

**Einfluss von DNA-Schichten
und von DNA-Nanopartikeln mit wohl-definierten Formen
auf die Orientierung von Flüssigkristallen**

Der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn vorgelegte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat.-

von

Bingru Zhang

Paderborn, September 2020

Erster Gutachter: Prof. Dr. Heinz-Siegfried Kitzerow

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Tim Liedl

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit unterstützt und zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Dr. Kitzrow danke ich für die Möglichkeit, an einer spannenden und interessanten Aufgabenstellung arbeiten zu können, die intensive Betreuung, zahlreiche Ratschläge und das mir entgegegebrachte große Vertrauen während der Arbeit.
- Herrn Prof. Dr. Liedl danke ich für die Einführung in die DNA-Origami, die hervorragende Kollaboration und auch die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens.
- Herrn Prof. Dr. Huber danke ich für die hilfreichen Ratschläge zur Lichtstreuung und auch für die bereitwillige Übernahme der Position des dritten Prüfers.
- Frau Prof. Dr. Fechner danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Des Weiteren bedanke ich mich bei:

- Dr. Jürgen Schmidtke für die Zusammenarbeit beim Aufbau von Fluorenzenz-Messanlagen und die Hilfsbereitschaft in Fragen der apparativen Unterstützung.
- Benjamin Hämisch und Fabian Kollmann für die Lichtstreu-Messungen und die daraus resultierenden Diskussionen.
- Nadine Buitkamp, Charlotte Kielar und Yang Xin für die AFM-Messung.
- Kevin Martens, Luisa Kneer, Timon Funck, Linh Nguyen, Ricarda Berger, Mihir Dass und Susanne Kempter für die DNA-Origami-Designs und die Hilfe im LMU-Labor.
- David Becker und Dr. Joachim Vollbrecht für das Korrekturlesen.
- allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Physikalischen Chemie für die angenehme Atmosphäre und die stete Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, die mich während meiner Doktorarbeit unterstützt haben.

Kurzfassung zur Dissertation „Einfluss von DNA-Schichten und von DNA-Nanopartikeln mit wohl-definierten Formen auf die Orientierung von Flüssigkristallen“

Sowohl DNA als auch lyotrope Flüssigkristalle (geordnete Flüssigkeiten) spielen in der belebten Natur eine äußerst wichtige Rolle. Hier wurde in verschiedenen Modellsystemen die Wechselwirkung zwischen DNA-Schichten bzw. -Partikeln und der flüssigkristallinen Ordnung studiert. Es wurde eine neue Ausrichtungstechnik entwickelt, um einheitlich ausgerichtete DNA-Filme herzustellen. Substrate mit diesen gut ausgerichteten Schichten können wiederum verwendet werden, um einen thermotropen Flüssigkristall gleichmäßig auszurichten. Ferner wurden mittels basensequenzgesteuerter selbstorganisierter Faltung von DNA (DNA-Origami) stäbchen- und scheibenförmige Nanopartikel hergestellt und in einem lyotropen chromonischen Flüssigkristall [einer wässrigen Lösung von Natriumcromoglicat (DSCG)] dispergiert. Der Einfluss der DNA-Partikel auf den Ordnungsgrad der Orientierung des Flüssigkristalls wurde mit polarisierter Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Es wurde festgestellt, dass Nanostäbchen mit einem großen Aspektverhältnis (Länge zu Breite) bei geringen Konzentrationen ($< \approx 10 \text{ nM}$) die Orientierungsordnung nur geringfügig verringern, während kürzere kompakte Nanostäbchen und insbesondere Nanoscheiben den Ordnungsgrad in größerem Maße reduzieren. Untersuchungen mit Hilfe von statischer und dynamischer Lichtstreuung zeigen, dass bei höheren Konzentrationen ($> 10 \text{ nM}$) die DNA-Partikel bereits in einer isotropen Pufferlösung agglomerieren. Dies erschwert die Herstellung von flüssigkristallinen Nano-Kompositen mit einer hohen DNA-Partikel-Konzentration.

