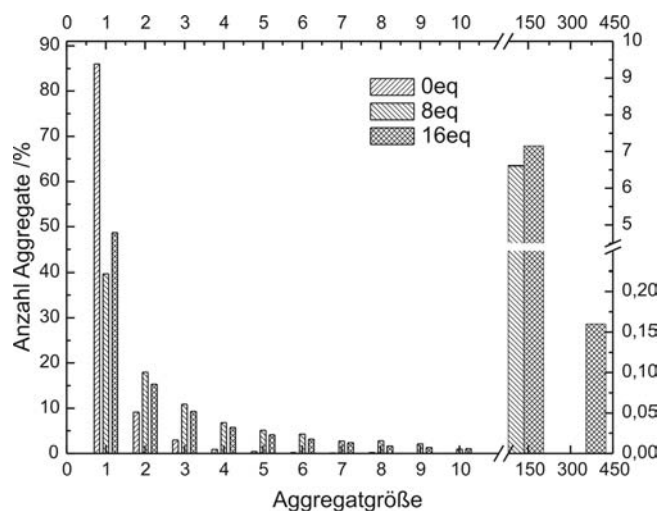


Abb. 5.33: Prozentuale Verteilung der Aggregatgrößen für verschiedene Querlinkeranteile.

8 eq bis Aggregatgrößen von 10 vergleichbare prozentuale Anteile der Aggregatgrößen. Darüber hinausgehende Aggregatgrößen kommen zum einen häufiger vor und bestehen darüber hinausgehend aus mehr Partikeln, was die Annahme der Ausbildung größerer Aggregate unterstützt (Abbildung 5.32).

Die Zugabe des Querlinkers hat somit direkten Einfluss nicht nur auf die bereits diskutierte Partikeldichte und Aggregatgröße, sondern auch auf die Aggregatgrößenverteilung. Die parallel laufenden Immobilisierungen an Oberfläche und Aggregat führen im Vergleich der Proben mit 8 eq und 16 eq Querlinker für letztere Probe insgesamt zu einer niedrigeren Partikeldichte, aber zu deutlich größeren Aggregaten. Für eine genaue, über dieses Modell hinausgehende Beschreibung wäre eine Beobachtung *in-situ* erforderlich. Hiermit könnten die Aggregate unter hydratisierten Bedingungen gemessen, sowie insbesondere der zeitliche Verlauf der Immobilisierung und des Aggregatwachstums (Konkurrenzreaktion zwischen QL und IL) besser verfolgt werden. *In-situ*-AFM Untersuchungen von DNA-vernetzten Gold-Nanopartikeln auf Streptavidin-Monolayern auf Graphit (HOPG) als Substrat zeigten einen sprunghaften Anstieg der Belegungsichte im ersten Zeitabschnitt des Experiments [194]. Zunächst wurde die Immobilisierung einzelner Partikel beobachtet, die im weiteren Verlauf durch Anlagerung weiterer Partikel zu Aggregaten wuchsen. Die AFM-Bilder in zeitlicher Folge zeigen, dass ab einer gewissen Aggregatgröße aus mehreren kleineren Aggregaten größere Aggregate gebildet werden. Die oben getroffene Vermutung, dass kleinere Aggregate mit der Zeit zusammenwachsen (Abbildung 5.32) scheint somit zutreffend. Insbesondere ein Vergleich der ersten Zeitabschnitte bei verschiedenen QL-Anteilen könnte bei hinreichender zeitlicher Auflösung detailliertere Informationen liefern, die zur Verfeinerung des hier aufgestellten Modells zur Wechselwirkung zwischen IL- und QL-Anteil dienen könnten.

Bisher wurde die Vernetzung der Partikel vorausgesetzt. Der direkte Beleg für die Vernetzung ist mittels AFM jedoch nicht möglich. Eine Messung der Partikelabstände sollte Auskunft darüber geben, ob diese im Längenbereich des Querlinkers liegen. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Höhenprofilen erstellt (siehe Abbildung 5.34).

Diese Profile liefern über die Maxima zum einen die Partikeldurchmesser δ und zum anderen den Abstand ΔX zwischen zwei benachbarten Maxima. Aus den AFM-Aufnahmen kann der Durchmesser aus der lateralen Dimension von Objekten aufgrund des Abbildungsfehlers, wenn die exakte Spitzengeometrie unbekannt ist (siehe Kapitel 2.2.1.2, Seite 26), nicht direkt bestimmt werden. Zudem kann die Messspitze die Zwischenräume in Partikelaggregaten nur unzureichend abbilden (siehe Abbildung 2.16 C). Bei 2-5 nm Spitzenradius berühren die

seitlichen Flanken der Messspitze die Partikel eher, als das Profil vollständig bis zum Linker abgefahren werden kann. Daher wurde die Berechnung der effektiven Abstände d_{eff} zwischen den Partikeln nach Gleichung 2.27 (siehe Seite 31) über die Differenz der Abstände zweier Partikelmittelpunkte ΔX und -durchmesser $\delta_{1,2}$ durchgeführt.

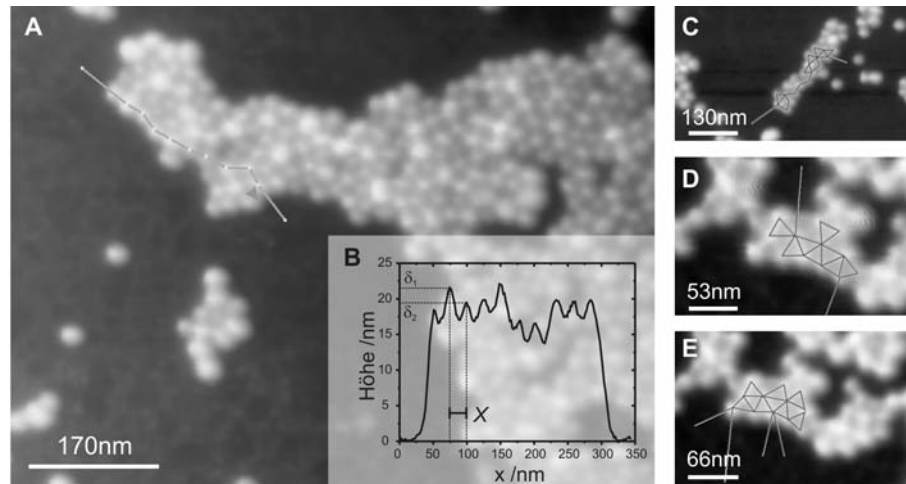


Abb. 5.34: (A, C-E) Vergrößerte Ausschnitte aus AFM Bildern. Entlang der eingezeichneten Pfade wurden Höhenlinien zur Auswertung der Abstände extrahiert. (B) Im Inset unten links ist der Höhenverlauf entlang des Pfades aus A dargestellt.

In einer Partikelprobe unterliegen die Partikeldurchmesser einer gewissen Verteilung um einen Mittelwert. Würde bei der Abstandsbestimmung der mittlere Durchmesser mit seiner Abweichung (z. B. ± 2 nm) berücksichtigt, würde sich der Fehler, der bei der Auswertung der Höhenprofile entsteht, um diese Abweichung erhöhen. Bei einer Linkerlänge von etwa 10 nm entspräche das einem Fehler von zusätzlich 20 %. Dadurch, dass hier aber von ΔX die jeweiligen Partikelradien subtrahiert wurden, ist diese Auswertung unabhängig von einer Größenverteilung der Partikeldurchmesser, und dieser Fehler entfällt. Damit lassen sich auch mehrere Probenreihen mit unterschiedlichen Partikeldurchmessern -beispielsweise verschiedenen Partikelsynthesen- vergleichen.

Die Werte für d_{eff} aus 237 (bei 8 eq QL) bzw. 291 (bei 16 eq QL) ausgewerteten Messungen sind in Abbildung 5.35 aufgetragen.

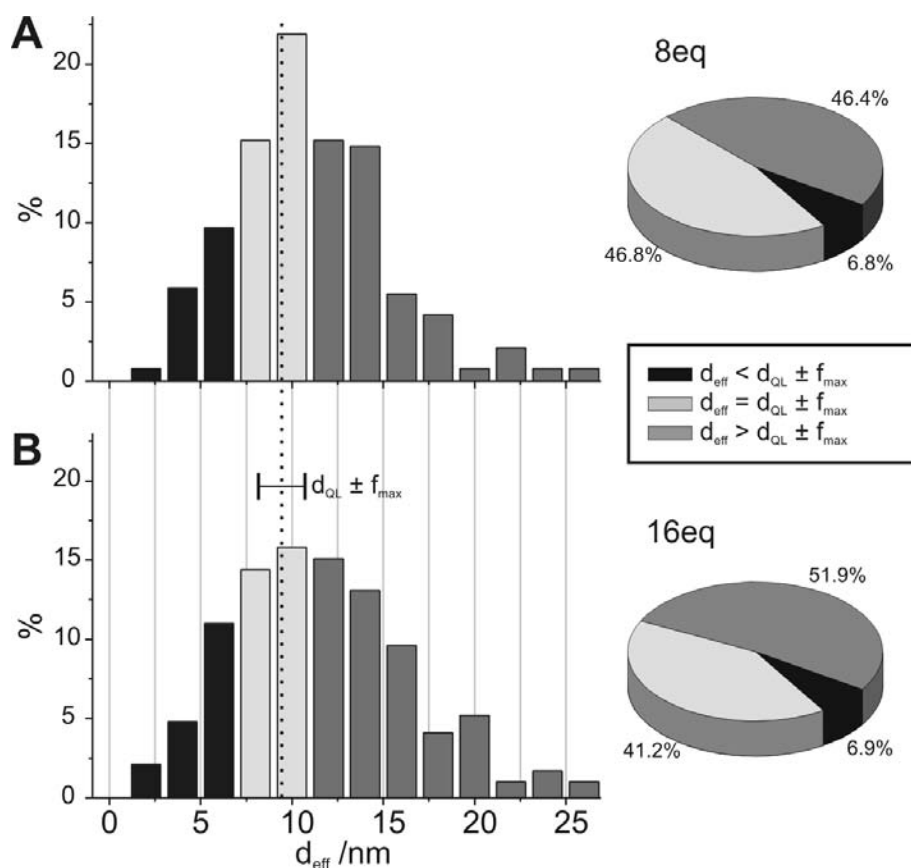


Abb. 5.35: Partikelkorrigierte Abstandsverteilung der Proben mit 8 eq (A) und 16 eq (B) Querlinker. Die Prozentangaben beziehen sich auf 237 (A) und 291 (B) ausgewertete Abstände.

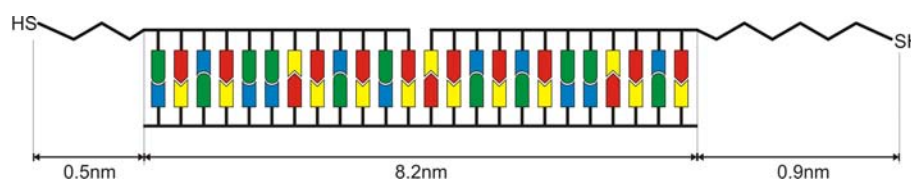


Abb. 5.36: Schema zur Berechnung der Länge des DNA-Linkers zwischen zwei Gold-Nanopartikeln. Die Länge der Thiollinker an der DNA wird aus den Bindungslängen und Bindungswinkeln berechnet [161].

Die Balken und Kreissegmente sind gemäß der drei Fälle, in denen d_{eff} größer, kleiner oder gleich der berechneten Linkerlänge d_{Linker} ist, gefärbt. Die berechnete Linkerlänge setzt sich dabei aus der Länge der DNA und dem Thioalkanrest (siehe Abbildung 5.36), der maximale Fehler aus Substratrauigkeit und Auswertungenauigkeit zusammen.

Unter Berücksichtigung dieses Fehlers liegt das Maximum der Abstandsverteilung von d_{eff}

für beide Proben im Bereich von d_{Linker} . In einem solchen Fall haben zwei über den Querlinker verbundene Partikel genau diesen Abstand, wenn der Querlinker als stäbchenförmiges Molekül angenommen wird. Kleinere Werte als dieser ideale Abstand entstehen, wenn die Verbindungen nicht mittig zwischen Partikeln positioniert ist und die DNA sich nicht als Stäbchen verhält. Größere Abstände bedeuten, dass die Partikel nur über Teile des Linkers oder nicht vernetzt sind. Da zusätzlich die Partikel einer Größenverteilung unterliegen und das Substrat eine gewissen Rauigkeit aufweist, kann eine ideale, d. h. symmetrische Packung nicht zustande kommen. So kann es auch Abstände in den Aggregaten geben, die nicht durch den Querlinker überbrückt sind.

Fasst man die Bereiche kleiner oder gleich d_{eff} zusammen, sind etwa 50 % aller ausgewerteten Abstände im Bereich von d_{Linker} , d. h. dass statistisch jedes Partikel mit jedem zweiten benachbarten Partikel vernetzt ist. Demnach existierten Vernetzungsbereiche, die sich über die Aggregate erstrecken. Die restlichen Partikel sind zu weit voneinander entfernt, um direkt vernetzt zu sein. Neben den bereits beschriebenen Gründen für größere Abstände ist zu berücksichtigen, dass die Trocknung der Proben die Struktur und Symmetrie beeinflussen kann [158,195].

5.4.2 Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie

Die optische Charakterisierung der Proben erfolgte mittels Lichtmikroskopie über ein integriertes UV/Vis-Spektrometer. Dieses ermöglichte eine gute Auswahl der zu untersuchenden Fläche (siehe auch Abbildung 4.6, Seite 60), um störende Artefakte resultierend aus Defekten in der Oberfläche oder durch Rückstände aus der Lösung zu minimieren. Bei der Inaugenscheinnahme der Substrate zeigten die Proben mit Querlinker bereits bei geringen Vergrößerungen einen leichten roten Schleier (siehe Abbildung 5.37), der vermutlich auf eine hohe Konzentration von Partikeln zurückzuführen ist.

Weiterhin ist in Abbildung 5.37 zu sehen, dass die Gold-Filme semitransparent waren, d. h. ein Teil des eingestrahnten Lichts wurde reflektiert während ein anderer Teil durch das Substrat ging. Aufgrund der herstellungsbedingten Variation von Probe zu Probe konnte in Transmission keine einheitliche Referenz erstellt werden.

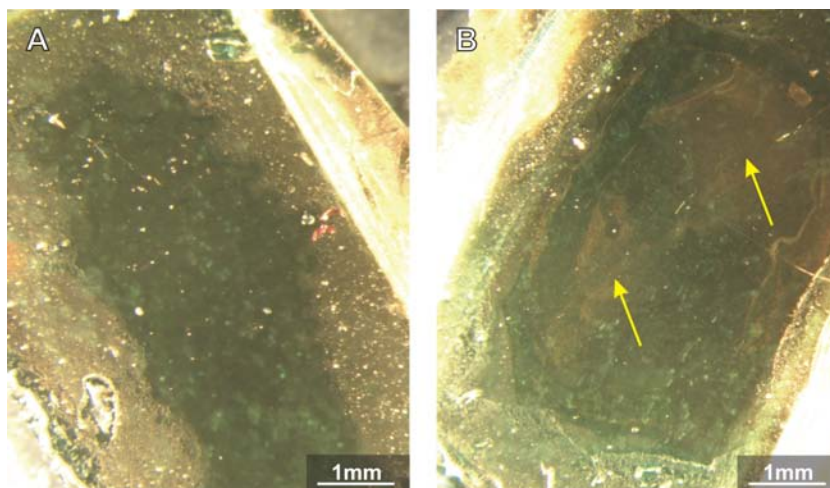


Abb. 5.37: Fotos zweier Proben mit immobilisierten Nanopartikeln ohne (A) und mit (B) Querlinker. Die untersuchten Bereiche befanden sich im mittleren dunklen Teil des Substrates. In (B) sind die Bereiche markiert, die eine erhöhte Partikelkonzentration zeigten.

Daher werden nur die Daten aus den Reflektions-Messungen diskutiert. Die Spektren dieser Messungen sind in Abbildung 5.38 dargestellt.

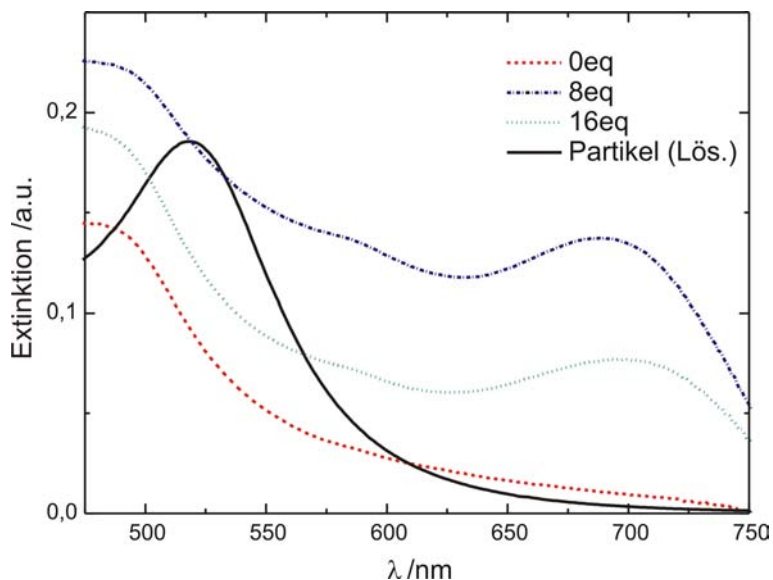


Abb. 5.38: UV/Vis-Spektren der DNA-immobilisierten Nanopartikel mit und ohne Querlinker. Die Extinktionsspektren wurden wie in Kapitel 4.10.2, Seite 59 beschrieben aus den Reflektionsspektren berechnet. Zum Vergleich ist die aus Extinktionskurve einer Lösung von Partikeln in Wasser abgebildet.

Die Extinktion der Proben mit QL zeigt sowohl im Vergleich zu Partikeln in Lösung als auch mit Variation des Querlinkeranteils deutliche Unterschiede.

In der Gegenüberstellung der Spektren von Einzelpartikeln in Lösung und von substratgebundenen Einzelpartikeln (Probe ohne Querlinker, siehe AFM-Messung in Abbildung 5.29) ist zu erkennen, dass die für Partikel in Lösungen charakteristische Extinktion bei 520 nm im Reflektionsspektrum der Feststoffprobe fehlt. Dafür tritt eine bei ≈ 500 nm liegende Extinktion auf.

Der Vergleich der Reflektionsspektren untereinander zeigt, dass die Extinktion der Proben mit Querlinker im gesamten Spektralbereich deutlich stärker ist, als die der Probe ohne Querlinker. Die Probe mit 8 eq Querlinker hat die insgesamt für alle Proben höchste Extinktion und liegt damit über der Extinktion des Substrats mit 16 eq. Weiterhin weisen nur die Proben mit Querlinker im längerwelligen Spektralbereich eine Zunahme der Extinktion in der Form zweier ausgeprägter Maxima bei 691 nm (8 eq) bzw. 700 nm (16 eq) auf. Zusätzlich ist in diesen Proben eine weniger deutliche Extinktion bei 580 nm zu erkennen.

