

Wenn Fluidik auf Elektronik trifft: Kohlenstoffnanoröhren als Nanoporen**

Serge G. Lemay*

DNA · Ionentransport · Nanofluidik · Nanoporen ·
Nanoröhren

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren sind molekulare Hohlzylinder mit atomar dünnen Wänden; viele ihrer Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit dieser Architektur. Am bekanntesten ist die Tatsache, dass die Quantisierung der elektronischen Wellenfunktionen rund um den Zylinder darüber entscheidet, ob Nanoröhren mit einem nur minimalen Unterschied in Durchmesser oder Chiralität metallisch oder halbleitend sind. Dank ihrer Hohlstruktur haben Nanoröhren zudem eine annähernd ideale Form für den Transport nanofluidischer Flüssigkeiten. Wie kürzlich von Liu et al.^[1] bei Versuchen mit einzelnen Nanoröhren gezeigt wurde, führt die Kombination von einem auf nur etwa 1 nm geschätzten Innendurchmesser, einem hohen Querschnittsverhältnis sowie perfekten sp²-hybridisierten Kohlenstoffseitenwänden zu überraschenden Beobachtungen, die unser Verständnis des Transports von Salzionen und Polyelektrolyten im Nanometerbereich auf die Probe stellen.

Das Interesse an nanoskaligen Durchlässen – oder auch Nanoporen –, die flüssigkeitsgefüllte Reservoirs trennen, hat während der letzten zwei Jahrzehnte ungemein zugenommen. Dieser Anstieg ist darauf zurückzuführen, dass dieses System die Ermittlung von Informationen über ein Objekt in Molekülgröße (z.B. die An- oder Abwesenheit eines Moleküls in der Pore) ermöglicht, indem ein elektrisches Signal genutzt wird (der Ionenfluss durch die Düse, der durch Größe und Ladung der blockierenden Moleküle beeinflusst wird). Untersuchungen von Nanoporen geben viele wichtige Einblicke in den Transport von Ionen und Biomolekülen,^[2] und man arbeitet an der Entwicklung von Nanoporentechneiken insbesondere für die DNA-Sequenzierung.^[3] Das Wissen um (oder noch besser, die Steuerung von) Größe, Form und Ladungsverteilung der Pore im oder nahe dem molekularen Größenbereich ist der Schlüssel, um Nanoporen zu nützlichen Hilfsmitteln für die Molekularbiologie und Biotechnologie zu machen. Biomolekulare Nanoporen waren die ersten Nano-

poren, die intensiv auf der Ebene einzelner Poren untersucht wurden;^[4] die enormen Vorteile dieser Systeme sind das Wissen um die genaue Struktur und Ladungsverteilung der Pore, die Reproduzierbarkeit ihres Verhaltens und die Möglichkeit, die Pore mithilfe der Bioverfahrenstechnik zu verändern. Kürzlich wurden auch Methoden entwickelt, um so genannte Festphasenporen in dünnen Membranen isolierender Materialien herzustellen.^[5] Zwar erreichen diese Bauelemente nicht ganz die atomare Genauigkeit der biologischen Nanoporen, allerdings sind sie stabil, robust und flexibel, um sie in komplexe Systeme zu integrieren.

Einwandige Kohlenstoffnanoröhren vereinen in sich einige der Vorteile dieser beiden Herangehensweisen. Die Nanoröhren haben Innendurchmesser von ähnlicher Größe wie der Durchmesser der DNA und eine auf atomarer Ebene weitgehend defektfreie Struktur (bis auf die Endabschnitte), und sie lassen sich gezielt funktionalisieren. Zudem sind die Kohlenstoffnanoröhren auch ausreichend robust, um die harschen Bedingungen der Mikrofabrikation zu überstehen, und sie können über elektrische Kontakte mit externen Schaltungen verbunden werden, um so erweiterte Funktionalitäten zu erhalten. Von isolierenden Membranen mit diversen eingebetteten Nanoröhren,^[6] bei denen jedes Molekül einem parallelen Kanal entspricht, der die beiden Seiten der Membran verbindet, wurde bereits berichtet. In ihren aktuellen Forschungen weiten Liu et al. dieses Konzept aus, indem sie die Ionentransporteigenschaften einzelner Nanoröhren untersuchen. Da große Unterschiede zwischen den einzelnen Nanoröhren beobachtet wurden, liefert dieser Ansatz viel umfangreichere Informationen als vorherige Gesamtmessungen. Allerdings ist die Konstruktion solcher Bauteile anspruchsvoll. Insbesondere muss sichergestellt sein, dass die Lösung tatsächlich durch das Loch der Röhre transportiert wird, anstatt durch Defektstellen in den umgebenden Isolatoren, die durch die Gegenwart der Nanoröhre verursacht werden. Ein vorteilhafter Effekt ist, dass gewachsene Nanoröhren geschlossene Enden aufweisen; der gewünschte Transport wurde nun dadurch sichergestellt, dass durch Ätzen diese Enden geöffnet wurden, sodass der Transport nur in gezielt ausgewählten Röhren erfolgte.