Abstract of the Ph. D. dissertation "Influence of DNA layers and DNA nanoparticles with well-defined shapes on the orientation of liquid crystals"

Both DNA and lyotropic liquid crystals (ordered liquids) play an extremely important role in the nature of life. In this work, interactions between DNA layers or DNA particles and the liquid-crystalline order was studied in various model systems. A new alignment technique has been developed to produce uniformly aligned DNA films. In turn, substrates with these well-aligned layers can be used to align a thermotropic liquid crystal. Furthermore, rod-shaped and disk-shaped nanoparticles were fabricated by a base sequence-controlled self-organized folding of DNA (DNA origami), and then dispersed in a lyotropic chromonic liquid crystal [an aqueous solution of sodium cromoglycate (DSCG)]. The influence of the DNA particles on the orientational order parameter of the liquid crystal was studied using polarized fluorescence spectroscopy. It was found that nanorods with a large aspect ratio (length to width ratio) at low concentrations ($< \approx 10$ nM) reduce the orientational order only slightly, while shorter, compact nanorods and especially nanosheets reduce the order parameter to a larger extent. Investigations by means of static and dynamic light scattering show that the DNA particles agglomerate at higher concentrations (> 10 nM), even in an isotropic buffer solution. This makes the production of liquid-crystalline nanocomposites with a high DNA particle concentration more difficult.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Ziel der Arbeit.....	1
2. Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 DNA-Nanotechnologie	3
2.1.1 Aufbau und Eigenschaften der Desoxyribonukleinsäure	3
2.1.2 Anfänge der DNA-Nanotechnologie	5
2.1.3 DNA-Origami-Technik.....	7
2.2 Flüssigkristalle	16
2.2.1 Thermotrope Flüssigkristalle	16
2.2.2 Lyotrope Flüssigkristalle	19
2.2.3 Physikalische Eigenschaften von Flüssigkristallen.....	23
3. Experimentelle Methoden.....	37
3.1 Herstellung und Charakterisierung von DNA-Nanopartikeln mit Hilfe der Origami-Technik	37
3.1.1 Design der DNA-Origami-Nanopartikel.....	37
3.1.2 Faltung von DNA-Origami-Nanostrukturen.....	39
3.1.3 Reinigung der gefalteten 18-Helixbündel.....	42
3.1.4 Konzentrationsmessungen	48
3.1.5 Rasterkraftmikroskopie.....	50
3.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie.....	54
3.1.7 Herstellung von Multimeren und Dimeren	55
3.1.8 Funktionalisierung mit Gold-Nanostäbchen	60
3.2 Präparation lyotroper chromonischer Flüssigkristalle	65
3.2.1 Materialien.....	65
3.2.2 Messzellen	65
3.2.3 Optische Untersuchung der Phasenübergänge	67
3.2.4 Spektroskopische Untersuchungen	69
3.2.5 Untersuchung des linearen Dichroismus.....	70
3.3 Lichtstreuung von DNA-Origami-Nanostäbchen.....	72
3.3.1 Lichtstreuung-Messsystem	72
3.3.2 Probenvorbereitung.....	73
4. Ergebnisse und ihre Bedeutung	75

4.1 Herstellung von Orientierungsschichten mit DSCG/DNA.....	75
4.1.1 Präparation der Orientierungsschichten.....	75
4.1.2 Charakterisierung der orientierten Schicht.....	76
4.1.3 Präparation einer Testzelle mit dem thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993	84
4.1.4 Orientierung der Testzelle mit dem thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993	84
4.1.5 Zusammenfassung	91
4.2 Erfahrungen bei der DNA-Origami-Synthese	92
4.2.1 Herstellung und Reinigung von DNA-Origami	92
4.2.2 Herstellung von 18HB-Multimeren und 18HB-Dimeren.....	98
4.2.3 Herstellung von 18HB mit Gold Nanostäbchen (AuNR).....	101
4.3 Selbstorganisierte lytrop chromonische Flüssigkristalle in wässriger Lösung.....	103
4.3.1 Phasendiagramm von DSCG in Wasser.....	103
4.3.2 Absorption von DSCG in Wasser	105
4.3.3 Linearer Dichroismus von DSCG	110
4.3.4 Einfluss des pH-Werts und der Salzkonzentration auf das DSCG-Phasendiagramm	111
4.3.5 Zusammenfassung	116
4.4 Lichtstreuung von DNA-Origami in einer isotropen Lösung.....	119
4.4.1 Ergebnisse der statischen Lichtstreuung für 18HB- und 24HB-Lösungen	120
4.4.2 Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung für 18HB- und 24HB-Lösungen	130
4.4.3 Zusammenfassung	134
4.5 Einbetten von DNA-Origami in einen lytropen chromonischen Flüssigkristall.....	136
4.5.1 Herstellung der Nanokomposite-Testzellen	137
4.5.2 Charakterisierung der ausgerichteten Probe.....	139
4.5.3 Die Änderung der Orientierungsordnung	139
4.5.4 Zusammenfassung	146
5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Dissertation	149
6. Literaturverzeichnis.....	152
7. Anhang	161
7.1 Basensequenz der Gerüststränge und Klammerstränge für die DNA-Origami-Nanostrukturen	161
7.2 Erläuterungen zur elektrischen Polarisation und zur Doppelbrechung in Flüssigkristallen	210
7.3 Liste veröffentlichter Publikationen	218