5.4.2.1 Lage der Extinktionsbande im Kurzwelligen und Substrateinfluss

Die Extinktionsbande bei 520 nm einzelner Partikel in Lösung wird bei den Messungen von Partikeln auf Gold-Substraten nicht beobachtet. Stattdessen zeigt sich eine höherenergetische Extinktion, bei der es sich um die Interband-Absorptionen handeln könnte. NORDLANDER et al. zeigen ein Modell, in dem analog zur Bildung von Molekülorbitalen die Hybridisierung der Plasmafrequenzen eines Substrats und Partikels berechnet wurde. Die Verringerung der Abstände zwischen Partikel und Substrat führte für den Fall, dass es sich um das gleiche Material mit der gleichen Plasmafrequenz handelte, zu einer niederenergetischen Verschiebung der Plasmonenenergie. Zum analogen Resultat führen ebenfalls die Berechnungen von RUPPIN [56]. Allerdings beobachtete KALKBRENNER bei der Annäherung eines Goldpartikels an ein Glassubstrat eine Blauverschiebung, die auf die Bildung von Multipolen zurückgeführt wurde [196].

Dieses Verhalten ist aber wegen der unterschiedlichen optischen Eigenschaften von Glas- und Gold-Substrat auf die hier diskutierten Proben nicht übertragbar. Unter der gleichen Voraussetzung von NORDLANDER et al., d. h. Goldpartikel und -Substrat haben gleiche bzw.

ähnliche Plasmafrequenzen, ist eine Verschiebung der Plasmonenresonanz zu längeren Wellenlängen eher anzunehmen, und könnte der schwachen Bande bei 580 nm zugeordnet werden. Die schwache Extinktion wäre dabei vermutlich auf eine Dämpfung durch das Substrat zurückzuführen. Ebenfalls einen Beitrag zur Verschiebung der Plasmonenbande könnten die DNA-Ligandenhülle und Restfeuchte auf dem Substrat geleistet haben. Die genaue Form und Dicke der Ligandenhülle war aber ebenso wenig bestimmbar wie die effektiven Feuchte. Die Substrate wurden im Rahmen der Vorbereitungen für die einzelnen Messungen jeweils gleich behandelt, so dass für alle von einem konstanten Faktor ausgegangen werden kann. Die Proben sind somit untereinander vergleichbar. Auch hier wäre wie durch das Substrat eine Rotverschiebung der Plasmonenbande zu erwarten. Spektren DNA-funktionalisierter Gold-Nanopartikel zeigen allerdings, dass der Einfluss des Liganden mit nur wenigen Nanometern zu vernachlässigen ist [74,155].

Inwieweit die Resonanz bzw. Lage der Extinktionsbande durch Substrat, Liganden und Umgebungsbedingungen gedämpft und/oder verschoben ist, kann nicht beantwortet werden. Im Folgenden soll angenommen werden, dass die Extinktion im Bereich 520 - 580 nm einzelnen Partikeln zuzuordnen ist.

5.4.2.2 Lage der Extinktionsbande im Langwelligen

Der theoretische Hintergrund der Plasmonenresonanz wurde bereits in den Grundlagen (Kapitel 2.1.4, Seite 9) beschrieben. In diesem Kapitel sollen die vorliegenden Daten Ergebnissen aus der Literatur gegenübergestellt werden.

Um diese Beobachtungen in Zusammenhang mit der Literatur setzen zu können, muss zunächst geklärt werden, in welcher Form die Partikel in den Aggregaten vorlagen, d. h. ob sich die Partikel berührten (Koaleszenz) oder getrennt in einem gewissen Abstand lagen (Koagulation). Dieser Unterschied lässt sich mit Hilfe der Spektren aus der Literatur [29] nachvollziehen (siehe Abbildung 5.39).

Die koaleszierenden Partikel weisen im Gegensatz zu einer wässrigen Partikellösung neben einer Extinktion im kurzwelligen Bereich (bei etwa 530 nm) eine deutlich stärkere, breitbandige Extinktion im Längerwelligen auf. Eine Probe mit Partikeln, die sich nicht berührten, zeigt zusätzlich zur Extinktion im Kurzwelligen eine ausgeprägte Extinktion bei etwa

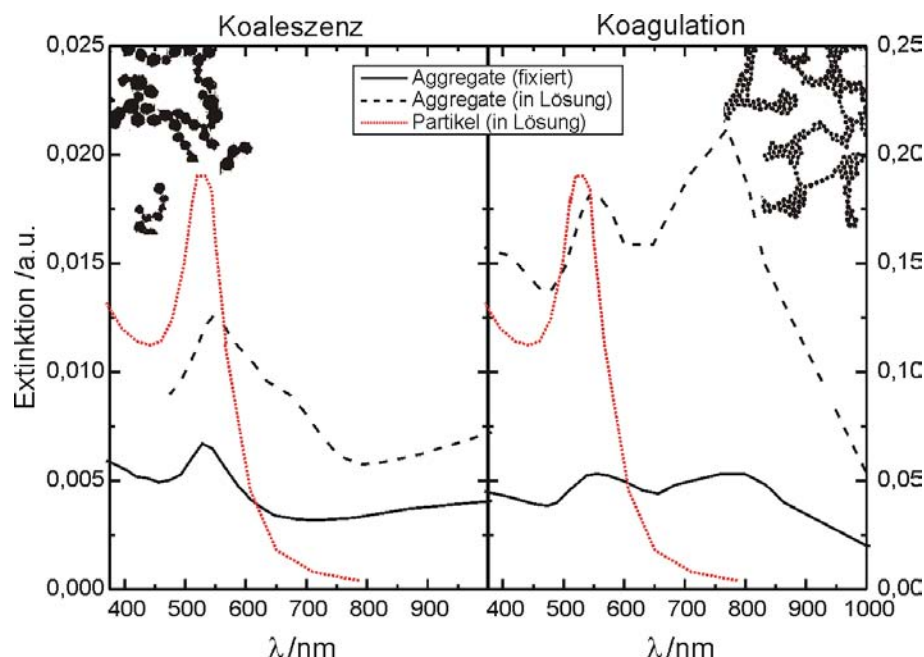


Abb. 5.39: Vergleich von UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikeln in wässriger Lösung und Gelatine [29]. Beispiele für koaleszierende (links) und koagulierende Partikel (rechts). Die Durchmesser der Partikel betragen 38 nm. Die Fixierung der Partikel bzw. Aggregate erfolgte durch Zugabe weiterer Gelatine zur Lösung und die Koaleszenz wurde durch Zugabe von K_2SO_4 erreicht. In den eingefügten TEM-Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass sich die Partikel links berühren und rechts separiert vorliegen. (Um die Spektren besser mit den vorliegenden experimentellen Daten dieser Arbeit vergleichen zu können, wurden sie digitalisiert und auf eine Wellenlängenskala transferiert.)

800 nm. Die räumliche Nähe der Partikel erzeugte also in allen Proben eine Extinktion im langwelligen Spektralbereich, jedoch nur bei getrennten Partikeln zeigte sich eine ausgeprägte Extinktionsbande. Die Lage der Bande war unabhängig davon, ob es sich um in einer Gelatinematrix fixierte oder Aggregate in Lösung handelte.

Verglichen mit diesen Spektren aus der Literatur deuten die in dieser Arbeit untersuchten Proben, aufgrund des Auftretens der Extinktionsbanden im Langwelligen, auf Aggregate aus Partikeln hin, die separiert vorlagen und sich nicht berührten. Dieses stimmt auch mit den Ergebnissen aus den rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen bzw. mit deren statistischer Auswertung überein.

Wenn sich die Partikel nicht berührten und in einem Abstand getrennt nebeneinander lagen, spielt der Abstand eine wesentliche Rolle. Erst wenn sie in räumliche Nähe gelangen, kommt es zur Kopplung; und je enger sie zusammenliegen, desto stärker wird die Extinktion in den langwelligen Spektralbereich verschoben [33]. Die Abstandsverteilungen in Abbildung 5.35 zeigen, dass der mittlere Abstand kleiner als der Partikeldurchmesser ist. Dies gilt für beide Proben. Da die Verteilungen etwa gleich sind, sind hier die unterschiedlichen Lagen der Extinktionsbanden nicht auf unterschiedliche Abstände zurückzuführen.

Die nächste Frage ist, inwieweit die Aggregatgröße mit der Lage der Extinktionsbande (im langwelligen Bereich) korreliert. Der Übergang bzw. das Wachstum von Partikeln des Systems aus Abbildung 5.39 zu Aggregaten ist in Abbildung 5.40 dargestellt.

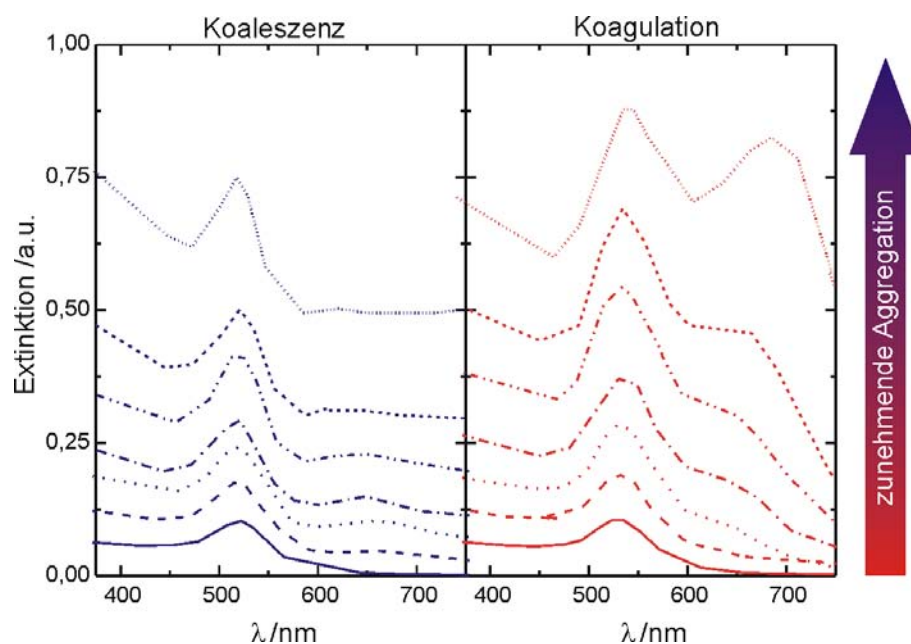


Abb. 5.40: Vergleich von UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Aggregaten verschiedener Größen in wässriger Lösung für den Fall der Koaleszenz (links) und Koagulation (rechts) [29].

Die Spektren für den Fall der Koaleszenz zeigen zwar im Anfangsstadium des Aggregatwachstums eine nicht stark ausgeprägte Extinktion, die aber im weiteren Verlauf in eine breitbandige Extinktion, ähnlich zu Extinktionen in metallischen Filmen [29], übergeht. Die Spektren weisen mit zunehmender Aggregatgröße im Fall der Koagulation die Entstehung

und später eine Verschiebung der Extinktionsbande im längerwelligen Bereich auf. In den hier vorliegenden Proben konnte das Aggregatwachstum nicht beobachtet bzw. vermessen werden. Da aber aus der statistischen Auswertung bekannt ist, dass die Proben mit unterschiedlichen Querlinkeranteilen verschiedene Aggregatgrößen aufweisen, können diese den Spektren aus Abbildung 5.40 gegenübergestellt werden (siehe Abbildung 5.41).

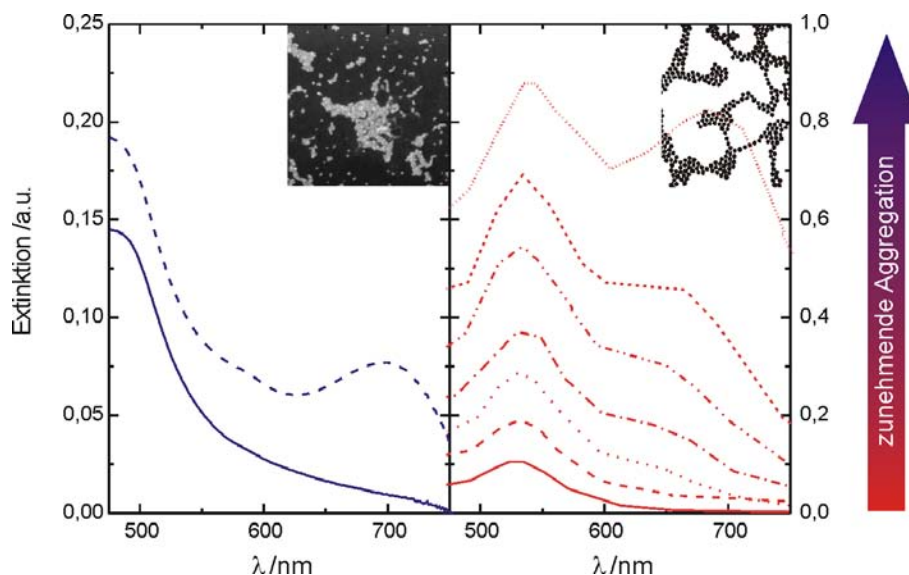


Abb. 5.41: Vergleich von UV/Vis-Spektren aus Abbildung 5.38 (0 eq und 16 eq) mit Spektren von Gold-Nanopartikel-Aggregaten verschiedener Größen in wässriger Lösung (rechts, aus Abbildung 5.40) [29]. Links wurde zusätzlich eine AFM-Aufnahme der Probe mit 16 eq QL eingefügt.

Die Daten von KREIBIG und VOLLMER [29] zeigen deutlich die Unterschiede der Extinktionseigenschaften von Partikelaggregaten gegenüber einzelnen Partikeln, beziehen sich aber auf dreidimensionale Aggregate. Spektren zweidimensionaler Anordnungen zeigen allerdings vergleichbare Resultate [54,197,198,199]. Die Untersuchungen von GRABAR et al. zeigen für 13 nm Gold Partikel auf silanisierten Quarzsubstraten zwei überlappende Extinktionsbanden bei 536 nm bzw. 648 nm [197], während SCHMITT et al. für 14 nm Gold Partikel auf einem Glassubstrat mit Polyethylenimin zwei Plasmonenpeaks bei 518 nm bzw. 610 nm beobachteten [54]. Die experimentellen und berechneten Daten von HAYNES et al. weisen für Goldzylinder mit 200 nm Durchmesser auf Glassubstraten und 30 - 300 nm Abstand Extinktionen im Bereich von 700 - 800 nm auf [199]. Dieses zeigt zudem, dass auch für Abstände, die größer als die Partikeldurchmesser sind, eine Extinktion im Langwelligen zu beobachten

ist. Diese Banden im langwelligen Spektralbereich aller Untersuchungen wurden einer di- und/oder multipolaren Kopplung der Partikel zugeordnet.

Die in den Arbeiten von GRABAR et al. sowie SCHMITT et al. verwendeten Partikelgrößen sind vergleichbar mit denen in dieser Arbeit. Die in der Literatur gezeigten Banden sind aber weniger niederenergetisch verschoben. Die verwendeten Glas- bzw. Quarzsubstrate waren im Gegensatz zu den hier untersuchten Goldsubstraten nichtleitend, d. h. dass eine mögliche Kopplung mit dem Substrat, wie sie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, nicht vergleichbar ist. FÉLIDJ et al. zeigte für 110 nm Goldzylinder auf einem 20 nm dicken Goldfilm eine Bande im langwelligen Spektralbereich, die auf eine substratinduzierte Kopplung durch Oberflächenplasmonen des Substrats zurückgeführt wurde [198].

Ein hinsichtlich Partikelgröße, -abstand und Substrat vollständig vergleichbares Experiment bzw. eine theoretische Beschreibung konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Die diskutierten Arbeiten [29,33,54,197,198,199] zeigen aber qualitativ, dass mit der Bildung von Partikelaggregaten eine Extinktion im langwelligen Bereich verbunden ist. Diese ist auch für Aggregate zu finden, in denen die Partikelabstände größer als deren Durchmesser sind [199]. Der Abstand und die Anzahl der Partikel in den Aggregaten beeinflusst dabei die Lage der Bande insofern, dass kleinere Abstände bzw. größere Aggregate eine niederenergetische Verschiebung der Bande im Langwelligen verursacht. Ein metallisches Substrat führt zu einer erhöhten Kopplung, welche die durch den Abstand hervorgerufene Verschiebung weiter verstärkt [198].

Die in dieser Arbeit beobachteten Banden im Langwelligen können demnach Partikeln in Aggregaten zugeordnet und mit unterschiedlichen (maximalen) Aggregatgrößen korreliert werden. Für die im mittleren Bereich bei 580 nm in den Proben mit 8 eq und 16 eq auftretende leichte Extinktion konnte in der diskutierten Literatur keine ausreichende Erklärung gefunden werden. Zwar zeigten FÉLIDJ et al. eine solche dritte Bande für den Fall von elongierten Partikeln [198], sie entstand aber auch durch die Anregung entlang der Längs- und Querachse der Stäbchen. Eine nichtsphärische Partikelform kann hier aber durch die AFM-Messungen ausgeschlossen werden.

Um die maximalen Aggregatgrößen und Extinktionswellenlängen besser vergleichen zu können, wurden sie für die einzelnen Proben in Abbildung 5.42 aufgetragen.

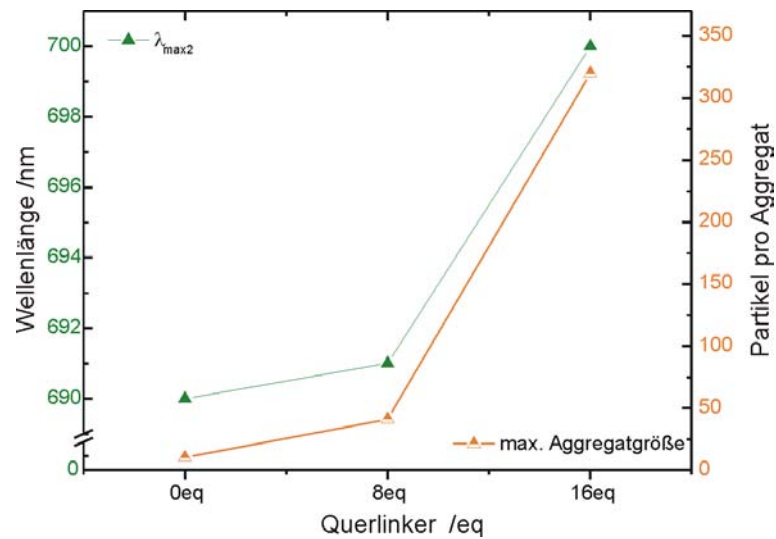


Abb. 5.42: Vergleich der Extinktionswellenlänge λ_{max2} im langwelligen Spektralbereich mit der Aggregatgröße für die Proben mit unterschiedlichem Querlinkeranteil. (Für eine bessere Übersicht wurden Linien zwischen den Messpunkten eingefügt.)

Für die Auftragung der Lage der Extinktionsbande in Abbildung 5.42 wurden die Wellenlängen der Maxima aus den Extinktionskurven für alle Substrate ermittelt. Die Probe ohne Querlinker zeigt zwar kein ausgeprägtes Maximum im Langwelligen, dennoch absorbiert diese Probe im Vergleich zu Partikeln in Lösung in diesem Bereich. Die Extinktion der Partikel in Lösung konvergiert im Gegensatz zur linearen Abnahme der Probe mit 0 eq QL zwischen 650 nm und 750 nm deutlich gegen null. Eine Extinktion in diesem Bereich kann nach der diskutierten Literatur Partikeln in Aggregaten zugeordnet werden. Ein geringer Anteil an Aggregaten in der Probe mit 0 eq QL konnte in der statistischen Auswertung gezeigt werden. Um diese Partikel bzw. Aggregate zu berücksichtigen, wurde für diese Probe die Extinktion in der Mitte dieses Bereiches bei 690 nm für die folgenden Auswertungen verwendet. Die Punkte der maximalen Aggregatgröße und Extinktionswellenlänge verlaufen nahezu parallel, was den direkten Zusammenhang, der bereits in Abbildung 5.41 erkennbar gewesen ist, verdeutlicht.