Wegen der geringen Volumina wäre die direkte Messung des Wasserdurchflusses durch eine Nanoröhre eine äußerst anspruchsvolle Aufgabe. Deshalb maßen Liu et al. den elektrischen Strom, der infolge der Reaktion der gelösten Ionen auf eine zwischen den beiden Reservoirs angelegte Span-

[*] Prof. S. G. Lemay
Kavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology
und
MESA⁺Institute for Nanotechnology, University of Twente
PO Box 217, 7500 AE Enschede (Niederlande)
Fax: (+31) 15-278-1202
E-Mail: s.g.lemay@utwente.nl
Homepage: <http://lemaylab.tudelft.nl/>

[**] Dank an C. Meyer und C. Dekker für die Diskussionen.

nung floss. Die Ionenleitfähigkeit in manchen Bauteilen war viel höher, als man anhand der einfachen Geometrie und des Ohmschen Gesetzes erwarten würde, in Einklang mit Messungen an Membranen, die eine große Zahl doppelwandiger Kohlenstoffnanoröhren enthielten.^[6] Noch überraschender – und schwer aus den Gesamtmessungen abzuleiten – war die Tatsache, dass alle Nanoröhren, die diese ungewöhnlich hohe Leitfähigkeit zeigten, metallisch waren, während die halbleitenden Nanoröhren systematisch eine geringere Leitfähigkeit aufwiesen. Ein solch direkter Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Röhre, durch die die Ionen transportiert werden, ist ein verblüffender Befund.

Nachdem Liu et al. gezeigt hatten, dass Nanoröhren einzeln angesprochen werden konnten, nahmen sie sich als nächstes des gleichen Transportprozesses bei kurzen Oligomeren einzelsträngiger DNA an, die dünn genug sind, um in eine Nanoröhre zu passen. Die Translokation der DNA wurde durch Anwendung der Polymerasekettenreaktion (PCR) auf elegante Weise bestätigt. Bemerkenswerterweise fand diese Verlagerung nur in den „anormalen“ metallischen Nanoröhren mit einer hohen Ionenleitfähigkeit statt. Der DNA-Transport wurde auch durch temporäre Signale im Ionenstrom angezeigt. Zuerst beobachtete man einen langsamen, stetigen Anstieg des Hintergrundstroms. Anschließend erschienen hohe Stromspitzen in unregelmäßigen Zeitintervallen, wobei jeder dieser Spitzen sofort ein stufenartiger Abfall des Hintergrundstroms folgte. Der Vergleich der PCR- und der Transportdaten lässt darauf schließen, dass jede Spitze mit dem Transport einiger Dutzend DNA-Moleküle in Zusammenhang steht, was bedeuten könnte, dass DNA irgendwie in den Nanoröhren für eine längere Zeitspanne „gelagert“ wird.