1. Motivation und Ziel der Arbeit

Diese Doktorarbeit beschäftigt sich mit dem Einfluss von DNA-Schichten und von DNA-Nanopartikeln mit wohl-definierten Formen auf die Orientierung von Flüssigkristallen. Dazu werden in drei speziellen Systemen die Wechselwirkungen von DNA-Molekülen und lyotropen chromonischen Flüssigkristallen bzw. die Agglomeration in isotropen Lösungsmitteln untersucht. Im ersten Fall wurde die Flüssigkristallphase untersucht, die DNA-Moleküle oder Flüssigkristall-Moleküle aus Natriumcromoglicat (engl.: di-sodium cromoglycate, DSCG) in Wasser bilden können, und die Orientierung von Molekülen in der Flüssigkristallphase. Im zweiten System geht es um das Dispersionsverhalten gefalteter komplexer DNA-Origami-Moleküle in einer isotropen Lösung. Das dritte System ist das komplizierteste: Hier wurden die Dispersion von DNA-Origami-Nanopartikeln in einer chromonischen flüssigkristallinen Phase und der Einfluss der Nanopartikel auf den Grad der Orientierung des Flüssigkristalls untersucht.

Ein lyotroper chromonischer Flüssigkristall (engl.: *lyotropic chromonic liquid crystal*, LCLC) besteht typischerweise aus ionischen, aromatischen Molekülen, die aufgrund einer starken π - π -Dispersionswechselwirkung kolumnare Aggregate bilden. Allgemein sind LCLCs sehr vielseitig und zeichnen sich durch eine Kombination von zwei Vorteilen aus: Einerseits basieren sie – wie die meisten lyotropen Flüssigkristalle – auf wässrigen Lösungen, andererseits besitzen sie – wie die meisten thermotropen Flüssigkristalle – eine relativ hohe optische Anisotropie. Viele LCLC-Verbindungen sind auch biokompatibel, d. h. ungiftig und können beispielsweise als Lebensmittelzusatzstoffe oder Arzneimittel verwendet werden. Leider sind LCLCs schwer auszurichten [1, 2]. Erst in den vergangenen sieben Jahren wurden einige Verfahren beschrieben, um eine parallele [3, 4, 5] Ausrichtung der Molekülaggregate zu erhalten. Eine einheitliche Ausrichtung auf einer großen Fläche (z. B. 1 cm^2) zu erreichen, ist jedoch eine große Herausforderung. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde unter anderem eine neue Orientierungsmethode gefunden, die nicht nur eine gute Ausrichtung von LCLC-Aggregaten in wässriger Lösung ermöglicht, sondern auch einheitlich orientierte, trockene LCLC-Schichten liefert. Das Dispergieren von Nanopartikeln in einer Matrix ist eine vielversprechende Strategie zur Entwicklung neuer Nanokomposite, d. h. maßgeschneideter Funktionsmaterialien, die die