5.4.2.3 Extinktion und Partikeldichte

Für den Vergleich der Partikeldichte mit der Extinktion wurden die Extinktionswerte für die Maxima im kurz- und langwelligen Bereich in Abbildung 5.43 aufgetragen. Die Partikeldichte steigt zunächst mit der Querlinkerkonzentration an und zeigt parallel zu den Extinktionen einen maximalen Wert für die Probe mit 8 eq Querlinker.

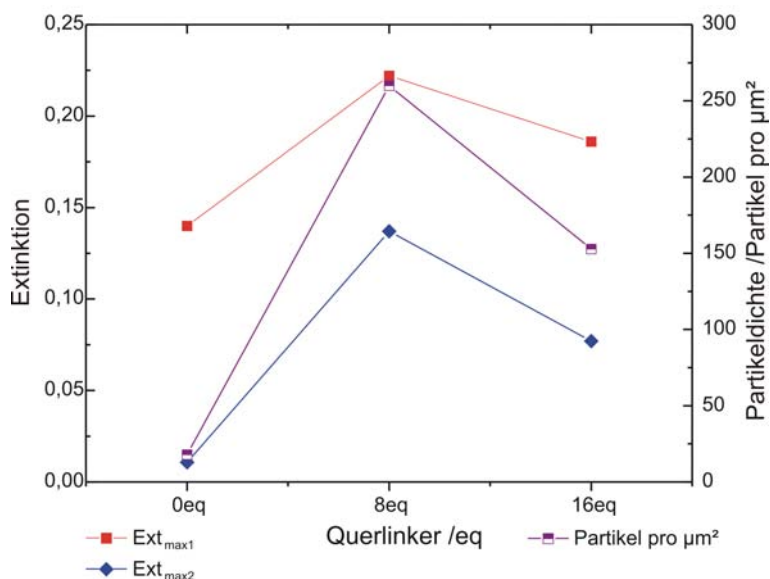


Abb. 5.43: Vergleich der Extinktion der Banden im kurzwelligen (Ext_{max_1}) und langwelligen (Ext_{max_2}) Spektralbereich (linke Skala) mit der Partikeldichte für die Proben mit unterschiedlichen Querlinkeranteilen (rechte Skala).

Die Zunahme der Extinktion bei Messungen in Lösung steigt gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz (Gleichung 5.1) mit der Stoffkonzentration.

$$Ext_{3D} = \epsilon \cdot c \cdot l_K \quad (5.1)$$

Ext_{3D} : Extinktion in Lösung
 ϵ : Extinktionskoeffizient
 c : Konzentration
 l_K : Schichtdicke bzw. Küvettenlänge

Wird die Konzentration mit der Schichtdicke multipliziert, so ergibt eine Stoffmenge pro Fläche, die der Partikeldichte entspricht. Für den zweidimensionalen Fall kann somit das Produkt $c \cdot l_K$ durch die Partikeldichte p ersetzt werden.

$$Ext_{2D} = \epsilon_{2D} \cdot p \quad (5.2)$$

Ext_{2D} : Extinktion von Partikelschichten
 ϵ_{2D} : Extinktionskoeffizient
 p : Partikeldichte

Aus Gleichung 5.2 geht hervor, dass die Extinktion proportional zur Partikeldichte ist. Dieses lässt sich qualitativ in Abbildung 5.43 nachvollziehen, wonach die Partikeldichte mit der experimentell bestimmten Extinktion korreliert. Die Berechnung der Extinktionskoeffizienten für die Extinktionen Ext_{max_1} im kurzwelligeren Bereich liefert einen Mittelwert von $\bar{\epsilon}_{2D(max_1)} = 2.0 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 5.3).

Tab. 5.3: Berechnete Extinktionskoeffizienten für die jeweiligen Querlinkeranteile und berechneter Mittelwert $\bar{\epsilon}$. (Der Wert für $\bar{\epsilon}$ in Klammern berücksichtigt nur die Proben mit mit 8 und 16 eq QL. Erläuterungen siehe Text)

QL	Partikeldichte $p / \text{Partikel} \cdot \mu\text{m}^{-2}$	Ext_{max_1}	$\epsilon_{2D(max_1)}$ $/ \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
0 eq	18.0	0.14	$4.7 \cdot 10^{10}$
8 eq	256.0	0.22	$5.1 \cdot 10^9$
16 eq	152.8	0.19	$7.3 \cdot 10^9$
$\bar{\epsilon}$			$2.0 \cdot 10^{10}$ ($6.2 \cdot 10^9$)

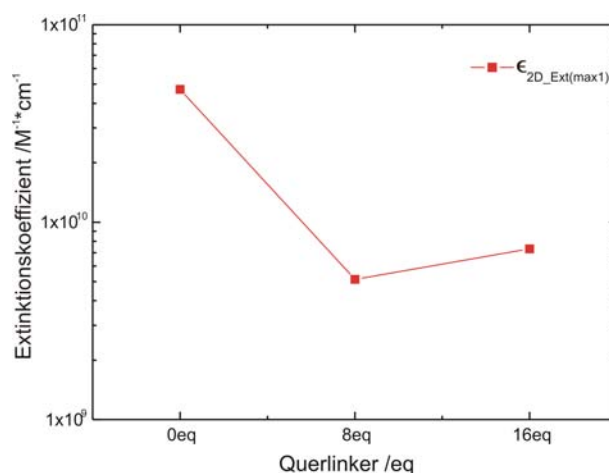


Abb. 5.44: Auftragung der Extinktionskoeffizienten für verschiedene Proben, berechnet aus den Partikeldichten und Extinktionen bei zwei Wellenlängen.

Auffällig ist in Abbildung 5.44 der Wert für $\epsilon_{2D(max_1)}$ der Probe mit 0 eq QL. Im Hinblick auf die Ergebnisse der zweiten untersuchten Probenreihe, die im folgenden Kapitel diskutiert

werden, scheint dieser Wert ein Ausreißer zu sein. Der in Tabelle 5.3 aufgeführte Mittelwert $\bar{\epsilon}_{2D(max_1)} = 6.2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ berücksichtigt daher nur die Proben mit 8 und 16 eq. Verglichen mit den Extinktionskoeffizienten der Partikel in Lösung (siehe Tabelle 4.1, Seite 53) liegt dieser Wert etwa um den Faktor 6 höher, d. h. dass die Partikel auf den Substraten wesentlich stärker absorbieren als in Lösung. Inwieweit dieser Effekt auf das Substratmaterial zurückgeht, müsste durch weitere Messungen mit unterschiedlichen Substraten überprüft werden.

5.4.2.4 Extinktion und Aggregatgröße

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Zusammenhang zwischen Partikeldichte und Extinktion aufgezeigt. Dabei wurde zunächst nur von einer gemittelten Partikeldichte ausgegangen, die alle Partikel einschloss, unabhängig davon, ob sie einzeln oder in Aggregaten vorlagen. Wenn sich nach Kapitel 2.1.4 (Seite 9) die Extinktion im kurzwelligen Bereich einzelnen Partikel zuordnen ließe, sollte auch die Partikeldichte einzelnen liegender Partikel mit dieser korrelieren. Analog sollte dieses auch für die Partikeldichte aus Partikeln in Aggregaten und die Extinktion im langwelligen Bereich gelten.

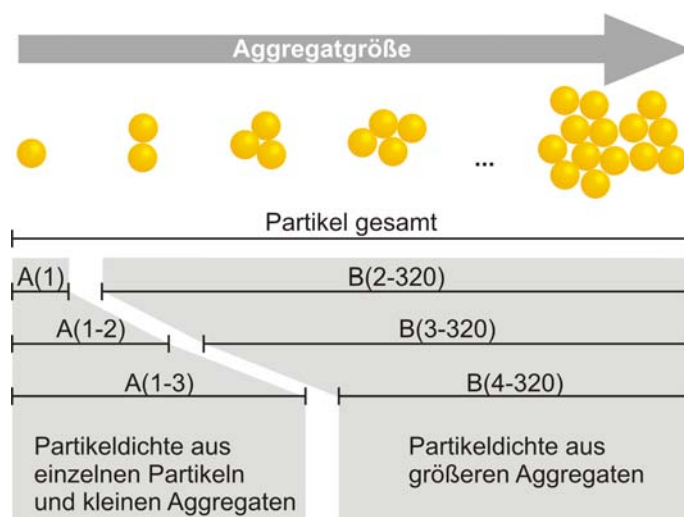


Abb. 5.45: Schema zur Aufteilung der Partikeldichte. Die gesamte Partikeldichte wird aufgeteilt in verschiedene Bereiche: In Bereich A werden einzelne Partikel und kleine Aggregate, in Bereich B größere Aggregate zusammengefasst. Die Zahlen in den Klammern geben die berücksichtigten Aggregatgrößen wieder.

Um diesen Zusammenhang weiter zu untersuchen, wurde die Partikeldichte in verschiedene Bereiche aufgeteilt und mit den jeweiligen Extinktionen im kurz- und langwelligen Bereich verglichen. In Abbildung 5.45 sind exemplarisch drei Beispiele zur Aufteilung (Bereich A für einzelne Partikel und kleine Aggregate und B für kleine und große Aggregate) aufgeführt.

Da keine weiteren Anhaltspunkte bestanden, wie eine solche Partitionierung, d. h., eine Aufteilung der Partikel und -aggregate in Gruppen vorgenommen werden konnte, wurden versuchsweise verschiedene Partitionierungen der jeweiligen Extinktion gegenübergestellt. Für die Zuordnung zum kurzwelligen Bereich wurden die Partikeldichten aus einzelnen Partikeln und aus kleinen Aggregaten mit bis zu 5 Partikeln pro Aggregat berechnet. Daraus ergaben sich die in Abbildung 5.46 der Extinktion gegenübergestellten Partikeldichten A(1), A(1-2), A(1-3), A(1-4) und A(1-5); dabei bedeutet 1, dass die Partikeldichte ausschließlich aus einzelnen Partikeln berechnet wurde. In A(1-2) wurden sowohl einzelne Partikel, als auch Partikelpaare berücksichtigt. Für A(1-3), A(1-4) und A(1-5) wurde analog verfahren.

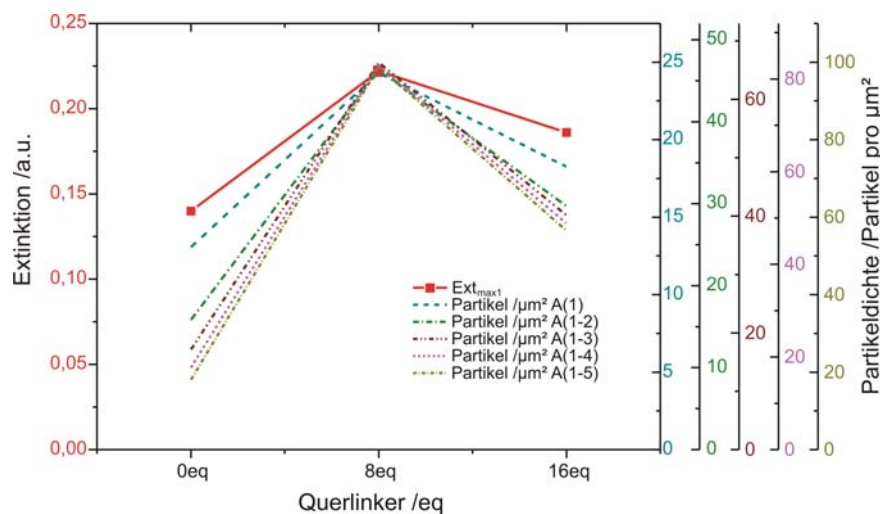


Abb. 5.46: Vergleich der Extinktionen im kurzwelligen Spektralbereich (linke Skala) mit partitionierter Partikeldichte (rechte Skalen, v.l.n.r.: A(1), A(1-2), A(1-3), A(1-4), A(1-5), Erläuterungen siehe Text. Zur besseren Orientierung wurden Verbindungslinien zwischen den Proben eingefügt.).

Aufgrund der unterschiedlichen Partikeldichten für die gewählten Bereiche wurden diese jeweils mit einer eigenen Skala versehen, wobei das Minimum der Skalierung durchgehend auf Null gesetzt wurde, da ohne Partikel keine Extinktion hervorrufen werden konnte. Das Maxi-

mum wurde auf die maximale Extinktion der Probe mit 8 eq Querlinker normiert. Wenn die Extinktion nach Gleichung 5.2 über den Extinktionkoeffizienten proportional zur Partikeldichte ist, sollten die Graphen beider Größen nach der Normierung möglichst deckungsgleich verlaufen. Diese Bedingung ist dann am Besten erfüllt, wenn nur einzelne Partikel berücksichtigt werden ($A(1)$). Je mehr Partikel aus Aggregaten in die Partikeldichte aufgenommen werden, desto größer wird die Abweichung.

In gleicher Weise wurde dann für die Bewertung der Extinktionen im Langwelligen vorgefahren. Dazu wurden die Aufteilungen B(2-320), B(6-320), B(2-5), B(2-10) und B(10-320) vorgenommen, die in Abbildung 5.47 der Extinktion im Langwelligen gegenübergestellt sind. Die Bereiche B(2-320) und B(6-320) sollten an A(1) und A(1-5) anschließen, um alle Partikel der jeweiligen Probe zu berücksichtigen. B(2-5), B(2-10) und B(10-320) dienten zusätzlich zur Untersuchung, ob die Extinktion im Langwelligen im Wesentlichen eher durch Partikel in kleinen oder größeren Aggregaten bestimmt wurde.

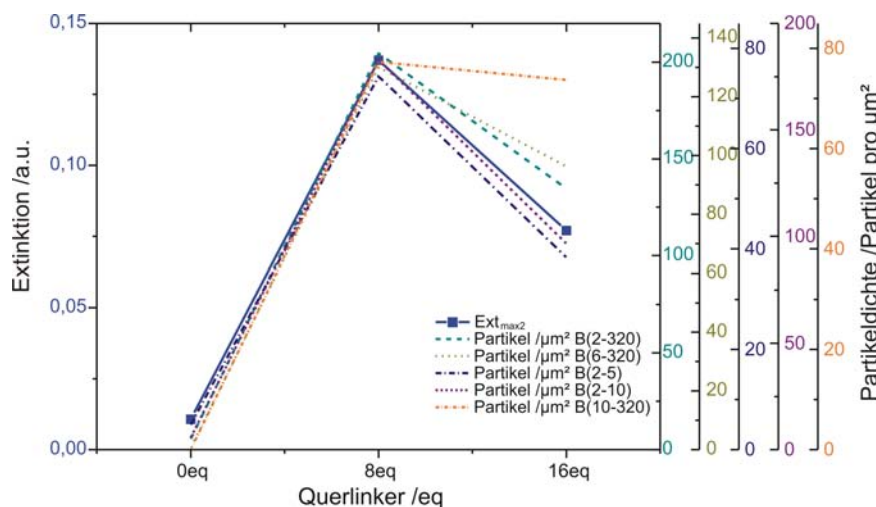


Abb. 5.47: Vergleich der Extinktionen im langwelligen Spektralbereich (linke Skala) mit partitionierter Partikeldichte (rechte Skalen, v. l. n. r.: B(2-320), B(6-320), B(2-5), B(2-10), B(10-320), Erläuterungen siehe Text).

Nach der Normierung der Partikeldichte auf die Extinktion der Probe mit 8 eq QL stimmt die Extinktion für die Probe mit 0 eq QL mit der Partikeldichte überein. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass diese Probe nahezu keine Aggregate und ebenfalls keine Extinktion im

langwelligen Bereich aufweist. Die beste Übereinstimmung der Graphen zeigt sich für die Bereiche B(2-5) und B(2-10), was darauf hindeutet, dass die Extinktion durch Partikel in kleinen Aggregaten hervorgerufen wurde. Die beiden Graphen der Bereiche mit B(6-320) und B(10-320), die die größeren Aggregate berücksichtigen, liegen oberhalb der Extinktion und zeigen die schlechteste Übereinstimmung. Der Wert des Bereichs B(2-320), der alle Partikel, die in Aggregaten vorlagen, einschließt, liegt erwartungsgemäß zwischen diesen beiden Extremen. Das bedeutet, dass die zunächst getroffene Annahme, dass alle Partikel in die Extinktion eingehen, zumindest für die betrachtete Wellenlänge im längerwelligen Bereich nicht zutreffend ist. Die größeren Aggregate besitzen offenbar keinen oder nur geringen Einfluss auf die Extinktion in diesem Bereich.

Die besten Übereinstimmungen für die Bereiche A und B sind in Abbildung 5.48 aufgetragen.

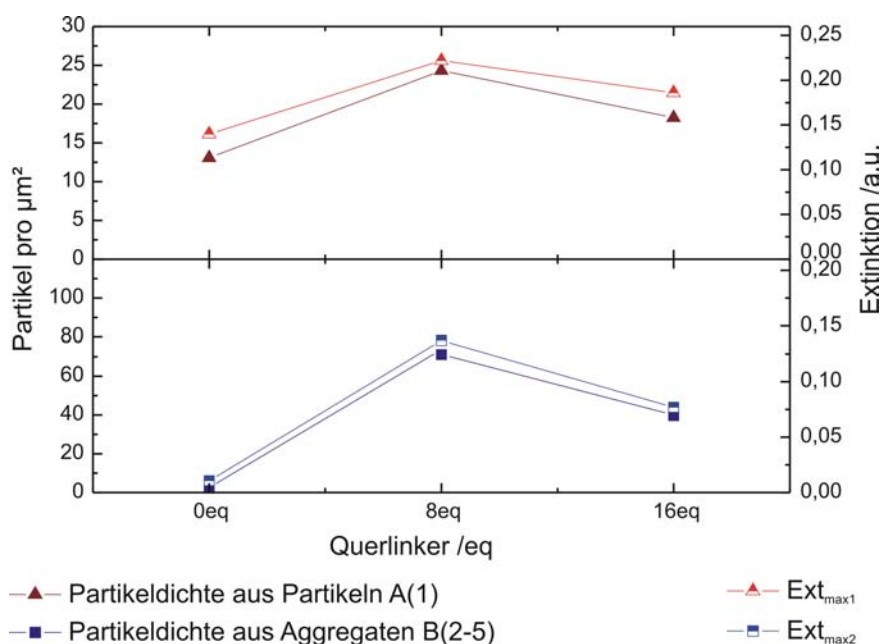


Abb. 5.48: Vergleich der Extinktionen im kurz- und langwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte.

Aus der Aufteilung in zwei Bereiche A und B wird deutlich, inwieweit die Partikelanzahl bzw. -dichte die Extinktion beeinflusst. Offensichtlich hatten bereits Aggregate aus zwei Partikeln einen stärkeren Effekt auf die Extinktion im Langwelligen als im Kurzwelligen. Die Extinktion im Kurzwelligen scheint im Wesentlichen durch einzelne Partikel dominiert zu werden, während im Langwelligen überwiegend kleinere Aggregate dominieren.

5.4.2.5 Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie im Dunkelfeld

Im Gegensatz zu den Messungen im Hellfeld erscheinen im Dunkelfeld nur die Kanten der Objekte. Die kleinste detektierbare Objektgröße ist abhängig vom apparativen Aufbau und liegt bei etwa 20 nm [52,200]. Damit hätte man bei den hier vorliegenden Substraten nur Aggregate sehen und spektroskopieren können. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 5.49 dargestellt.