Diese Befunde unterscheiden sich deutlich von den Beobachtungen bei herkömmlichen Nanoröhren, in denen das Passieren eines DNA-Moleküls wegen des elektrischen Feldes, das den Ionenstrom bewirkt und auch die DNA beeinflusst, schnell erfolgt. Unter ähnlichen Bedingungen wird die Translokation in herkömmlichen Nanoröhren ebenfalls durch eine Stromspitze begleitet. Dieser Strom entsteht in erster Linie nicht – vielleicht gegen jede Erwartung – durch die negative Ladung der DNA, sondern vielmehr dadurch, dass die DNA eine Hülle von kompensierenden, positiv geladenen Ionen mit sich zieht. Wie in Abbildung 1a gezeigt, ermöglicht der Transport dieser Ionen mit der DNA einen zusätzlichen Strompfad, wenn sich die DNA in der Pore befindet. In den Versuchen von Liu et al. sind die DNA-Oligomere deshalb deutlich kürzer als die Nanoröhren, um einen „Kurzschluss“ des ganzen Kanals durch ein einziges DNA-Molekül auszuschließen. Der beobachtete langsame Anstieg des Hintergrundstroms könnte stattdessen der kleinere Beitrag zur Ionenleitfähigkeit einer größeren Zahl von DNA-Molekülen sein, die sich langsam in der Nanoröhre ansammeln (Figure 1b), um dann bei Stromspitzen gleichzeitig freigesetzt zu werden.

Diese Beobachtung führt zu der Frage, warum sich die DNA nicht schnell durch die Nanoröhre bewegt, wie in einer herkömmlichen Nanopore. Es gibt mehrere Elemente, die hierbei vermutlich eine Rolle spielen: Erstens ist einzelsträngige DNA dafür bekannt, an (das Äußere von) Kohlenstoffnanoröhren zu binden,^[7] was dazu führen könnte, dass

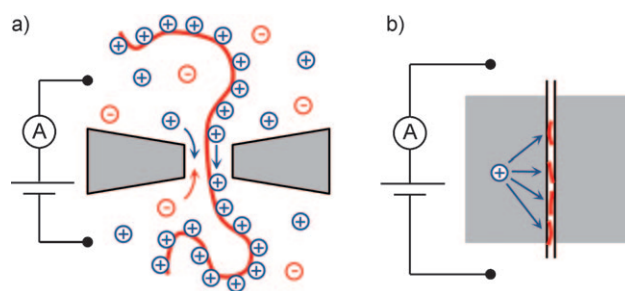


Abbildung 1. a) DNA-Translokation durch eine Festphasenpore hindurch. Positiv geladene Gegenionen, die entlang der DNA wandern, können den Ionenstrom erhöhen. b) Vermutete Anordnung in einer Kohlenstoffnanoröhre. Kurze DNA-Oligomere können die beiden Enden der Nanoröhre nicht überbrücken; stattdessen sammeln sie sich innerhalb der Röhre an, was zu einer Anreicherung der Gegenionen führt.

die Innenseite der Nanoröhre mit einer DNA-Schicht bedeckt ist. Allerdings erklärt dieser Effekt noch nicht alleine die Spitzen. Zweitens verursacht das Passieren eines Ionenstroms durch einen Nanokanal, dessen Wände nicht durchgehend geladen sind, beträchtliche nichtlokale Umverteilungen der Ionen mit Gebieten von Anreicherungen und Verarmungen sowohl an Kationen als auch an Anionen.^[8] Da die DNA selbst stark geladen ist, könnte eine ähnliche Bündelung zur Anreicherung innerhalb der Nanoröhre beitragen. Ein Hinweis auf eine solche Ionenverteilung wäre die Gleichrichtung des Ionenstroms. Da eine Gleichrichtung des Stroms tatsächlich bei den Versuchen von Liu et al. gefunden wurde, liegt eine entsprechende Vermutung nahe. Drittens könnte der Transport durch die Tatsache beeinflusst sein, dass die Nanoröhren selbst stark leitend sind. Elektronen innerhalb der Nanoröhre können sich derart umordnen, dass ein externes Feld abgeschirmt werden kann, sodass die elektrische Krafteinwirkung auf die Ionen und die DNA in der Nanoröhre verringert wird. Das Ausmaß der Abschirmung hängt zum Teil von der Beziehung zwischen dem chemischen Potential der Elektronen und der Nettoladungsdichte ab. Da sich diese Beziehung bei metallischen und halbleitenden Nanoröhren unterscheidet, könnte die Abschirmung ihren Anteil an den einzigartigen Eigenschaften der metallischen Nanoröhren für Ionentransporte haben.