Eigenschaften ihrer Komponenten kombinieren oder sogar übertreffen. Die Herstellung solcher Partikel im Nanometerbereich kann durch eine schrittweise Verbesserung der Auflösung herkömmlicher Techniken wie Formen, Stempeln, Fotolithografie oder Elektronenstrahllithografie („Top-Down“-Strategie) erreicht werden. Ein weiterer Ansatz ist der Aufbau von Nanostrukturen aus einzelnen Molekülen oder supermolekularen Aggregaten („Bottom-Up“-Strategie). Im Mittelpunkt dieser Doktorarbeit steht ein Bottom-Up-Ansatz, der selbstorganisierende Eigenschaften ausnutzt. Dieser basiert auf der Selbstorganisation von DNA-Molekülen. Diese sogenannte DNA-Origami-Technik basiert auf der Kombination einer natürlichen einzelsträngigen DNA aus Bakteriophagen – dem Gerüststrang (engl.: scaffold) mit etwa 7000 Nukleotiden – mit 100 bis 200 kürzeren, einzelsträngigen DNA-Oligomeren – den Klammersträngen (engl.: staples) mit jeweils 30 bis 50 Nukleotiden –, die jeweils zwei spezifische Stellen des Gerüststrangs miteinander verbinden. Hierdurch wird das Gerüst in eine wohldefinierte Endform gebracht.

Der Schwerpunkt der Arbeit besteht darin, Komposite zu untersuchen, die DNA-Origami-Nanopartikel mit LCLCs kombinieren. Solche Komposite könnten viel komplexere photonische Nanostrukturen enthalten als jedes zuvor untersuchte Flüssigkristall-Nanokomposit. In einer früheren Untersuchung wurde gezeigt worden, dass ein LCLC aufgrund einer geeigneten Oberflächenbehandlung ausgerichtet werden kann und dass seine einheitlich ausgerichtete kolumnare Phase die Möglichkeit bietet, die Anordnung kolloidaler Partikel in parallelen Bändern zu bewirken [5]. Inspiriert von diesem Experiment soll meine Doktorarbeit klären, ob auch die komplizierten DNA-Origami-Nanopartikel in LCLCs eingebettet werden können und ob sie ggf. die Orientierung von den LCLCs beeinflussen. Die Qualität der Ausrichtung von DSCG kann durch den skalaren Orientierungsordnungsgrad nach Zvetkov ($S := \frac{1}{2}(3 \cos^2 \vartheta - 1)$) beschrieben werden, wobei ϑ der Winkel zwischen einem Moleküllaggregat und dem lokalen Direktor ist, und die Klammern die Mittelung des Ensembles angeben.

2. Grundlagen und Stand der Technik

2.1 DNA-Nanotechnologie

Die DNA-Nanotechnologie basiert auf der Basenpaarung. Das folgende Kapitel beschreibt den Entwicklungsprozess der DNA-Nanotechnologie im Hinblick auf die Herstellung von DNA-Nanostrukturen, von der einfachen DNA- Kachel-Assemblierung bis hin zur komplexen DNA-Origami-Technik.

2.1.1 Aufbau und Eigenschaften der Desoxyribonukleinsäure

Desoxyribonukleinsäure (engl.: Deoxyribonucleic acid, DNA) ist der Träger der Erbinformation. Die DNA ist ein Biopolymer, das sich aus zwei antiparallelen, komplementären Strängen zusammensetzt, um eine rechtshändige Doppelhelixkette bilden. Ihre makromolekulare Struktur besteht aus sich wiederholenden Nukleotiden. Jedes Nukleotid besteht aus einem Zucker (Desoxyribose), einer Nukleobase (Adenin (A), Cytosin (C), Guanin (G) oder Thymin (T)) und Phosphat. Der Zucker und die Nukleobase liegen auf der Mittelachse der Doppelhelix, während die Phosphate außerhalb der Helixachse liegen. Jedes Nukleotid ist mit einem benachbarten Nukleotid über den Zucker Desoxyribose und das Phosphat verbunden, was als Phosphat-desoxyribose Rückgrat bezeichnet wird. Das Grundprinzip der DNA-Struktur ist die spezifische Watson-Crick-Basenpaarung durch Wasserstoffbrückenbindungen. Die Nukleobasen (A, C, G und T) knüpfen über Wasserstoffbrückenbindungen aneinander, und sogenannte Basenpaare (engl.: base pairs, bp) werden gebildet. Diese Basenpaarung ist hochgradig spezifisch, das heißt, Adenin kann nur durch zwei Wasserstoffbrücken an Thymin binden und Cytosin durch drei Wasserstoffbrücken nur an Guanin binden (Abb. 2.1).