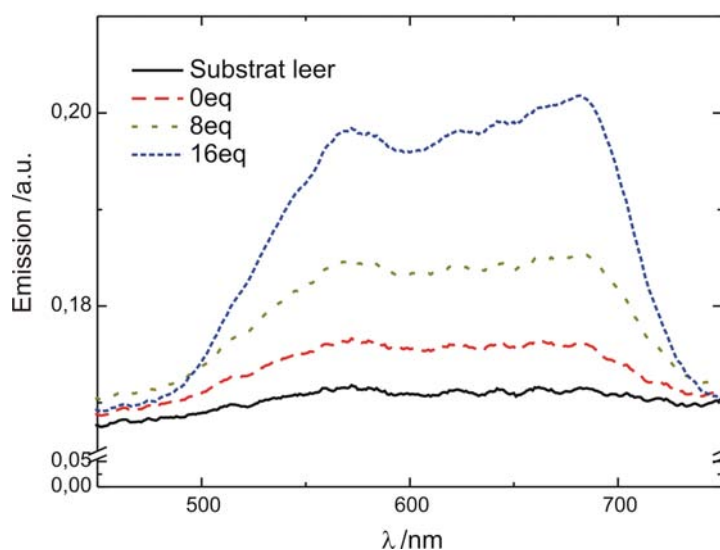


Abb. 5.49: UV/Vis-Spektren im Dunkelfeld.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied zu den Hellfeld-Spektren ist, dass es sich um Emissionsspektren handelt. Während die Extinktionsspektren auf das Substrat und die Lampe referenziert worden waren, sind hier die nichtkorrigierten Spektren zu sehen. Diese zeigen für alle Proben und ein leeres Substrat einen durchgehenden Emissionsuntergrund, der auf die Streueffekte des Substrates zurückzuführen ist. Die Intensitäts-Reihenfolge der Spektren zeigt, dass die Probe mit größeren Aggregaten (16 eq QL) die höchste Emission aufweist. Ohne Querlinker und mit nur wenigen kleinen Aggregaten unterscheidet sich die Emission kaum von der eines leeren Substrats.

Vorausgesetzt, dass einzelne Partikel bzw. kleinere Aggregate das Licht nicht streuten bzw. unterhalb der Detektionsgrenze lagen, und somit nicht in den Spektren erfasst wurden,

kann hier ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Anzahl größerer Aggregate und der Emissionsintensität nachvollzogen werden.

5.4.2.6 Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie im Dunkelfeld mit Polarisationsfilter

Die bisher diskutierten Ergebnisse basierten auf Messungen mit unpolarisiertem Licht. Durch Messungen mit polarisiertem Licht lassen sich Vorzugsorientierungen in den Partikelaggregaten erkennen [54].

Die Implementierung eines Polarisationsfilters in den Strahlengang der Beleuchtung im Dunkelfeld war mit dem verwendeten Gerät nicht möglich. Es konnte dem UV/Vis-Detektor aber ein Filter vorgeschaltet werden.

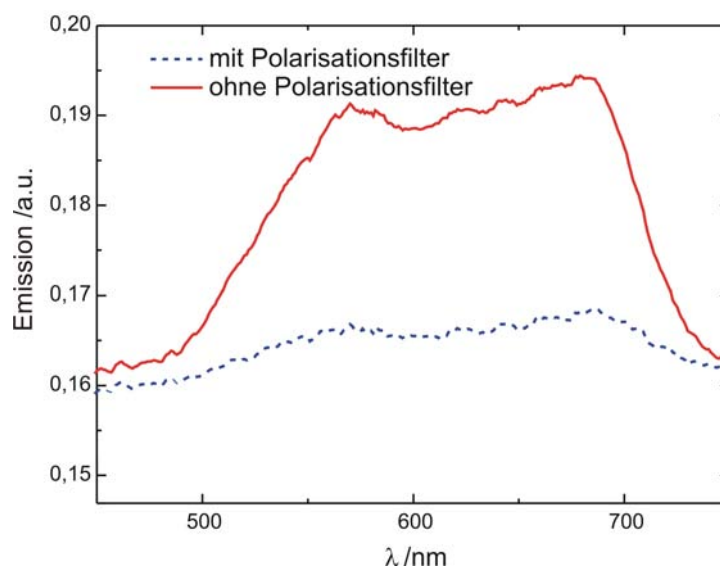


Abb. 5.50: UV/Vis-Spektren der Probe mit 16 eq QL im Dunkelfeld mit und ohne Polarisationsfilter.

In allen Fällen zeigen die Spektren ohne Polarisationsfilter eine geringere Emission. Darüber hinaus kann keine Winkelabhängigkeit beobachtet werden, d. h. die Orientierung und Zusammensetzung der Aggregate weist keine Vorzugsrichtung auf. Dieses stimmt mit den AFM-Daten überein.

5.4.3 Zweite Probenreihe

5.4.3.1 Rasterkraftmikroskopie

Zum Vergleich wurde eine zweite Probenreihe II untersucht, die vom Kooperationspartner zum Ende der vorliegenden Arbeit zur Verfügung gestellt worden ist. Diese Gegenüberstellung mit der Probenreihe I sollte zeigen, ob sich der qualitative Zusammenhang zwischen strukturellen Merkmalen und optischen Eigenschaften nachvollziehen lässt.

In den AFM-Untersuchungen (siehe Abbildung 5.52) von Probenreihe II ist zunächst zu sehen, dass die Belegung der Oberfläche mit zunehmendem Querlinkeranteil abnimmt (Tabelle 5.4).

Tab. 5.4: Partikeldichten und maximale Aggregatgrößen für die zweite Probenreihe. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.51 grafisch dargestellt.

QL	Partikeldichte p /Partikel pro μm^2	maximale Aggregatgrößen
0 eq	220.9	60
4 eq	123.3	10
8 eq	46.8	116
16 eq	37.0	8

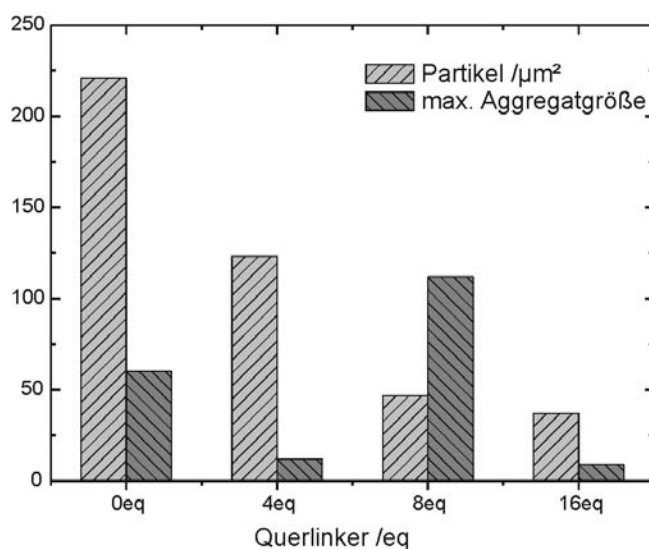


Abb. 5.51: Partikeldichte und maximale Aggregatgröße für verschiedene Querlinkerkonzentrationen.

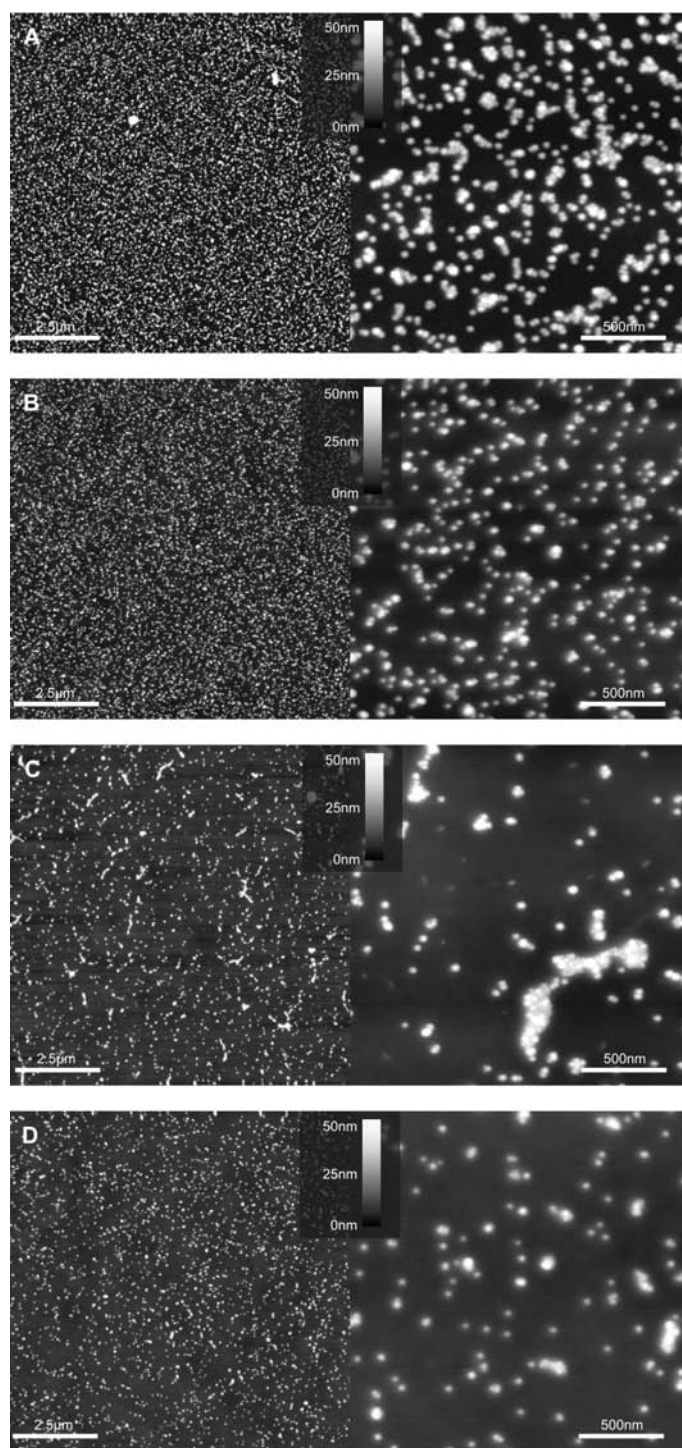


Abb. 5.52: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Substrate aus der zweiten Probenreihe. Das rechte Bild zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem jeweiligen linken Bild. (A) 0 eq, (B) 4 eq, (C) 8 eq, (D) 16 eq Querlinker (alle bei 16 eq Immobilisierungslinker).

Durch die hohe Anzahl von Partikeln in der Probe mit 0 eq QL kam es offenbar zur unspezifischen Zusammenlagerung von Partikeln. Tabelle 5.4 bzw. Abbildung 5.51 zeigen außerdem, dass die maximale Aggregatgröße keine Korrelation mit dem Querlinkeranteil aufweist.

Diese Proben ermöglichten aber dennoch eine spektrale Auswertung, insbesondere die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Partikeldichte und Extinktion und eine Überprüfung der für Probenreihe I diskutierten Zusammenhänge.

5.4.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die Proben wurden analog zur bereits diskutierten Probenreihe I UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Die Spektren sind in Abbildung 5.53 dargestellt. Zusätzlich wurde hier die Messung eines nur mit der Fängersequenz 4 funktionalisierten Substrats eingefügt. Da die DNA in diesem Wellenlängenbereich nicht absorbiert, waren nur Einflüsse durch das Goldsubstrat zu erwarten.

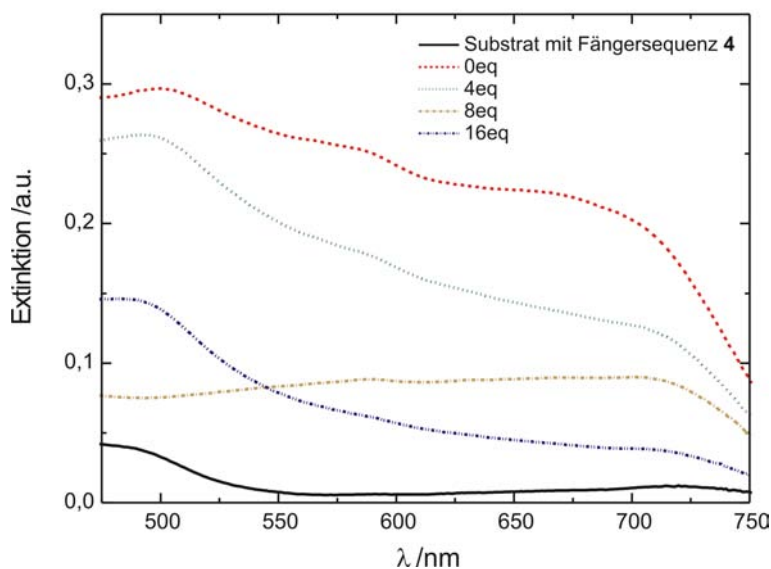


Abb. 5.53: UV/Vis-Spektren der Proben aus der zweiten Probenreihe.

Die Spektren zeigen analog zur ersten Probenreihe eine Extinktion im kurzwelligen Bereich bei etwa 500 nm und im langwelligen Bereich um 700 nm. Wegen seiner Form fällt das Spektrum der Probe mit 8 eq QL auf. Diese Probe weist nach Tabelle 5.4 die größten Aggregate

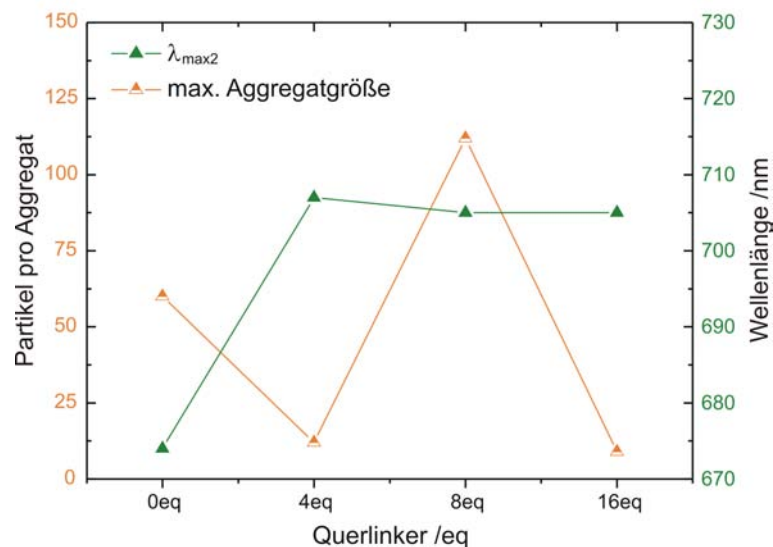


Abb. 5.54: Vergleich der maximale Aggregatgröße und Extinktionswellenlänge im langwelligen Spektralbereich für verschiedene Querlinkerkonzentrationen.

bei einer sehr geringen Partikeldichte auf, d. h. dass der Anteil einzelner Partikel in Relation zu denen in Aggregaten klein ist. Das ist offenbar die Ursache für die im kurzwelligen Bereich weniger stark ausgeprägte Extinktion.

Des weiteren zeigen die Untersuchungen, dass die Lage des Extinktionsmaximums im Langwelligen nicht eindeutig bestimmbar ist. Die ermittelten Wellenlängen der Maxima korrelieren nicht mit der Aggregatgröße (siehe Abbildung 5.54).

5.4.3.3 Extinktion und Aggregatgröße

Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen war die Korrelation der Partikeldichte mit der Extinktion. Die Partikeldichte wurde hierfür wieder in zwei Bereiche A und B aufgeteilt und den jeweiligen Extinktionen im kurz- und langwelligen Spektralbereich gegenübergestellt (siehe Abbildung 5.55 und 5.56).

In Abbildung 5.55 sind die verschiedenen Bereiche (A(1), A(1-2), A(1-3), A(1-4) und A(1-5)) der Extinktion im kurzwelligen Spektralbereich gegenübergestellt. Wie schon in Probenreihe I folgt die Partikeldichte aus einzelnen Partikeln dem charakteristischen Verlauf der Extinktion.

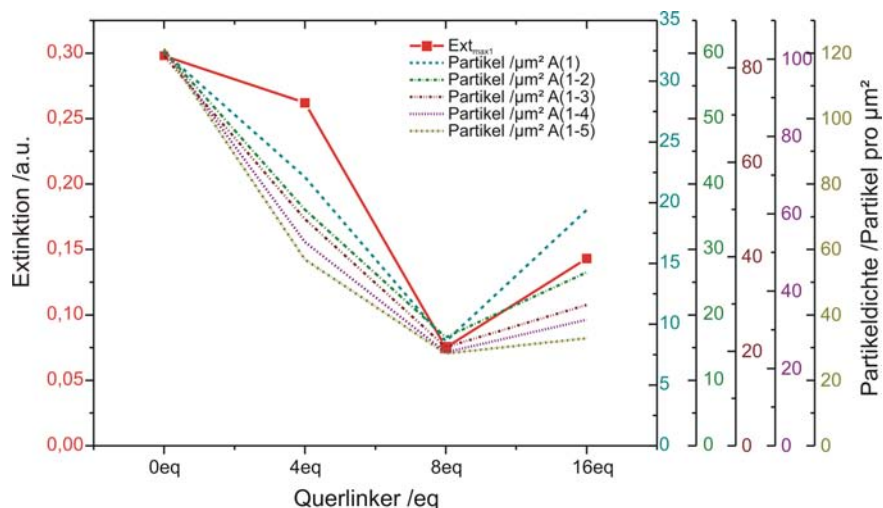


Abb. 5.55: Partikeldichte im Vergleich mit der Extinktion im kurzwelligen Spektralbereich (rechte Skalen, v.l.n.r.: A(1), A(1-2), A(1-3), A(1-4), A(1-5), Erläuterungen siehe Text).

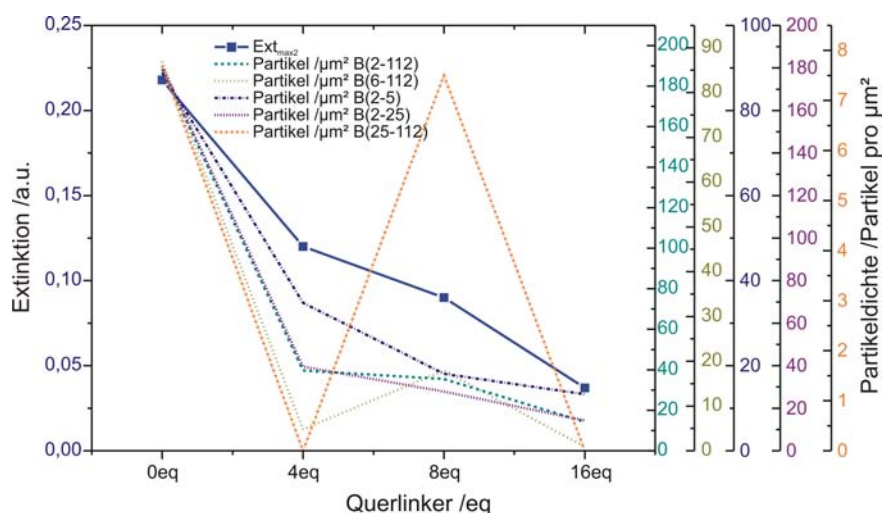


Abb. 5.56: Partikeldichte im Vergleich mit der Extinktion im langwelligen Spektralbereich (rechte Skalen, v.l.n.r.: B(2-112), B(6-112), B(2-5), B(2-25), B(25-112), Erläuterungen siehe Text).