Das neue Wissen um das Zusammenspiel zwischen spezifischen Wechselwirkungen, Abschirmung und den elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren bietet eine neue Gelegenheit, unser Verständnis von Ionen- und Polyelektrolyt-Transporten im Nanometerbereich zu prüfen. Im Hinblick auf die Verwirklichung neuer Funktionalitäten ist die unerwartete Abhängigkeit des Ionen- und DNA-Transports von den elektronischen Eigenschaften faszinierend. Da es möglich ist, halbleitende Nanoröhren durch elektrostatische Dotierung bezüglich ihrer wesentlichen Merkmale in metallische Leiter umzuwandeln, sind Bauteile denkbar, in denen ein elektrostatisches Potential genutzt wird, um die DNA-Translokation ein- oder auszuschalten.

Eingegangen am 24. Februar 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

- [1] H. Liu, J. He, J. Tang, H. Liu, P. Pang, D. Cao, P. Krstic, S. Joseph, S. Lindsay, C. Nuckolls, *Science* **2010**, 327, 64–67.
- [2] J. J. Kasianowicz, J. W. F. Robertson, E. R. Chan, J. E. Reiner, V. M. Stanford, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 737–766.
- [3] D. Branton, D. W. Deamer, A. Marziali, H. Bayley, S. A. Benner, T. Butler, M. Di Ventra, S. Garaj, A. Hibbs, X. Huang, S. B. Jo-
vanovich, P. S. Krstic, S. Lindsay, X. S. Ling, C. H. Mastrangelo, A. Meller, J. S. Oliver, Y. V. Pershin, J. M. Ramsey, R. Riehn, G. V.

- Soni, V. Tabard-Cossa, M. Wanunu, M. Wiggan, J. A. Schloss, *Nature Biotechnol.* **2008**, 26, 1146–1153.
- [4] J. J. Kasianowicz, E. Brandin, D. Branton, D. W. Deamer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 13770–13773.
- [5] C. Dekker, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 209–215.
- [6] J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, O. Bakajin, *Science* **2006**, 312, 1034–1037.
- [7] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 338–342.
- [8] R. Karnik, C. Duan, K. Castelino, H. Daiguji, A. Majumdarpp, *Nano Lett.* **2007**, 7, 547–551.

Analysieren Sie richtig!



VERONIKA R. MEYER Praxis der Hochleistungs- Flüssigchromatographie

10., vollst. überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-32046-2
2009 396 S. mit 211 Abb. Broschur
€ 59,90

Der Klassiker unter den HPLC Büchern jetzt in
10. Auflage. Mit vielen aktuellen Themen und
Ergänzungen ein Muss für alle Anwender.

Anwender der HPLC benötigen ein breites theoretisches und
praktisches Wissen. In diesem Standardwerk wird beides vermittelt.
Es erklärt Theorie, apparative Grundlagen, die verschiedenen HPLC-
Prinzipien. In der neuen Auflage wurden viele neue Techniken der
letzten Jahre, z.B. Laser Induced Fluorescence, Hydrophilic Inter-
action Chromatography und Comprehensive 2D-Chromatography,
aufgenommen.

Rezensionen zur neunten Auflage:

Hier findet man auf einen Blick das Praxiswissen, was man sich
sonst mühsam zusammensuchen muss.“
www.chemieonline.de



VERONIKA R. MEYER Fallstricke und Fehlerquellen der HPLC in Bildern

3., überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-31268-9
2006 194 S. mit 94 Abb. Broschur € 49,90

Wer mit der HPLC arbeitet, hat mit einer Vielzahl
von Fallstricken und Fehlerquellen zu tun. Mit
13 neuen Beispielen schildert Veronika Meyer in
dieser dritten Auflage fast 100 dieser Probleme.

Alle Beispiele werden mit einem knappen, aussagekräftigem Text
und einer informativen Abbildung dargestellt. Jeder Anwender findet
so schnell heraus, wie er Fehlerquellen beseitigen und Fallstricken
aus dem Weg gehen kann.

„Eine praxisnahe Hilfe für zuverlässige und richtige Analysenergeb-
nisse!“ *sicher ist sicher*

Engl. Ausgabe:

VERONIKA R. MEYER
Pitfalls and Errors of HPLC in Pictures
2., überarb. u. erw. Aufl.

ISBN: 978-3527-31372-3
2006 199 S. mit 87 Abb. Broschur € 47,90



Wiley-VCH, Kundenservice, Postfach 10 11 61, D-69451 Weinheim, Germany
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de

WILEY-VCH