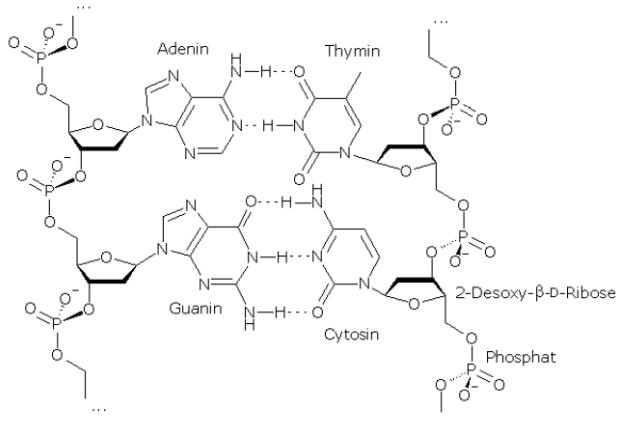


Abb. 2.1: Zwei komplementäre DNA-Einzelstränge gebunden zu einem DNA-Doppelstrang.

Mit Hilfe dieser Basenpaarung fügen sich zwei einzelsträngige DNA (engl.: single-stranded DNA, ssDNA) Moleküle mit einer komplementären Sequenz zusammen. Die resultierende doppelsträngige DNA (engl.: double-stranded DNA, dsDNA) hat eine charakteristische Doppelhelix-Struktur, welche einen Durchmesser von 2 nm, einen Abstand der Basen von 0,34 nm und eine helikale Periodizität von 10 - 10,5 Nukleotidpaaren pro Umdrehung oder etwa 3,5 nm pro Umdrehung aufweist (Abb. 2.2). Die Bildung einer doppelsträngigen DNA aus DNA-Einzelsträngen wird Hybridisierung genannt. Verglichen mit den anderen Polymeren ist dsDNA ein relativ steifes Molekül und lässt sich daher gut als Baumaterial für molekulare Strukturen verwenden.

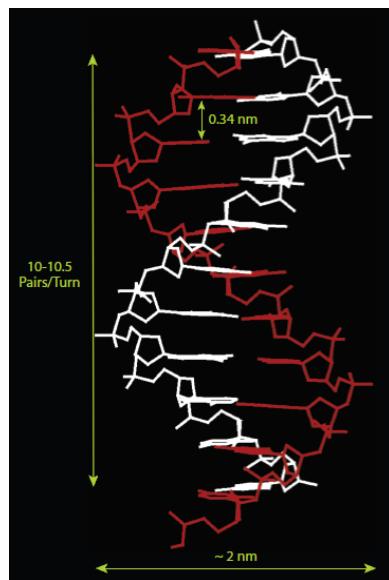


Abb. 2.2: Doppelhelix-Struktur der DNA [6].

2.1.2 Anfänge der DNA-Nanotechnologie

Die DNA-Nanotechnologie nutzt hauptsächlich die Eigenschaften der Größe der DNA im Nanometerbereich, die starre Struktur und die Codierbarkeit, um verschiedene Nanostrukturen zu konstruieren, die in der Biomedizin, Chemie, Optik, Elektronik für Materialien und in anderen Bereichen eingesetzt werden. Die Entwicklung der DNA-Nanotechnologie hat das Verständnis für DNA als biologisches Makromolekül aufgefrischt. Sie kann nicht nur als Träger genetischer Informationen für das Leben, sondern auch als Konstruktionswerkzeug für Nanostrukturen verwendet werden. Seit 1982 hat sich die DNA-Nanotechnologie fast 40 Jahre lang weiterentwickelt [7]. Das erste Beispiel war die Kachel-Assemblierung (engl.: Tile-Assembly), bei der die Konstruktion von einfachen DNA-Kreuzstrukturen zu einem DNA-Strukturmodul realisiert wurde, wodurch eine Vielzahl von DNA-Nanographen aufgebaut wurden [8-11]. Im Jahr 2006 hat die Entwicklung der DNA-Origami Technik die Konstruktion von DNA-Nanostrukturen weiterentwickelt [12-16]. Auf dieser Basis wurde 2018 eine präzise und kontrollierbare Selbstorganisationskonstruktion komplexer DNA-Muster realisiert.