Analog wurden in Abbildung 5.56 die Bereiche B(2-112), B(6-112), B(2-5), B(2-25) und B(25-112), d. h. Partikel aus Aggregaten, der Extinktion im Langwelligen gegenübergestellt. Die Bereiche wurden hier so ausgewählt, dass zum einen Partikel aus kleineren (B(2-5) und B(2-25)) und zum anderen aus größeren (B(6-112) und B(25-112)) Aggregaten zusammengefasst wurden.

Die Partikeldichten aus B(2-5) und B(2-25) folgen dem charakteristischen Verlauf der Extinktion, während die Partikeldichten aus B(6-112) und B(25-112) deutlich davon abweichen. Im Vergleich der beiden gewählten Bereiche aus einerseits kleinen und andererseits größeren Aggregaten fällt wie in Probenreihe I die bessere Übereinstimmung kleinerer Aggregate mit der Extinktion auf.

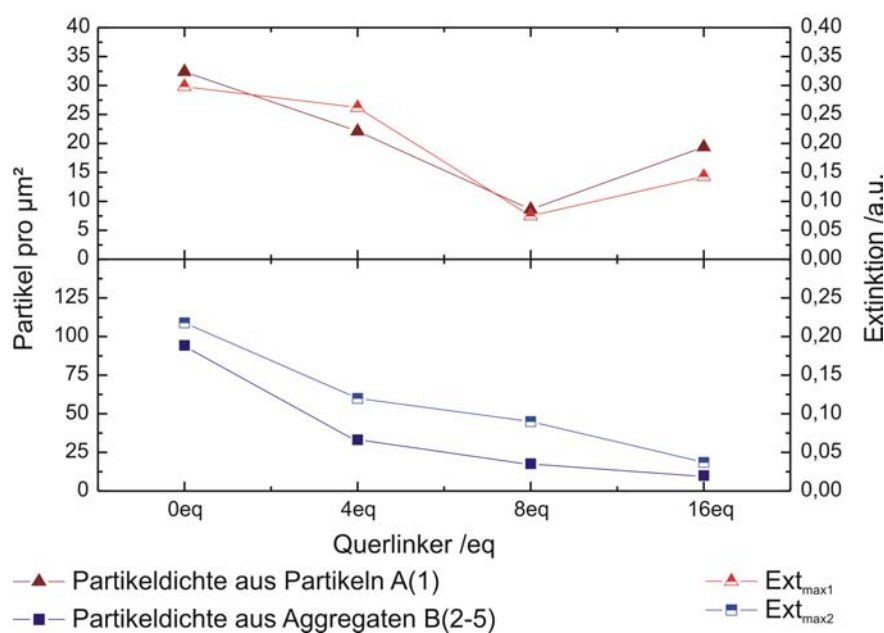


Abb. 5.57: Vergleich der Extinktionen im kurz- und langwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte.

Trotz unterschiedlicher Partikeldichten bzw. maximaler Aggregatgrößen beider Probenreihen können drei wesentliche Aussagen beim Vergleich der partitionierten Partikeldichten mit der Extinktion abgeleitet werden:

- Es lässt sich ein Zusammenhang der Extinktionen im kurz- und langwelligen Bereich mit einer Aufteilung der Partikeldichte aufzeigen.
- Die Extinktion im kurzwelligen wird dabei im Wesentlichen durch einzelne Partikel bestimmt, während im Langwelligen der Einfluss der Aggregate dominiert.
- Kleinere Aggregate scheinen bei der betrachteten Wellenlänge einen höheren Beitrag zur Extinktion als größere Aggregate aufzuweisen.

Um diese Auswertung weiter zu verfeinern, müssten mehrere Extinktionen bei unterschiedlichen Wellenlängen kleineren und größeren Aggregaten gegenübergestellt werden. Damit würde zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Extinktionsmaxima kleinerer Aggregate bei kürzeren Wellenlängen liegen als die der größeren Aggregate. Dieses ist aber nicht möglich, da hierfür die Extinktionswellenlängen der jeweiligen Aggregatgrößen bekannt sein müssten.

5.4.3.4 Berechnung des Extinktionskoeffizienten

Die Extinktionskoeffizienten wurden auch für diese zweite Probenreihe berechnet und sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst und in Abbildung 5.58 grafisch dargestellt.

Tab. 5.5: Berechnete Extinktionskoeffizienten für die zweite Probenreihe.

QL	Partikeldichte p /Partikel pro μm^2	Ext_{max_1}	$\epsilon_{2D_Ext(max_1)}$ / $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
0 eq	220.9	0.30	$8.1\cdot 10^9$
4 eq	123.3	0.26	$1.3\cdot 10^{10}$
8 eq	46.8	0.075	$1.0\cdot 10^{10}$
16 eq	37.0	0.14	$2.3\cdot 10^{10}$
$\bar{\epsilon}$			$1.3\cdot 10^{10}$

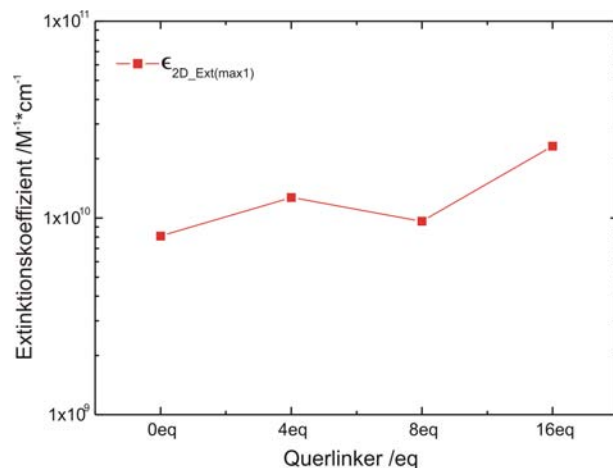


Abb. 5.58: Berechnete Extinktionskoeffizienten für die zweite Probenreihe.

Der berechnete Mittelwert ist mit $\bar{\epsilon}_{2(max_1)} = 1.6\cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ etwas größer als der der ersten Reihe. Die Ursache hierfür ist unklar. Die leeren Substrate der beiden Probenreihen wurden zwar als Referenz für die UV/Vis-Messungen verwendet, in dieser Referenzierung

ist aber eine Kopplung der Partikel mit dem Substrat nicht berücksichtigt. Auch können geringe Abweichungen in der Substratpräparation zu Abweichung zwischen den Probenreihen führen.

Zum Vergleich sind die Extinktionskoeffizienten beider Probenreihen in Abbildung 5.59 dargestellt.

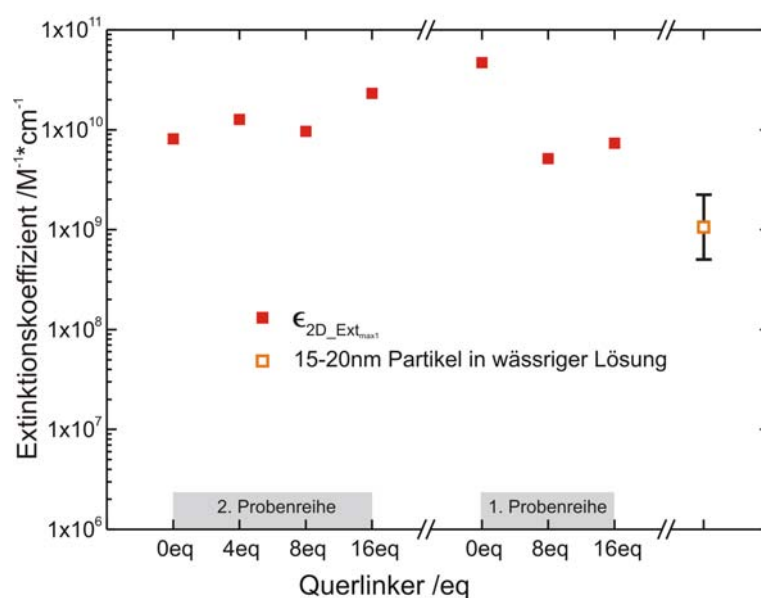


Abb. 5.59: Berechnete Extinktionskoeffizienten aller Proben aus beiden Probenreihen (ausgefüllte Symbole) und berechnete Extinktionskoeffizienten aus Kapitel 4.4 (Seite 52) für Partikel mit Durchmessern zwischen 15 und 20 nm (nicht ausgefülltes Quadrat).

Da im vorangegangenen Kapitel die Extinktion im Kurzwelligen überwiegend einzelnen Partikeln zugeordnet werden konnte, sollen abschließend die Extinktionskoeffizienten $\bar{\epsilon}_{2(max_1)}$ der Probenreihen mit dem Extinktionskoeffizienten für Partikel in wässriger Lösung[†] verglichen werden. Die Extinktionskoeffizienten liegen (mit Ausnahme des Wertes für 0 eq aus der ersten Probenreihe) zwischen $4 \cdot 10^9$ und $1 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und sind damit etwa um einen Faktor 4-10 größer als der Extinktionskoeffizient für Partikel in wässriger Lösung. Wie bereits für die erste Probenreihe beschrieben, ist diese Abweichung vermutlich auf einen vom Substrat verursachten Effekt zurückzuführen.

[†]Hier sind die Minimum/Maximum-Werte der in Kapitel 4.4 (Seite 52) aus Literaturdaten berechneten Extinktionskoeffizienten für Partikeldurchmesser zwischen 15 und 20 nm aufgetragen, um die Varianz der Literaturdaten und zusätzlich die Partikelgrößenverteilung zu berücksichtigen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit waren die Metallisierung von DNA und Untersuchungen der gebildeten Strukturen, sowie die Herstellung, Organisation und Untersuchungen von DNA/Gold-Nanopartikel-Hybridstrukturen. Die DNA diente dabei zum einen als Templat zum Aufbau eindimensionaler Systeme und zum anderen als Baustein in zweidimensionalen Nanopartikel-Aggregaten.

6.1 Metallisierung von DNA und DNA-Netzwerken

Die hier erprobten Methoden zur Herstellung von metallisierten DNA-Strängen bzw. -Netzwerken konnten keine zufriedenstellenden Ergebnisse liefern. Die erzeugten Nanopartikel zeigten eine breite Größenverteilung. Daraus resultierend wiesen die hergestellten Strukturen einen inhomogenen Aufbau auf und eignen sich somit nicht in Hinblick auf eine Verwendung als Nanodrähte.

Um das Problem der breiten Größenverteilung zu umgehen, wurde ein neues Konzept entwickelt, um bereits synthetisierte Nanopartikel mit einer bekannten und modifizierbaren Größenverteilung unmittelbar an die DNA zu binden.

6.2 1D- und 3D-Systeme

Die Herstellung eindimensionaler Strukturen mit Durchmessern unter 10 nm mittels Cysteamin-funktionalisierter Gold-Nanopartikel und DNA/*cis*-Pt-Addukten konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Herstellung gelang dabei sowohl in Lösung als auch auf verschiedenen Substraten.

Der Nachweis erfolgte durch abbildende Methoden wie AFM, REM und TEM. Zusätzlich zur Abbildung der Topographie im AFM ermöglichte das Hinzuziehen der Phaseninformationen eine Zuordnung von DNA und Partikeln innerhalb der Strukturen. Gestützt wurden diese Ergebnisse durch weitere Untersuchungen im TEM und REM. Während DNA mit diesen Methoden nicht abgebildet werden kann, waren die Partikel hingegen eindeutig aufgrund des Materialkontrastes zu erkennen.

Die Vernetzung von Partikeln in Anwesenheit von *cis*-Pt und Bildung dreidimensionaler Aggregate konnte mittels TEM nachgewiesen und sowohl die Konzentrationsabhängigkeit als auch der zeitliche Verlauf durch UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die beobachtete längerwellige Verschiebung der Plasmonenresonanz der Partikel entsprach dabei den Ergebnissen in der Literatur. Somit konnte die Hypothese, dass *cis*-Pt eine Vernetzung verursacht, bestätigt werden. Ob der Ligandenaustausch an der Amino- oder Thiol-Funktion stattfand und an welcher Position das Platin in welcher Form zwischen den Partikeln lag, konnte bisher nicht weiter aufgeklärt werden. Raman-, IR- und Pt¹⁹⁵-NMR-Messungen lieferten keine weiteren Hinweise, da zum einen die Konzentrationen der Lösungen unterhalb der Nachweisgrenzen lagen, und zum anderen der hohe Gold-Anteil störte.

Die Kombination verschiedener Messmethoden erlaubt damit die Schlussfolgerung, dass sich eindimensionale Nanodrähte aus an DNA aufgereihten Nanopartikeln mittels *cis*-Pt herstellen lassen. Auch wenn der Durchmesser der Assemblate etwas größer als der der Partikel ist, liegen sie momentan im Bereich der kleinsten eindimensionalen DNA-Hybridstrukturen. Weiterführende Arbeiten sollen diese zusätzlich elektrisch charakterisieren und auf ihre Verwendbarkeit als Nanodrähte prüfen.

6.3 2D-Systeme

Zum Aufbau zweidimensionaler Aggregate wurde die Immobilisierung und Vernetzung von multifunktionalen DNA/Gold-Nanopartikeln auf Goldsubstraten analysiert. Die Partikel-Monolagen und -Aggregate ließen sich mittels AFM abbilden und statistisch auswerten. Diese Auswertung ergab einerseits, dass die maximale Aggregatgröße und Aggregatgrößenverteilung mit der Querlinkerkonzentration zusammenhängt. Andererseits scheint die abso-

lute Partikeldichte nur bedingt vom Querlinkeranteil abhängig zu sein.

Ein Gegenüberstellung der strukturellen Merkmale mit den optischen Eigenschaften mittels UV/Vis-Spektroskopie zeigte eine Korrelation zwischen den Aggregatgrößen/Partikeldichten und den Extinktionsspektren. Die Extinktionsbanden in den unterschiedlichen Wellenlängenbereichen konnten qualitativ einzelnen und in Aggregaten vorliegenden Partikeln zugeordnet werden. Weiterhin ließ sich ein Zusammenhang zwischen der Partikeldichte und der Extinktion aufzeigen. Es konnten zudem für die jeweiligen Probenreihen Extinktionskoeffizienten ermittelt werden, die näherungsweise mit den Extinktionskoeffizienten der Partikel in Lösung übereinstimmen. Ursachen für die Abweichung sind in der Kopplung der Partikel an das metallische Substrat zu suchen. Daher ist trotz der Referenzierung der Spektren ein quantitativer Vergleich der Probenreihen untereinander nicht möglich. Allerdings ließen sich die charakteristischen Merkmale der Spektren mit Hilfe von Resultaten aus der Literatur qualitativ nachvollziehen.

Somit konnten aus den optischen Daten Rückschlüsse auf die strukturelle Beschaffenheit immobilisierter Partikel und Partikelmonolagen gezogen werden.

Für analoge Systeme könnte die UV/Vis-Spektroskopie qualitativ eine hilfreiche Ergänzung bei Untersuchungen *in-situ* darstellen, um z.B. weitere Aussagen über die Bildungsphase der Aggregate treffen zu können. Für eine quantitative Auswertung und theoretische Beschreibung sowie für eine elektrische Charakterisierung müsste dieses Konzept auf ein nichtmetallisches Substrat übertragen und untersucht werden.

6.4 Ausblick

Diese Arbeit hat weitere Bausteine für den gerichteten Aufbau von Metall-Nanopartikel-Assemblaten geliefert. Insbesondere die Herstellung eindimensionaler Strukturen könnte für die Realisierung nanoelektronischer Bauelemente, die durch Selbstorganisationsprozesse entstehen, von Bedeutung werden. Diese Arbeiten bilden einen Ausgangspunkt für ein jüngst begonnenes Forschungsvorhaben (*DNA-based materials for the self-assembly of electrical circuits (DASy)*), welches sich mit der elektrischen Charakterisierung von Nanopartikel-DNA-Kettenstrukturen befasst.

7 Abkürzungen und Symbole

Abkürzungen

Abs	Absorption
AFM	Rasterkraftmikroskop(ie)
HOPG	Highly orientated pyrolytic Graphite
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
DNA	Desoxyribonucleicacid
EDTA	Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz
EFM	Electric Force Microscopy
Ext	Extinktion
IL	Immobilisierungslinker (siehe Seite 47)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
NMR	Kernspinresonanzspektroskop(ie)
PCR	Polymerase Chain Reaction (Polymerase Kettenreaktion)
QCA	Quantum Cellular Automata
QL	Querlinkerlinker (siehe Seite 47)
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
SET	Single Electron Tunneling
SPM	Rastersondenmikroskop(ie) (Scanning Probe Microscopy)
STEM	Transmissionmodus eines Rasterelektronenmikroskops (Scanning Transmission Electron Microscopy)
STM	Rastertunnelmikroskop(ie)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)

Symbole

α	Polarisierbarkeit
β	halber Öffnungswinkel des Objektivs
$\delta_{i,j}$	Durchmesser Partikel i, j ($2r_{K i,j}$)
$\Delta\phi_0$	Phasenverschiebung
Δh	Höhenunterschied zweier benachbarter Objekte
Δz	Geräterauschen
ΔH	Summe zweier Partikelradien
ΔX	Abstand zweier Partikelmittelpunkte
ε	Permittivität
ε_0	elektrische Feldkonstante
ε_{eff}	effektive Permittivität (Dielektrizitätszahl)
ε_m	Permittivität (Dielektrizitätszahl) des umgebenden Mediums
ε_s	Permittivität (Dielektrizitätszahl) des Substrats
$\varepsilon(\omega)$	Permittivität (dielektrische Funktion)
$\varepsilon_1(\omega)$	Realteil der Permittivität (dielektrischen Funktion)
$\varepsilon_2(\omega)$	Imaginärteil der Permittivität (dielektrischen Funktion)
ε_∞	Frequenzunabhängige Beiträge zur Permittivität (dielektrischen Funktion)
ϵ	Extinktionskoeffizient
γ	Dämpfungsrate
κ	Höhe der Tunnelbarriere
λ	Wellenlänge
μ	reduzierte Masse
ς	Summe der Kräfte Spitze-Oberfläche
$\sigma_{ext}(\omega)$	Extinktionsquerschnitt
$\sigma_{abs}(\omega)$	Absorptionsquerschnitt
$\sigma_{streu}(\omega)$	Streuquerschnitt
τ_s^{-1}	mittlere Stosszeit
ξ	Konstante
ω	Kreisfrequenz einer elektromagnetischen Welle
ω_p	Plasmafrequenz
a	Radius der Auflagefläche Spitze-Oberfläche

A	Partikelfläche
B_{eff}	erscheinende Breite
c	Konzentration
c_L	Lichtgeschwindigkeit
C_{eff}	effektive Kapazität
C_P	Kapazität des Partikels
C_K	Kontaktkapazität
d	Partikeldurchmesser
d_{eff}	effektiver Abstand
e	Elementarladung
E_C	Aufladungsenergie
E_i	Energie im internen Feld
f	Schwingungsfrequenz
g	Auflösungsgrenze (kleinster unterscheidbarer Punktabstand)
h	PLANCKSche Konstante
I	Tunnelstrom
I_{Probe}	Emission der Probe
$I_{Referenz}$	Emission der Referenz
k	Federkonstante
k_B	BOLTZMANN-Konstante
l	Anzahl der Schalen
l_K	Küvettenlänge
L_{linker}	Länge des Linkers
m_{eff}	effektive Masse der Elektronen
M	Atomanzahl im Cluster
M_{eff}	effektiver Modulus
n	Brechungsindex
n_{el}	Elektronendichte
p	Partikeldichte
\vec{p}	Einzelpolarisation
\vec{P}_{ges}	Polarisation (gesamt)
Q	Qualitätsfaktor
r_K	Radius Objekt (Kugel)
r_T	Radius Messspitze

R	Partikelradius
R_q	Quantenwiderstand
R_T	Tunnelwiderstand
s	Abstand
$\langle S \rangle$	Härte einer Oberfläche
T	Temperatur
t_i	Integrationszeit
V_0	Volumen eines sphärischen Partikels

Einheiten sind, wenn nicht anders aufgeführt, entsprechend dem „Système International d’Unités“ angegeben.

8 Verwendete Chemikalien, Materialien und Geräte

8.1 Chemikalien und Materialien

Chemikalien	
1-Aminoethan-2-thiol	Aldrich
Citronensäure Monohydrat	Fluka
Ethylendiamintetraacetat Dinatriumsalz (>99%)	Fluka
NaCl	Sigma
Natriumborhydrid	Aldrich
Plasmid pBR322	New England BioLabs
reinst. Wasser ($0.055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Reinstwasseranlage USF Elga
Tetrachlorgoldsäure Trihydrat	Aldrich
Trisodiumcitrat Dihydrat	Fluka

Sonstige Materialien	
<i>tapping-mode</i> -Spitze (Silizium, $k = 20 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Nanosensors

8.2 Verwendete Geräte und Software

Geräte	
AFM	Nanoscope IIIa, Digital Instruments*
Mikropipetten	Gilson
Reinstwasseranlage	Purelab Plus, USF Elga
UV/Vis-Spektralphotometer	Axioplan 2 mit UV-Optik, Zeiss, mit TIDAS Mikrospektralphotometer, J & M
IR-Spektrometer	Nicolet Avatar 650, EZ Omnic
Raman-Spektrometer	RFS 100/S, Bruker Optics, Deutsches Wollforschungsinstitut, RWTH Aachen
Vortexer	Heidolph
Zentrifuge	Biofuge fresco, Heraeus
¹⁹⁵ Pt-NMR	Varian Unity 500
REM	LEO Supra 35VP, Zeiss SMT
REM	LEO Supra 55VP, Zeiss SMT, Oberkochen
REM	Hitachi 5200 mit Gatan Cryo-System, Universität Ulm
TEM	FEI Tecnai F20 im Gemeinschaftsinstitut für Elektronenmikroskopie, RWTH Aachen

Software	
DNASar	Lasergene
Partikel-Analyse	Dr. D. Sanders, RWTH Aachen
Nanoscope v5.12r3	Digital Instruments
WSxM Developer 7.6	Nanotec
Spectralys 1.83	Creon-Lab Control AG
LEO REM 4.00.10	Zeiss SMT
Origin 7.5	Origin Labs

*Sofern nicht anders angegeben befinden sich die Geräte im Institut für Anorganische Chemie, RWTH Aachen

Abbildungsverzeichnis

1.1	Prognose der Integrationsdichte in Halbleiterbausteinen	2
2.1	Full-Shell-Cluster mit 13 und 55 Atomen	4
2.2	Syntheschema von Citrat-stabilisierten Gold-Nanopartikeln	5
2.3	Schema eines SET-Transistors	8
2.4	Schema einer Zelle aus vier Nanopartikeln und Aufbau einer logischen Schaltung	8
2.5	Polarisation eines sphärischen Partikels durch eine elektromagnetische Welle	11
2.6	Schematische Darstellung der Dämpfung von Plasmonen	14
2.7	Spektren von Silber-Nanopartikeln unter Zugabe von Kaliumiodid	16
2.8	Berechnete Spektren linearer Partikelanordnungen	17
2.9	Berechnete Spektren von Aggregaten aus Silberpartikeln mit unterschiedlicher Aggregatform	18
2.10	REM-Aufnahmen von <i>tapping</i> - und <i>contact-mode</i> -Cantilevern	22
2.11	Schematischer Aufbau eines AFM-Kopfes	23
2.12	Grenzflächen und auf eine Messspitze wirkende Kräfte über einer Oberfläche	24
2.13	Kraftkurve	25
2.14	Schematischer Aufbau und Signalverarbeitung eines Rasterkraftmikroskops .	26
2.15	Abbildungsfehler durch den Spitzenradius	27
2.16	Schematische Darstellung des Auflösungsvermögens zweier Partikel	29
2.17	Schematischer Signalverlauf zur Erzeugung von Phasenbildern	31
2.18	Phasenverschiebung in einem Material mit unterschiedlichen Härtezononen . .	32
2.19	Aufbau der DNA	34
2.20	Topoisomere der DNA: Lineare, ringförmige und superhelikale DNA	35
2.21	A-, B- und Z-Form der DNA	36
2.22	DNA-Interkalatoren	37
2.23	Platinkomplexe	38
2.24	Bevorzugte Bindung von <i>cis</i> -Pt an DNA	39

2.25	Reaktionsverlauf des Ligandenaustausches in Wasser und Anlagerung von <i>cis</i> -Pt an ein <i>d(pApG)</i> -Basenpaar	40
3.1	Schema der Metallisierung von DNA	43
3.2	Aufbau und Metallisierung eines Netzwerkes aus biotinylierter DNA und Streptavidin	44
3.3	Schema zur 1D-Anordnung von Gold-Nanopartikeln an DNA	45
3.4	Schema zum Aufbau vernetzter zweidimensionaler Nanopartikel-Aggregate mittels DNA	47
3.5	Schema zur 3D-Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mittels <i>cis</i> -Pt	48
4.1	TEM-Aufnahme Citrat-stabilsierter Gold-Kolloide	51
4.2	TEM-Aufnahme Cysteamin-funktionalisierter Gold-Nanopartikel	51
4.3	Auftragung des Extinktionskoeffizienten gegen den Partikeldurchmesser	53
4.4	Schattenbedampfung	58
4.5	Messaufbau zur Mikroskopie und UV/Vis-Spektroskopie	60
4.6	Lichtmikroskopische Aufnahme einer Gold-Oberfläche mit DNA-immobilisierten Nanopartikeln	60
5.1	Netzwerke aus biotinylierter DNA und Streptavidin	62
5.2	Metallisierte Netzwerke aus biotinylierter DNA und Streptavidin	63
5.3	Netzwerke aus hoch konzentrierter DNA nach Ionenaustausch und Reduktion	64
5.4	AFM-Aufnahme von Plasmiden mit <i>cis</i> -Pt	66
5.5	AFM-Aufnahmen von DNA mit <i>cis</i> -Pt nach Metallisierung	66
5.6	AFM-Aufnahme von DNA-Netzwerken vor und nach <i>cis</i> -Pt-Zugabe	67
5.7	DNA-Plasmide ohne und mit <i>cis</i> -Pt auf Glimmer	70
5.8	DNA-Plasmide ohne und mit <i>cis</i> -Pt auf Silizium	70
5.9	Einzelsubstanzen auf Glimmer	71
5.10	Einzelsubstanzen auf Silizium	72
5.11	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von DNA mit Partikeln ohne <i>cis</i> -Pt (Glimmer)	73
5.12	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von DNA mit Partikeln ohne <i>cis</i> -Pt (Silizium)	73
5.13	DNA-Plasmide mit Nanopartikeln auf Glimmer	75
5.14	DNA-Plasmide mit Nanopartikeln auf Silizium	75
5.15	Schema zur Bindung von DNA an ein Substrat	76
5.16	Phasenbild mit Profilinie von DNA mit Partikeln	78
5.17	DNA-Plasmide mit Nanopartikeln (TEM)	80

5.18	REM-Aufnahme und EDX einer Si-Oberfläche nach Behandlung mit <i>cis</i> -Pt	82
5.19	DNA auf Si (REM)	82
5.20	DNA mit Nanopartikeln auf Si (REM)	83
5.21	Transmissionsbilder von Plasmiden mit Nanopartikeln	84
5.22	Ergebnisse der IR- und Ramanspektroskopie	87
5.23	Foto der konzentrationsabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit <i>cis</i> -Pt	88
5.24	UV/Vis-Spektren der konzentrationsabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit <i>cis</i> -Pt	89
5.25	UV/Vis-Spektren der zeitabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit <i>cis</i> -Pt	89
5.26	Zeitlicher Verlauf der Extinktionen bei der zeitabhängigen Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit <i>cis</i> -Pt	90
5.27	TEM Aufnahmen einer Nanopartikel-Lösung nach <i>cis</i> -Pt-Zugabe	91
5.28	Histogramm der Cysteamin-funktionalisierten Partikel vor und nach der Aggregation mit <i>cis</i> -Pt	92
5.29	Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen DNA-immobilisierter und -vernetzter Nanopartikel auf Gold	94
5.30	Grafische Darstellung der Partikeldichten und maximalen Aggregatgrößen	95
5.31	Schematische Bildung von Aggregaten bei verschiedenen Querlinkeranteilen	96
5.32	Zusammenwachsen zweier Aggregate durch Anlagerung weiterer Partikel	96
5.33	Prozentuale Verteilung der Aggregatgrößen für verschiedene Querlinkeranteile	97
5.34	Vergrößerte Ausschnitte aus AFM Bildern von Partikelaggregaten mit Höhenlinie	99
5.35	Partikelkorrigierte Abstandsverteilung der Proben mit 8 eq und 16 eq Querlinker	100
5.36	Schema zur Berechnung der Länge des DNA-Linkers zwischen zwei Gold-Nanopartikeln	100
5.37	Fotos zweier Proben mit immobilisierten Nanopartikeln ohne und mit Querlinker	102
5.38	UV/Vis-Spektren der DNA-immobilisierten Nanopartikel mit und ohne Querlinker	102
5.39	Vergleich von UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikeln in Lösung und Gelatine	105
5.40	Vergleich von UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikel-Aggregaten verschiedener Größen in Lösung	106

5.41 Vergleich von UV/Vis-Spektren von Gold-Nanopartikeln aus Literatur und Experiment	107
5.42 Vergleich der Extinktionswellenlänge im langwelligen Spektralbereich mit der Aggregatgröße	109
5.43 Vergleich der Extinktionsbanden im kurz- und langwelligen Spektralbereich mit der Partikeldichte	110
5.44 Auftragung der berechneten Extinktionskoeffizienten für verschiedene Proben	111
5.45 Aufteilung der Partikeldichte	112
5.46 Vergleich der Extinktionen im kurzwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte	113
5.47 Vergleich der Extinktionen im langwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte	114
5.48 Vergleich der Extinktionen im kurz- und langwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte	115
5.49 UV/Vis-Spektren im Dunkelfeld	116
5.50 UV/Vis-Spektren im Dunkelfeld mit Polarisationsfilter	117
5.51 Partikeldichte und maximale Aggregatgröße für der zweiten Probenreihe . .	118
5.52 Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der Substrate aus der zweiten Probenreihe	119
5.53 UV/Vis-Spektren der Proben aus der zweiten Probenreihe	120
5.54 Vergleich der maximale Aggregatgröße und Extinktionswellenlänge im langwelligen Spektralbereich für Probenreihe II	121
5.55 Partikeldichte im Vergleich mit der Extinktion im kurzwelligen Spektralbereich	122
5.56 Partikeldichte im Vergleich mit der Extinktion im langwelligen Spektralbereich	122
5.57 Vergleich der Extinktionen im kurz- und langwelligen Spektralbereich mit partitionierter Partikeldichte für Probenreihe B	123
5.58 Berechnete Extinktionskoeffizienten für die zweite Probenreihe	124
5.59 Berechnete Extinktionskoeffizienten aller Proben	125

Tabellenverzeichnis

2.1	Farben der Lösungen von Gold-Nanopartikeln in verschiedenen Lösungsmitteln	15
2.2	Merkmale der rechtsgewundenen A- und B-DNA	36
2.3	Prozentuale Verteilung der bevorzugte Bindungsstellen bzw. Addukte von <i>cis</i> -Pt im DNA-Doppelstrang.	39
4.1	Extinktionskoeffizienten ε und Atome pro Partikel $N_{Atome/Partikel}$ für verschiedene Partikeldurchmesser $d_{Partikel}$.	53
4.2	Konzentrationsreihe zur Vernetzung von Gold-Nanopartikeln mit <i>cis</i> -Pt.	57
5.1	Partikeldichte und maximale Aggregatgröße von vernetzten und unvernetzten Partikelaggregaten auf Gold-Oberflächen	95
5.2	Klassifizierte, normierte und prozentuale Aggregatdichten	97
5.3	Berechnete Extinktionskoeffizienten	111
5.4	Partikeldichten und maximale Aggregatgrößen für die zweite Probenreihe	118
5.5	Berechnete Extinktionskoeffizienten für die zweite Probenreihe.	124

Literaturverzeichnis

- [1] MOORE, G. E.: Cramming more components onto integrated circuits. In: *Electronics* 38 (1965), Nr. 8
- [2] ftp://download.intel.com/research/silicon/Gordon_Moore_ISSCC_021003.pdf. – letzter Aufruf am 20.07.2004
- [3] SIETMANN, R.: Moore's Law auf dem Prüfstand. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 21 (2000), S. 21
- [4] KURI, J. ; WINDECK, Ch.: Zwergenaufstand - Von Irrungen und Wirrungen: Die Zukunft der PC-Technik. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 4 (2000), S. 150–155
- [5] SCHULZ, Th. ; STIELER, W.: Minimalismus - die Halbleitertechnik auf dem Weg zu immer kleineren Strukturen. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 4 (2000), S. 156–157
- [6] <http://developer.intel.com/pressroom/archive/releases/20020813tech.htm>. – letzter Aufruf am 20.07.2004
- [7] http://developer.intel.com/research/silicon/nanometer.htm?iid=ipp_dlc_pentium+arch_90nm &. – letzter Aufruf am 20.07.2004
- [8] http://www.amd.com/de-de/Corporate/VirtualPressRoom/0,,51_104_608,00.html. – letzter Aufruf am 20.07.2004
- [9] http://www.amd.com/de-de/Corporate/AboutAMD/0,,51_52_502_509,00.html. – letzter Aufruf am 20.07.2004
- [10] WINDECK, C. ; BENZ, B.: AMD: Silizium-Strecktechnik in 90 Nanometer-Prozessoren. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 01 (2005), S. 17
- [11] WINDECK, C. ; BENZ, B.: Arbeitsspeicher in 32 Nanometertechnik. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 01 (2005), S. 17
- [12] WINDECK, C. ; BENZ, B.: Mini-Transistoren für 4-GBYTE-Flash-Chips. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 01 (2005), S. 17
- [13] STILLER, A.: Prozessorgeflüster - Von Athlonen und Caesaren. In: *c't - Magazin für Computertechnik* 14 (1999), S. 24

-
- [14] KEYES, R.W.: Miniaturization of Electronics and its Limits. In: *IBM Journal of Research and Development* 44 (2000), Nr. 1, S. 84–88
- [15] SIMON, U. ; BRAUNSTEIN, P. ; ORO, L. A. ; RAITHBY, P. R. (Hrsg.): *Metal Clusters in Chemistry: On the Possibility of Single Electronics Based on Ligand Stabilized Metal Clusters*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1998
- [16] HEATH, J. R. ; KUEKES, P. J. ; SNIDER, G. S. ; WILLIAMS, R. S.: A Defect-Tolerant Computer Architecture: Opportunities for Nanotechnology. In: *Science* 280 (1998), S. 1716–1721
- [17] SIMON, U.: Charge Transport in Nanoparticle Arrangements. In: *Advanced Materials* 10 (1998), Nr. 17, S. 1487–1492
- [18] SCHMID, G. ; SCHÖN, G. ; SIMON, U.: *Mikroelektronisches Bauelement I, Deutsches Patent DE 42 12 220*. 1992
- [19] SCHMID, G. ; SCHÖN, G. ; SIMON, U.: *Cluster Compound Microelectric Component, US Patent US 5.350.930*. 1993
- [20] SCHMID, G. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Metal Nanoclusters as Quantum Dots*. Bd. 5. California : Academic Science Publishers, 2004. – S. 387-398
- [21] TERANISHI, T. ; MIYAKE, M. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Metal Nanoparticle Superlattices*. Bd. 5. California : Academic Science Publishers, 2004. – S. 421-448
- [22] BAKER, C. C. ; PRADHAN, A. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Metal Nanoparticles*. Bd. 5. California : Academic Science Publishers, 2004. – S. 449-473
- [23] SCHMID, G.: *Clusters and Colloids*. Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 1994
- [24] BROUSSEAU, L. C. ; ZHAO, Q. ; SHULTZ, D. A. ; FELDHEIM, D. L.: pH-Gated Single-Electron Tunneling in Chemically Modified Gold Nanoclusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), S. 7645–7646
- [25] SCHMID, G. ; LIU, Y. P. ; SCHUMANN, M. ; RASCHKE, T. ; RADEHAUS, C.: Quasi One-Dimensional Arrangements of $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ Clusters and Their Electrical Properties at Room Temperature. In: *Nano Letters* 1 (2001), Nr. 8, S. 405–407
- [26] SCHMID, G. ; SIMON, U.: Gold Nanoparticles: Assembly and Electrical Properties in 1-3 Dimensions. In: *Chemical Communications* 6 (2005), S. 697–710
- [27] STORHOFF, J. J. ; MIRKIN, C. A.: Programmed Materials Synthesis with DNA. In: *Chemical Reviews* 99 (1999), S. 1849–1962
-

- [28] KATZ, E. ; WILLNER, I.: Integrierte Hybridsysteme aus Nanopartikeln und Biomolekülen: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen. In: *Angewandte Chemie* 116 (2004), S. 6166–6235
- [29] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin : Springer Verlag, 1995. – and References therein.
- [30] MIRKIN, Ch. A. ; LETSINGER, R. L. ; MUCIC, R. C. ; STORHOFF, J. J.: A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials. In: *Letters to Nature* 382 (1996), S. 607–609
- [31] STORHOFF, J. J. ; LAZARIDES, A. A. ; MUCIC, R. C. ; MIRKIN, C. A. ; LETSINGER, R. L. ; SCHATZ, G. C.: What Controls the Optical Properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies? In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), S. 4640–4650
- [32] KELLY, K. L. ; LAZARIDES, A. A. ; SCHATZ, G. C.: Computational Electromagnetics of Metal Nanoparticles and their Aggregates. In: *Computing in Science and Engineering* 3 (2001), S. 67–73
- [33] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. L. ; SCHATZ, G. C.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. In: *Journal Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 668–677
- [34] HUSTER, W., Universität GH Essen, Diplomarbeit, 1985
- [35] SCHMID, G.: Metallcluster - Studienobjekte der Metallbildung. In: *Chemie in unserer Zeit* 3 (1988), S. 85–92
- [36] SCHMID, G.: Clusters and Colloids: Bridges between Molecular and Condensed Material. In: *Endeavour* 14 (1990), Nr. 4, S. 172–178
- [37] FARADAY, M.: Experimental relations of Gold an other Metals to Light. In: *Philosophical Transactions* 147 (1857), S. 145–181
- [38] WANG, Y. ; WEI, Y. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology: Metal Nanoclusters*. Bd. 5. California : Academic Science Publishers, 2004. – S. 337-367
- [39] DETTMANN, J.: *Fullerene*. Berlin : Birkhäuserverlag, 1994
- [40] HARMS, Universität GH Essen, Diplomarbeit, 1992
- [41] THOMAS, P. J. ; KULKARNI, G. U. ; RAO, C. N. R.: Effect of Size on the Coulomb Staircase Phenomenon in Metal Nanocrystals. In: *Chemical Physics Letters* 321 (2000), S. 163–168
- [42] GASPARIAN, V. ; SIMON, U.: Potential Distribution in a Finite 1-D Array of Arbitrary Mesoscopic Tunnel Junctions. In: *Physica B* 240 (1997), S. 289–297