1982 schlug N. C. Seeman erstmals vor, neben der linearen doppelsträngigen DNA-Struktur auch die kreuzförmige Struktur zu nutzen. Wenn die Linearität unterbrochen wird und zwei DNA-Doppelhelices ausgetauscht und wieder miteinander verknüpft sind, wird eine sogenannte „Holliday Kreuzung“ (engl.: Holliday Junction) realisiert [7]. Hierbei sind vier ssDNAs miteinander hybridisiert, die nur teilweise komplementär zueinander sind. So entsteht eine Kreuzung aus vier teilkomplementären ssDNAs. Wenn durch ein geeignetes Design die komplementäre Basenpaarung zwischen den vier Einzelsträngen einzigartig ist, kann eine feste kreuzförmige Holliday-Struktur erhalten werden (Abb. 2.3 (a)). Wenn geeignete „klebrige Enden“ (engl.: sticky ends) an den Enden der vier Arme der kreuzförmigen Struktur mit wenigen Basen über das Ende hinausragen, können mehrere kreuzförmige Struktureinheiten durch komplementäre Basenpaarung zu einer großen zweidimensionalen oder sogar dreidimensionalen komplexen Struktur zusammengesetzt werden (Abb. 2.3 (b)). Im darauffolgenden Jahr entwarfen Seeman und Mitarbeiter diese feste Kreuzstruktur, die als "vierarmige Kreuzung" (engl.: four-way junctions) bezeichnet wird. Eine vierarmige Kreuzung wird als eine Kachel bezeichnet, und mehrere Kacheln können durch klebrige Enden miteinander verbunden werden, um eine zweidimensionale Struktur zu erhalten.

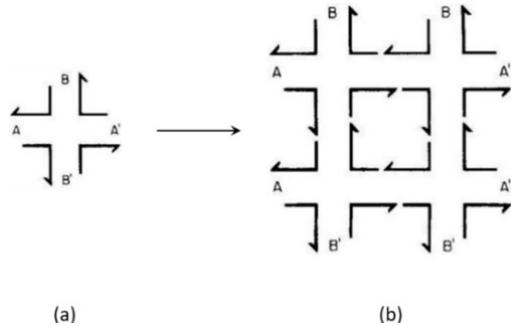


Abb. 2.3: (a) Vierarm-Kreuzung, A, A', B und B' sind klebrige Enden (b) Vier Vierarm-Kreuzungen werden durch Hybridisierung von klebrigen Enden miteinander verbunden [7].

Im Jahr 1993 forschten N. C. Seeman und Mitarbeiter auf der Grundlage der vierarmigen Kreuzung weiter und ordneten zwei Doppelhelix-Strukturen nebeneinander an und führten eine Überkreuzung (engl.: crossover) ein, um eine stabilere Kachelstruktur namens Doppelkreuzung (engl.: Double Crossover, DX) zu bilden [8]. Es gibt verschiedene Arten von DX, abhängig davon, ob die relativen Richtungen der beiden DNA-Doppelhelixachsen parallel oder antiparallel sind. Da Experimente jedoch bestätigten, dass ein paralleles DX im Nanoaufbau nicht gut funktioniert, wurden in der späteren Zeit häufig antiparallele DXs verwendet (Abb. 2.4). Die Verwendung von DXs zum Aufbau einer zweidimensionalen planaren Struktur ist ein Meilenstein in der DNA-Nanostrukturierung. Aber dieser Ansatz weist noch die Probleme einer unkontrollierbaren Form und Größe der Nanostruktur und der strukturellen Stabilität von DXs auf. Darüber hinaus war der Aufbau komplexerer dreidimensionaler Strukturen immer noch eine Herausforderung.



Abb. 2.4: Diese supramolekulare Doppelkreuzung (DX) besteht aus fünf DNA-Einzelsträngen. Es gibt zwei Überkreuzungspunkte, an denen sich die Stränge von einer Domäne in die andere kreuzen [17].

Im Jahr 2003 ersetzten H. Yan und Mitarbeiter auf der Grundlage der Vierarmkreuzung und des DX die einzelne Doppelhelix jedes Arms durch eine Doppelhelix-Struktur mit einer internen Kreuzung (DX Struktur) und entwickelten so eine Kreuzkachel (Abb. 2.5). Diese kombiniert die Vorteile der vierarmigen Kreuzung und des DX, außerdem wurde die strukturelle Stabilität verbessert [10].