-
- [43] SIMON, U. ; SCHÖN, G. ; NALWA, H. S. (Hrsg.): *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology: Electrical Properties of Chemically Tailored Nanoparticles and their Application in Microelectronics*. Academic Press, 1998
- [44] GASPARIAN, V. ; ORTUNO, M. ; SCHÖN, G. ; SIMON, U.: *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology: Tunneling time in nanostructures*. Academic Press, 1998
- [45] LENT, C. S. ; TOUGAW, P. D.: A Device Architecture for Computing with Quantum Dots. In: *Proceedings of the IEEE* 85 (1997), S. 541
- [46] BERNSTEIN, G. H. ; AMLANI, I. ; ORLOV, A. O. ; LENT, C. S. ; SNIDER, G. L.: Observation of Switching in a Quantum-Dot Cellular Automata Cell. In: *Nanotechnology* 10 (1999), S. 166–173
- [47] ORLOV, A. O. ; AMLANI, I. ; TOTH, G. ; LENT, C. S. ; BERNSTEIN, G. H. ; SNIDER, G. L.: Experimental Demonstration of a Binary Wire for Quantum-Dot Cellular Automata. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 19, S. 2875–2877
- [48] SNIDER, G. L. ; ORLOV, A. O. ; AMLANI, I. ; ZUO, X. ; BERNSTEIN, G. H. ; MERZ, C. S. ; LENT, C. S. ; POROD, W.: Quantum-Dot Cellular Automata: Review and Recent Experiments. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), Nr. 8, S. 4283–4285
- [49] AMLANI, I. ; ORLOV, A. O. ; SNIDER, G. L. ; LENT, C. S. ; POROD, W. ; BERNSTEIN, G. H.: Experimental Demonstration of Electron Switching in a Quantum-Dot Cellular Automata (QCA) Cell. In: *Superlattices and Microstructures* 25 (1999), Nr. 1, S. 273–278
- [50] <http://www.nd.edu/~qcahome/>. – letzter Aufruf am 17.11.2004
- [51] HÖVEL, H. ; FRITZ, S. ; HILGER, A. ; KREIBIG, U.: Width of Cluster Plasmon Resonances: Bulk Dielectric Functions and Chemical Interface Damping. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 24, S. 18178–18189
- [52] SÖNNICHSEN, C. ; FRANZL, T. ; WILK, T. ; VON PLESSEN, G. ; FELDMANN, J.: Plasmon Resonances in Large Noble-Metal Clusters. In: *New Journal of Physics* 3 (2002), S. 93/1–93/8
- [53] UNDERWOOD, S. ; MULVANEY, P.: Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. In: *Langmuir* 10 (1994), S. 3427–3430
- [54] SCHMITT, J. ; MÄCHTLE, P. ; ECK, D. ; MÖHWALD, H. ; HELM, C. A.: Preparation and Optical Properties of Colloidal Gold Monolayers. In: *Langmuir* 15 (1999), S. 3256–3266
- [55] MULVANEY, P.: Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles. In: *Langmuir* 12 (1996), S. 788–800
-

- [56] RUPPIN, R.: Optical Absorption by a Small Sphere above a Substrate with Inclusion of Nonlocal Effects. In: *Physical Review Letters* 45 (1992), Nr. 19, S. 11209–11215
- [57] NORDLANDER, P. ; PRODAN, E.: Plasmon Hybridization in Nanoparticles near Metallic Surfaces. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 11, S. 209–2213
- [58] MUCIC, R. C. ; STORHOFF, J. J. ; MIRKIN, Ch. A. ; LETSINGER, R. L.: DNA-Directed Synthesis of Binary Nanoparticle Network Materials. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), Nr. 48, S. 12674–12675
- [59] LAZARIDES, A. A. ; SCHATZ, G. C.: DNA-Linked Metal Nanosphere Materials: Fourier-Transform Solutions for the Optical Response. In: *Journal of Chemical Physics* 112 (2000), Nr. 6, S. 2987–2993
- [60] LAZARIDES, A. A. ; SCHATZ, G. C.: DNA-Linked Metal Nanosphere Materials: Structural Basis for Optical Properties. In: *Journal Physical Chemistry B* 104 (2000), S. 460–467
- [61] LAZARIDES, A. A. ; KELLY, K. L. ; JENSEN, T. R. ; SCHATZ, G. C.: Optical properties of Metal Nanoparticles and Nanoparticle Aggregates Important to Biosensors. In: *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 529 (2000), S. 59–63
- [62] LINDER, H.: *Physik für Ingenieure*. Köln : Fachbuchverlag Leipzig, 1993
- [63] BINNIG, G. ; GERBER, C. ; STOLL, E. ; ALBRECHT, T. R. ; QUATE, C. F.: In: *Europhysics Letters* 3 (1987), Nr. 12, S. 1281–1286
- [64] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. In: *Physical Review Letters* 49 (1982), Nr. 1, S. 57–61
- [65] BINNIG, G. ; ROHRER, H.: Das Raster-Tunnelmikroskop. In: *Spektrum der Wissenschaft* 10 (1985), S. 62–68
- [66] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch.: Atomic Force Microscope. In: *Physical Review Letters* 56 (1986), Nr. 9, S. 930–933
- [67] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim : Wiley-VCH-Verlag, 1997
- [68] FARLEY, C.: *Nanoscope Reference Manual 4.42*, 1999
- [69] WEISENHORN, A. L. ; HANSMA, P. K. ; ALBRECHT, T. R. ; QUATE, C. T.: Forces in Atomic Force Microscopy in Air and Water. In: *Applied Physics Letters* 54 (1989), S. 2651–2653
- [70] ONISHI, S. ; HARA, M. ; FURUNO, T. ; SASABE, H.: Imaging the Ordered Array of Water-Soluble Protein Ferritin with the Atomic Force Microscope. In: *Biophysical Journal* 63 (1992), S. 1425–1431

-
- [71] OHNESORGE, F. ; BINNIG, G.: True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces. In: *Science* 260 (1993), S. 1451–1456
- [72] YANG, J. ; SHAO, Z.: The Effect of Probe Force on the Resolution of Atomic Force Microscopy of DNA. In: *Ultramicroscopy* 50 (1993), S. 157–170
- [73] DÖRING, A.: *Aufbau eines Rastertunnelmikroskops und Leitfähigkeitsmessungen an Clusterschichten auf IDK-Strukturen*, Universität GH Essen, Diplomarbeit, 1997
- [74] NOYONG, M.: *Immobilisierung von Au-Nanopartikeln an substratgebundenem Au mittels DNA*, Universität GH Essen, Diplomarbeit, 2001
- [75] IKAI, A.: STM and AFM of bio-organic Molecules and Structures. In: *Surface Science Reports* 26 (1996), S. 261–332
- [76] GAO, S. ; CHI, L. ; LEHNERT, S. ; ANCYKOWSKI, B. ; NIEMEYER, C. M. ; ADLER, M. ; FUCHS, H.: High-Quality Mapping of Protein Complexes by Dynamic Scanning Force Microscopy. In: *ChemPhysChem* 2 (2001), Nr. 6, S. 384–388
- [77] DIGITAL INSTRUMENTS: *Application Notes* 11. 10/1995
- [78] M. KANO, J. Y. ; YASUDA, Y.: Determination of Nanostructures and Mechanical Properties on the Surface of Molybdenum Dithiocarbamate and Zinc Dialkyl-dithiophosphate Tribochemical Reacted Films Using Atomic Force Microscope Phase Imaging Technique. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 9, S. 5113–5117
- [79] MAGNOV, S. N. ; ELLINGS, V. ; WHANGBO, M. H.: Phase Imaging and Stiffness in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy. In: *Surface Science* 375 (1996), S. 385–391
- [80] CHEN, X. ; DAVIES, M. C. ; ROBERTS, C. J. ; TENDLER, S. J. B. ; WILLIAMS, P. M. ; DAVIES, J. ; DAWKES, A. C. ; EDWARDS, J. C.: The Colloid-Chemical Approach to Nanostructured Materials. In: *Ultramicroscopy* 75 (1998), S. 171–181
- [81] WHANGBO, M. H. ; BAR, G. ; BRANDSCH, R.: Description of Phase Imaging in Tapping Mode Atomic Force Microscopy by Harmonic Approximation. In: *Surface Science* 411 (1998), S. 794–801
- [82] BAR, G. ; BRANDSCH, R. ; WHANGBO, M. H.: Description of the Frequency Dependence of the Amplitude and Phase Angle of a Silicon Cantilever Tapping on a Silicon Substrate by Harmonic Approximation. In: *Surface Science* 411 (1998), S. 802–809
- [83] BEHREND, O. P. ; ODONI, L. ; LOUBET, J. L. ; BURNHAM, N. A.: Phase Imaging: Deep or Superficial. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), Nr. 17, S. 2551–2553
- [84] DONG, R. ; YU, L. E.: Investigation of Surface Changes of Nanoparticles Using Tapping-Mode Atomic Force Microscopy Imaging. In: *Environmental Science and Technology* 37 (2003), Nr. 12, S. 2813–2819
-

- [85] MÜHLHARDT, C.: *Der Experimentator: Molekularbiologie*. Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 2000
- [86] <http://www.elib.uni-osnabrueck.de/BIOLOGIE/Datenbanken/molekular.html>. – letzter Aufruf am 17.11.2004
- [87] RIPPE, K. ; MÜCKE, N. ; LANGOWSKI, Jörg: Molecules in Motion: Imaging DNA with the Scanning Force Microscope in Aqueous Solutions. In: *Bioforum International* 1 (1997), S. 42–44
- [88] HAMMERMANN, M. ; BRUN, N. ; KLENIN, K. V. ; MAY, R. ; TÖTH, K. ; LANGOWSKI, J.: Salt-Dependent DNA Superhelix Diameter Studied by Small Angle Neutron Scattering Measurements and Monte Carlo Simulations. In: *Biophysical Journal* 75 (1998), S. 3057–3063
- [89] http://www.rcsb.org/pdb/molecules/pdb23_3.html. – letzter Aufruf am 18.11.2004
- [90] KNIPPERS, R. ; P.PHILIPPSEN ; SCHÄFER, K. P. ; FANNING, E.: *Molekular Genetik*. Stuttgart : Georg-Thieme-Verlag, 1990
- [91] LEHNINGER, A. L.: *Prinzipien der Biochemie*. Berlin : Walter de Gruyter-Verlag, 1987
- [92] VAN DER VEER, J. L. ; VAN DER MAREL, G. A. ; VAN DER ELST, H. ; REEDIJK, J.: The Antitumor Drug *cis*-Diamminedichloroplatinum(II) Preferentially Chelating Neighboring Guanines in the Trinucleotide *d(pGpGpG)*. In: *Inorganic Chemistry* 26 (1987), S. 2272–2275
- [93] JAMIESON, E. R. ; LIPPARD, S. J.: Structure, Recognition, and Processing of *cis*-Platin-DNA Adducts. In: *Chemical Review* 99 (1999), S. 2467–2498. – und weitere Referenzen
- [94] WOLF, U. ; WINKLER, U.: *Humangentik*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1985
- [95] GREENWOOD, N. N. ; EARNSHAW, A.: *Chemistry of the Elements*. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1997
- [96] EASTMAN, A.: Separation and Characterization of Products Resulting From the Reaction of *cis*-Diamminedichloroplatinum(II) with Deoxyribonucleosides. In: *Biochemistry* 21 (1982), S. 6732–6736
- [97] LEMPERS, E. L. M. ; REEDIJK, J. ; SYKES, A. G. (Hrsg.): *Advances in Inorganic Chemistry* 37. San Diego : Academic Press Inc., 1991
- [98] DAVIES, M. . ; BERMERS-PRICE, S. J. ; HAMBLEY, T. W.: Rates of Platination of AG and GA Containing Double Stranded Oligonucleotides: Insights into Why Cisplatin Binds to GG and AG but Not GA Sequences in DNA. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), S. 11380–11390

-
- [99] ANO, S. O. ; INTINI, F. P. ; NATILE, G. ; MARZILLI, L. G.: A Novel Head-to-Head Conformer of d(GpG) Cross-linked by Pt: New Light on the Conformation of Such Cross-links Formed by Pt Anticancer Drugs. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), S. 12017–12022
- [100] HAHN, M.: *Chromatographische, NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen der Reaktionen von histidin- und methioninhaltigen Peptiden mit $[Pt(dien)(H_2O)]^{2+}$, $[Pt(en)(H_2O)_2]^{2+}$ und $cis-[PtCl_2(NH_3)_2]$* , Ruhr-Universität Bochum, Dissertation, 2000
- [101] FICHTINGER-SCHPEMAN, A. M. J. ; VAN DER VEER, J. L. ; DEN HARTOG, J. H. J. ; LOHMAN, P. H. M. ; REEDIJK, J.: Adducts of the Antitumor Drug *cis*-Diamminedichloroplatinum(II) with DNA: Formation, Identification and Quantitation. In: *Biochemistry* 24 (1985), S. 707–731
- [102] BRUSTYN, J. N. ; HEIGER-BEMAYS, W. J. ; COHEN, S. M. ; LIPPARD, S. J.: Formation of *cis*-Diamminedichloroplatinum(II) 1,2-Intrastrand Cross-links on DNA is Flanking-Sequence Independent. In: *Nucleic Acids Research* 28 (2000), Nr. 21, S. 4237–4243
- [103] VAN GARDEREN, C. L. ; VAN BOOM, H. van der Elst J. H ; REEDIJK, J.: A Double Stranded DNA Fragment Shows a Significant Decrease in Double-Helix Stability After Binding of Monofunctional Platinum Amine Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 111 (1989), S. 4123–4125
- [104] SIGEL, H. ; LIPPERT, B.: The Effect of N⁷-coordinated *cis*-Diammine-Platinum(II) on the Acid-Base Properties of Guanine Derivatives. In: *Pure and Applied Chemistry* 70 (1998), Nr. 4, S. 845–854
- [105] ROBERTSON, N. ; MCGOWAN, C. A.: Comparison of Potential Molecular Wires as Components for Molecular Electronics. In: *American Chemical Society Reviews* 32 (2003), S. 96–103
- [106] PORATH, D. ; CUNIBERTI, G. ; DI FELICE, R. ; SCHUSTER, G. B. (Hrsg.): *Topics in Current Chemistry 237: Long-Range Charge Transfer in DNA II*. Berlin : Springer-Verlag GmbH, 2004
- [107] ENDERS, R. G. ; COX, D. L. ; SINGH, R. R. P.: Colloquium: The Quest for High-Conductance DNA. In: *Reviews of Modern Physics* 76 (2004), S. 195–212
- [108] FINK, H. W. ; SCHÖNENBERGER, C.: Electrical Conduction Through DNA Molecules. In: *Nature* 398 (1999), S. 407–410
- [109] BRAUN, E. ; EICHEN, Y. ; SIVAN, U. ; BEN-YOSEPH, G.: DNA-Templated Assembly and Electrode Attachment of a Conducting Silver Wire. In: *Nature* 391 (1998), S. 775–778
- [110] DE PABLO, P. J. ; MORENO-HERRERO, F. ; COLCHERO, J. ; HERRERO, J. G. ; HERRERO, P. ; BARÓ, M. ; ORDEJÓN, P. ; SOLER, J.M. ; ARTACHO, E.: Absence
-

- of DC-Conductivity in λ -DNA. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 23, S. 4992–4995
- [111] STORM, A. J. ; VAN NOORT, J. ; DE VRIES, S. ; DEKKER, C.: Insulating Behaviour for DNA Molecules between Nanoelectrodes at the 100 nm Length Scale. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 23, S. 3881–3883
- [112] RAKITIN, A. ; AICH, P. ; PAPDOPOULOS, C. ; KOBZAR, Y. ; VEDENEV, A. S. ; LEE, J. S. ; M.XU, J.: Metallic conduction through engineered DNA: DNA Nanoelectronic Building Blocks. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 16, S. 3670–3673
- [113] PORATH, D. ; BEZRYADIN, A. ; DE VRIES, S. ; DEKKER, C.: Direct Measurement of Electrical Transport Through DNA Molecules. In: *Nature* 403 (2000), S. 635–638
- [114] CUNIBERTI, G. ; CRACO, L. ; PORATH, D. ; DEKKER, C.: Backbone-induced Semiconducting Behaviour in short DNA Wires. In: *Physical Review B* 65 (2002), S. 241314/1–241314/4
- [115] MURPHY, C. J. ; ARKIN, M. R. ; JENKINS, Y. ; GHATLIA, N. D. ; BOSSMANN, S. H. ; TURRO, N. J. ; BARTON, J. K.: Long-Range Photoinduced Electron-Transfer Through a DNA Helix. In: *Science* 262 (1993), S. 1025–1029
- [116] HOLMLIN, R. E. ; DANDLIKER, P. J. ; BARTON, J. K.: Ladungsübertragung durch den DNA-Basenstapel. In: *Angewandte Chemie* 109 (1997), S. 2830–2848
- [117] DANDLIKER, P. J. ; HOHNLIN, R. A. ; BARTON, J. K.: Oxidative Thymine Dimer Repair in the DNA Helix. In: *Science* 275 (1997), S. 1465–1468
- [118] KELLY, S. O. ; BARTON, J. K.: Electron Transfer Between Bases in Double Helical DNA. In: *Science* 283 (1999), S. 375–381
- [119] TANAKA, K. ; TENGEIJI, A. ; KATO, T. ; SHIONOYA, N. Toyama M.: A Discrete Self-Assembled Metal Array in Artificial DNA. In: *Science* 299 (2003), S. 1212–1213
- [120] CARELL, T. ; BEHRENS, C. ; GIERLICH, J.: Electrontransfer through DNA and metal-containing DNA. In: *Organic and Biomolecular Chemistry* 1 (2004), S. 2221–2228
- [121] DETTIG, Shawn W. ; LI, Chen-Zhong ; LONG, Yi-Tao ; KRAATZ, Heinz-Bernhard ; LEE, Jeremy S.: M-DNA: A Self Assembling Molecular Wire for Nanoelectronics and Biosensing. In: *Analytical Sciences* 19 (2003), S. 23–26
- [122] LONG, Yi-Tao ; LI, Chen-Zhong ; ; KRAATZ, Heinz-Bernhard ; LEE, Jeremy S.: AC Impedance Spectroscopy of Native DNA and M-DNA. In: *Biophysical Journal* 84 (2003), S. 3218–3225
- [123] BRAUN, E. ; EICHEN, Y. ; SIVAN, U. ; BEN-YOSEPH, G.: Self-Assembly of Nanoelectric Components and Circuits using Biological Templates. In: *Acta Polymerica* 49 (1998), S. 663–670

-
- [124] FORD, W. E. ; HARNACK, O. ; YASUDA, A. ; WESSELS, J. M.: Platinated DNA as Precursors to Templated Chains of Metal Nanoparticles. In: *Advanced Materials* 13 (2001), Nr. 23, S. 1793–1797
- [125] CIACCHI, M. Mertig L. C. ; SEIDEL, R. ; POMPE, W. ; DE VITA, A.: DNA as a Selective Metallization Template. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 8, S. 841–844
- [126] HARNACK, O. ; FORD, W. E. ; YASUDA, A. ; WESSELS, J. M.: Tris(hydroxymethyl)phosphine-Capped Gold Particles Templated by DNA as Nanowire Precursors. In: *Nano Letters* 2 (2002), Nr. 9, S. 919–923
- [127] KUMAR, A. ; PATTARKINE, M. ; BHADBHADE, M. ; K. N. GANESH, A. B. M. ; DATAR, S. S. ; DHARMADHIKARI, C. V. ; SASTRY, M.: Linear Superclusters of Colloidal Gold Particles by Electrostatic Assembly on DNA-Templates. In: *Advanced Materials* 13 (2001), Nr. 5, S. 341–344
- [128] RICHTER, J. ; SEIDEL, R. ; KIRSCH, R. ; MERTIG, M. ; POMPE, W. ; PLASCHKE, J. ; SCHACKERT, H. K.: Nanoscale Palladium Metallization of DNA. In: *Advanced Materials* 12 (2000), Nr. 7, S. 507–510
- [129] RICHTER, J. ; MERTIG, M. ; POMPE, W.: Construction of highly conductive nanowires on a DNA template. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 4, S. 536–538
- [130] BECERRIL, H. A. ; STOLTENBERG, R. M. ; MONSON, C. F. ; WOOLEY, A. T.: Ionic surface masking for low background in single- and double-stranded DNA-templated silver and copper nanorods. In: *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004), S. 611–616
- [131] STOLTENBERG, R. M. ; WOOLEY, A.: DNA-templated nanowire Fabrication. In: *Biomedical Microdevices* 6 (2004), Nr. 2, S. 105–111
- [132] NIEMEYER, C.M.: Nanopartikel, Proteine und Nucleinsäuren: Die Biotechnologie begegnet den Materialwissenschaften. In: *Angewandte Chemie* 113 (2001), S. 4254–4287
- [133] NIEMEYER, C.M.: Tools for the Biomolecular Engineer. In: *Science* 297 (2002), S. 62–63
- [134] NIEMEYER, C. M. ; ROSOFF, M. (Hrsg.): *Nano-Surface Chemistry*. Basel : Marcel Dekker AG, 2002
- [135] ZHANG, Y. ; SEEMAN, N.C.: Construction of a DNA-Truncated Octahedron. In: *Journal of the American Chemical Society* 116 (1994), S. 1661–1669
- [136] SEEMAN, N. C.: DNA Engineering and its Application to Nanotechnology. In: *Nanotechnology* 17 (1999), S. 437–443
- [137] XIAO, S. ; LIU, F. ; ROSEN, A. E. ; HAINFELD, J. F. ; SEEMAN, N. C.: Selfassembly of Metallic Nanoparticle Arrays by DNA Scaffolding. In: *Journal of Nanoparticle Research* 4 (2002), S. 313–317

- [138] SEEMAN, N. C.: DNA Nicks and Nodes and Nanotechnology. In: *Nano Letters* 1 (2001), Nr. 22, S. 22–26
- [139] YAN, H. ; PARK, S. H. ; FINKELSTEIN, G. ; REIF, J. H. ; LABEAN, T. H.: DNA-Templated Self-Assembly of Protein Arrays and Highly Conductive Nanowires. In: *Science* 301 (2003), S. 1882–1884
- [140] LI, H. ; PARK, S. H. ; REIF, J. H. ; LABEAN, T. H. ; YAN, H.: DNA-Templated Self-Assembly of Protein and Nanoparticle Linear Arrays. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 418–419
- [141] LE, J. D. ; PINTO, Y. ; SEEMAN, N. C. ; MUSIER-FORSYTH, K. ; TATON, T. A. ; KIEHL, R. A.: DNA-Templated Self-Assembly of Metallic Nanocomponent Arrays on a Surface. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 12, S. 2343–2347
- [142] LIU, D. ; PARK, S. H. ; REIF, J. H. ; LABEAN, T. H.: DNA Nanotubes Self-Assembled from Triple-Crossover Tiles as Templates for Conductive Nanowires. In: *Proceedings of the National Academics of Sciences* 101 (2004), Nr. 3, S. 717–722
- [143] KEREN, K. ; KRÜGER, M. ; GILAD, R. ; BEN-YOSEPH, G. ; SIVAN, U. ; BRAUN, E.: Sequence-Specific Molecular Lithography on Single DNA Molecules. In: *Science* 297 (2002), S. 72–75
- [144] KEREN, K. ; BERMAN, R. S. ; BUCHSTAB, E. ; SIVAN, U. ; BRAUN, E.: DNA-Templated Carbon Nanotube Field-Effect Transistor. In: *Science* 302 (2003), S. 1380–1382
- [145] KIEHL, R.A.: Nanoparticle Electronic Architectures assembled by DNA. In: *Journal of Nanoparticle Research* 2 (2000), S. 331–332
- [146] MERTIG, M. ; POMPE, W. ; NIEMEYER, C. M. (Hrsg.) ; MIRKIN, C. A. (Hrsg.): *Nanobiotechnology*. Weinheim : Wiley-VCH, 2004
- [147] NIEMEYER, C. M. ; ADLER, M. ; PIGNATARO, B. ; LENHERT, S. ; GAO, S. ; CHI, L. ; FUCHS, H. ; BLOHM, D.: Self-Assembly of DNA-Streptavidin Nanostructures and Their Use as Reagents in Immuno-PCR. In: *Nucleic Acids Research* 27 (1999), S. 4553–4561
- [148] NIEMEYER, C.M. ; CEYHAN, B.: DNA-vermittelte Funktionalisierung von Goldkolloiden mit Proteinen. In: *Angewandte Chemie* 113 (2001), S. 3798–3801
- [149] SHAO, Z. ; MOU, J. ; CZAJKOWSKY, D. M. ; YANG, J. ; YUAN, J. Y.: Biological Atomic Force Microscopy: What is achieved and what is needed. In: *Advances in Physics* 45 (1996), Nr. 1, S. 1–86
- [150] ABEGG, R.: *Handbuch der Anorganischen Chemie*. Leipzig : S. Hirzel, 1907
- [151] FISCHLER, M., RWTH Aachen, Dissertation

-
- [152] NIEMEYER, C.M. ; CEYHAN, B. ; GAO, S. ; CHI, L. ; PESCHEL, S. ; SIMON, U.: Site-Selective Immobilization of Gold Nanoparticles Functionalized with DNA Oligomers. In: *Colloid and Polymer Science* 279 (2001), Nr. 1, S. 68–72
- [153] NIEMEYER, C. M. ; CEYHAN, B. ; NOYONG, M. ; SIMON, U.: Bifunctional DNA-Gold Nanoparticle Conjugates as Building Blocks for the Self-Assembly of Cross-linked Particle Layers. In: *Biochemical and Biophysical Research Communications* 311 (2003), S. 995–999
- [154] CEYHAN, B.: *Difunktionale Gold-nanopartikel: Synthese, Charakterisierung und Anwendung als Bausteine für organisierte Systeme*, Universität Bremen, Dissertation, 2004
- [155] BRETSCHNEIDER, J., RWTH Aachen, Diplomarbeit, 2004
- [156] STORHOFF, J. J. ; ELGHANIAN, R. ; MUCIC, R. C. ; MIRKIN, Ch. A. ; LETSINGER, R. L.: One-Pot Colorimetric Differentiation of Polynucleotides with Single Base Imperfections Using Gold Nanoparticle Probes. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), Nr. 9, S. 1959–1964
- [157] MIRKIN, C. A.: Programming the Assembly of Two- and Three-Dimensional Architectures with DNA and Nanoscale Inorganic Building Blocks. In: *Inorganic Chemistry* 39 (2000), S. 2258–2272
- [158] PARK, S. J. ; LAZARIDES, A. A. ; MIRKIN, C. A. ; BRAZIS, P. W. ; KANNEWURF, C. R. ; LETSINGER, R. L.: The Electrical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies Linked by DNA. In: *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000), S. 3845–3448
- [159] TURKEVICH, J.: In: *Disc. Faraday Soc.* 11 (1951), S. 533
- [160] DECHER, G.: Metal Nanoparticle/Polymer Superlattice Films: Fabrication and Control of Layer Structure. In: *Advanced Materials* 9 (1997), Nr. 1, S. 61
- [161] LIDE, D. R. (Hrsg.) ; FREDERISKE, H. P. R. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Bd. 78. New York : CRC Press, 1997-1998
- [162] MULVANEY, P. ; GIERSIG, M. ; HENGLEIN, A.: Surface Chemistry of Colloidal Gold: Deposition of Lead and Accompanying Optical Effects. In: *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992), S. 10419–10424
- [163] LINK, S. ; WANG, Z. L. ; EL-SAYED, M. A.: Alloy Formation of Gold-Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), S. 3529–3533
- [164] BIRRELL, G. B. ; HABLSTON, D. L. ; HEDBERG, K. K. ; GRIFFITH, O. H.: Silver Enhanced Colloidal Gold as a Cell Surface Marker for Photoelectron Microscopy. In: *The Journal of Histochemistry and Cytochemistry* 34 (1986), S. 339–345
-

- [165] HOLGATE, C. S. ; JACKSON, P. ; COWEN, P. N. ; BIRD, C. C.: Immunogold-Silver Staining. In: *The Journal of Histochemistry and Cytochemistry* 31 (1983), S. 938–944
- [166] KAPITZKA, H. G.: *Mikroskopieren von Anfang an*. Oberkochen : Carl Zeiss GmbH, 1997
- [167] WATSON, J. ; CRICK, F.: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid. In: *Nature* 171 (1953), S. 737
- [168] WU, A. ; LI, Z. ; YU, L. ; WANG, H. ; WANG, E.: Plasmid DNA Network on a Mica Substrate Investigated by Atomic Force Microscopy. In: *Analytical Sciences* 17 (2001), S. 583–584
- [169] BUSTAMANTE, C. ; VESENKA, J. ; TANG, C. L. ; REES, W. ; GUTHOLD, M. ; KELLERS, R.: Circular DNA Molecules Imaged in Air by Scanning Force Microscopy. In: *Biochemistry* 31 (1992), S. 22–26
- [170] NOLL, F. ; GEISLER, B. ; HAMPP, N.: Nanodissection and Noncontact Imaging of Plasmid DNA with an Atomic Force Microscope. In: *Scanning* 22 (2000), S. 7–11
- [171] NOLL, F. ; GEISLER, B. ; HAMPP, N.: Improvement of DNA-Visualization in Dynamic Mode Atomic Force Microscopy in Air. In: *Scanning* 23 (2001), S. 175–181
- [172] LIU, Y. ; MEYER-ZAIKA, W. ; FRANZKA, S. ; SCHMID, G. ; TSOLI, M. ; KUHN, H.: Goldcluster-Abbau durch den Übergang von B-DNA in A-DNA und Bildung von Nanodrähten. In: *Angewandte Chemie* 115 (2003), S. 2959–2963
- [173] WANG, W. ; LIN, J. ; SCHWARTZ, D. C.: Scanning Force Microscopy of DNA Molecules Elongated by Convective Fluid Flow in an Evaporating Droplet. In: *Biophysical Journal* 75 (1998), S. 513–520
- [174] JOSEPH, Y. ; BESNARD, I. ; ROSENBERGER, M. ; GUSE, B. ; NOTHOFFER, H.-G. ; WESSELS, J. M. ; WILD, U. ; KNOP-GERICKE, A. ; SU, D. ; SCHLÖGL, R. ; YASUDA, A. ; VOSSMEYER, T.: Self-Assembled Gold Nanoparticle/Alkanedithiol Films: Preparation, Electron Microscopy, XPS-Analysis, Charge Transport, and Vapor-Sensing Properties. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 7406–7413
- [175] WESSELS, J. ; NOTHOFFER, H. G. ; FORD, W. E. ; WROCHEMAND F. SCHOLZ, F. von ; VOSSMEYER, T. ; SCHROEDLER, A. ; WELLER, H. ; YASUDA, A.: Optical and Electrical Properties of Three-Dimensional Interlinked Gold Nanoparticle Assemblies. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), S. 3349–3356
- [176] KRÜGER, D. ; FUCHS, H. ; ROUSSEAU, R. ; MARX, D. ; PARRINELLO, M.: Interaction of Short-Chain Alkane Thiols and Thiolates with Small Gold Clusters: Adsorption Structures and Energetics. In: *Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 10, S. 4776–4787

-
- [177] KRÜGER, D. ; FUCHS, H. ; ROUSSEAU, R. ; MARX, D. ; PARRINELLO, M.: Pulling Monoatomic Gold Wires with Single Molecules: An *Ab Initio* Simulation. In: *Physical Review Letters* 89 (2002), Nr. 18, S. 186402/1–186402/4
- [178] HOSTETLER, M. J. ; GREEN, S. J. ; STOKES, J. J. ; MURRAY, R. W.: Monolayers in Three Dimensions: Synthesis and Electrochemistry of ω -Functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996), S. 4212–4213
- [179] INGRAM, R. S. ; HOSTETLER, M. J. ; MURRAY, R. W.: Poly-Hetero- ω -Functionalized Alkanethiolate-Stabilized Gold Cluster Compounds. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), S. 9175–9178
- [180] BROWN, L. O. ; HUTCHISON, J. E.: Convenient Preparation of Stable, Narrow-Dispersity, Gold Nanocrystals by Ligand Exchange Reactions. In: *Journal of the American Chemical Society* 119 (1997), S. 12384–12385
- [181] WARNER, M. G. ; REED, S. M. ; HUTCHISON, J. E.: Small, Water-Soluble, Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles Synthesized by Interfacial Ligand Exchange Reactions. In: *Chemical Materials* 12 (2000), S. 3316–3320
- [182] WÖHRLE, G. H. ; WARNER, M. G. ; HUTCHISON, J. E.: Ligand Exchange Reactions Yield Subnanometer, Thiol-Stabilized Gold Particles with Defined Optical Transitions. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), S. 9979–9981
- [183] SONG, Y. ; MURRAY, R. W.: Dynamics and Extent of Ligand Exchange Depend on Electronic Charge of Metal Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002), S. 7096–7102
- [184] DONKERS, R. L. ; SONG, Y. ; MURRAY, R. W.: Substituent Effects on the Exchange Dynamics of Ligands on 1.6 nm Diameter Gold Nanoparticles. In: *Langmuir* 20 (2004), S. 4703–4707
- [185] WÖHRLE, G. H. ; BROWN, L. O. ; HUTCHISON, J. E.: Thiol-Functionalized, 1.5-nm Gold Nanoparticles through Ligand Exchange Reactions: Scope and Mechanism of Ligand Exchange. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 2172–2183
- [186] BALASUBRAMANIAN, R. ; GUO, R. ; MILLS, A. J. ; MURRAY, R. W.: Reaction of $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ with Thiols Yields Thiolate Monolayers Protected Au_{75} Clusters. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), S. 8126–8132
- [187] BECKER, M. ; PORT, R. ; ZABEL, H. J. ; ZELLER, W.: In: *Journal of Magnetic Resonance* 133 (1998), Nr. 1, 115–122 S
- [188] BARTON, S. J. ; BARNHAM, K. J. ; HABTEMARIAM, A. ; SUE, R. E. ; SADLER, P. J.: pK_a Values of Aqua Ligands of Platinum(II) anticancer complexes: [^1H , ^{15}N] and ^{195}Pt NMR Studies of *cis*- and *trans*-[PtCl₂(NH₃)(cyclohexylamine)]. In: *Inorganica Chimica Acta* 273 (1998), S. 8–13
-

- [189] PREGOSIN, P. S. (Hrsg.): *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*. Amsterdam : Elsevier, 1991
- [190] BRANDMÜLLER, J. ; MOSER, H.: *Einführung in die Ramanspektroskopie*. Steinkopferverlag, 1962
- [191] KOHLRAUSCH, K.: *Ramanspektren*. Heyden and Son Ltd.
- [192] ALDRICH, Sigma: *Produktdatenblatt*
- [193] PESCHEL, S. ; CEYHAN, B. ; NIEMEYER, C. M. ; GAO, S. ; CHI, L. ; SIMON, U.: Immobilization of Gold Nanoparticles on Solid Supports Utilizing DNA Hybridization. In: *Materials Science and Engineering C* 19 (2002), S. 47–50
- [194] ZOU, S. ; CEYHAN, B. ; SIMON, U. ; NIEMEYER, C. M.: Self-Assembly of Cross-Linked DNA-Gold Nanoparticle Layers Visualized by In Situ Scanning Force Microscopy. In: *Advanced Materials* 17 (2005), Nr. 13, S. 1643–1647
- [195] PARK, S. J. ; LAZARIDES, A. A. ; MIRKIN, C. A. ; BRAZIS, P. W. ; KANNEWURF, C. R. ; LETSINGER, R. L.: The Electrical Properties of Gold Nanoparticle Assemblies Linked by DNA. In: *Angewandte Chemie* 112 (2000), S. 4003–4006
- [196] KALKBRENNER, T.: *Charakterisierung und Manipulation der Plasmon-Resonanz eines einzelnen Gold-Nanopartikels*, Universität Konstanz, Dissertation, 2002
- [197] GRABAR, K. C. ; FREEMAN, R. G. ; HOMMER, M. B. ; NATAN, M. J.: Preparation and Characterization of Au colloid Monolayers. In: *Analytical Chemistry* 67 (1995), S. 735–743
- [198] FÉLIDJ, N. ; AUBARD, J. ; LEVI, G. ; KRENN, J. R. ; SCHIDER, G. ; LEITNER, A. ; AUSSENEGG, F. R.: Enhanced Substrate-Induced Coupling in Two-Dimensional Gold Nanoparticle Arrays. In: *Physical Review Letters B* 66 (2002), S. 245401.1–245401.7
- [199] HAYNES, C. L. ; MCFARLAND, A. D. ; ZHAO, L. ; DUYNE, R. P. ; SCHATZ, G. C. ; GUNNARSON, L. ; PRIKULIS, J. ; KASEMO, B. ; KÄLL, M.: Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays. In: *Journal Physical Chemistry B* 107 (2003), S. 7337–7342
- [200] KLAR, T. ; PERNER, M. ; GROSSE, S. ; G. VON PLESSSEN, W. S. ; FELDMANN, J.: Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Nr. 19, S. 4249–4252

Lebenslauf

Lebenslauf	
Name	Michael Noyong
Geburtsdatum/-ort	05.02.1975 in Essen
Nationalität	deutsch
Schulbildung	
1981-1985	Christopherus Grundschule Essen
1985-1994	Burggymnasium Essen
Schulabschluss	
1994	Abitur
Wehr-/Zivildienst	
1994-1995	Zivildienst
Studium	
1995	Immatrikulation an der Universität GH Essen im Fach Chemie
18.09.1997	Vordiplom Chemie D II
28.08.2000	Diplomprüfung Chemie D II
09.2000-05.2001	Diplomarbeit mit dem Thema <i>Immobilisierung von Au-Nanopartikeln an substratgebundenem Au mittels DNA</i> im Fachbereich Chemie der Universität GH Essen, Abteilung Festkörperchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Schön
06.2001	Beginn der Doktorarbeit mit dem Thema <i>Synthese und Organisation von Gold-Nanopartikeln mittels DNA</i> im Fachbereich Chemie der RWTH Aachen, Institut für Anorganische Chemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Simon