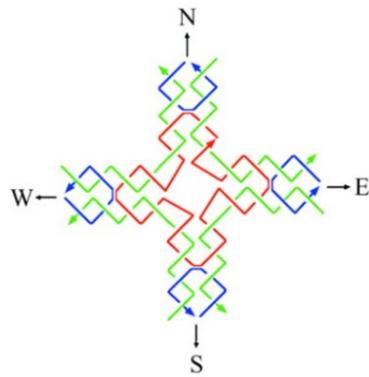


Abb. 2.5: Kreuzkachel-Struktur. Die Kachel enthält neun Oligonukleotide; Ein vierarmiger Übergang ist in jede Richtung ausgerichtet (N, S, E, W); Der rote Strang ist an allen vier Übergängen beteiligt und verbindet die benachbarten Übergänge [10].

2.1.3 DNA-Origami-Technik

Im Jahr 2006 entwickelte P. W. K. Rothemund eine neue DNA-Selbstorganisationstechnologie namens DNA-Origami-Technik [12]. Er wählte die DNA M13mp18 von Bakteriophagen als lange Kette und verwendete dann mehr als zweihundert kurze einzelsträngige DNA-Moleküle, um die lange Kette durch das Prinzip der Basenpaarung zu einem gewünschten zweidimensionalen Muster zu falten. Basierend auf dieser Methode hat Rothemund eine Vielzahl von symmetrischen flachen Mustern wie Rechtecke, Dreiecke, fünfzackige Sterne und sogar lächelnde Gesichter erhalten (Abb. 2.6). Zusätzlich weisen die nach diesem Verfahren konstruierten Nanomuster eine gute Adressierbarkeit auf, und die Einführung der Klammerstruktur an geeigneten Positionen kann auch zweidimensionales Graphen mit unterschiedlichen Mustern ermöglichen.

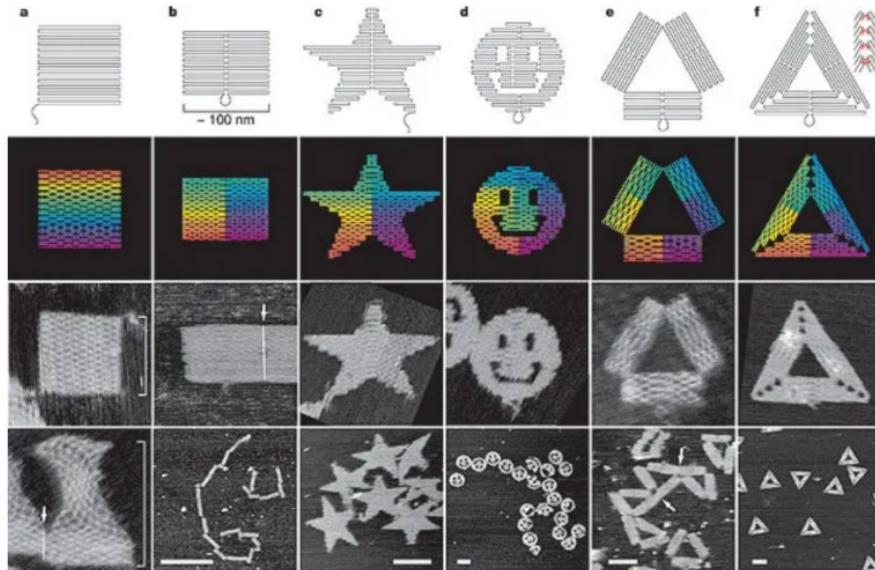


Abb. 2.6: Zweidimensionale Origami Strukturen [12].

Für die DNA-Origami-Technik ist ein langer einzelsträngiger DNA-Gerüststrang (engl.: scaffold strand) nötig, der als Gerüst für die Struktur verwendet wird. Er kann aus Bakteriophagen gewonnen und durch Klonen modifiziert werden. Um eine Origami-Struktur zu bekommen, werden viele kürzere einzelsträngige Klammerstränge (engl.: staple strands) synthetisiert, deren Basensequenzen komplementär zu bestimmten Abschnitten des Gerüststrang sind. Auf Grund der spezifischen Bindungen zwischen den komplementären Basen hybridisieren Gerüststrang und Klammerstränge miteinander und formen Doppelhelices an vorher festgelegten Stellen. Das bedeutet, dass der Gerüststrang mit Hilfe einer großen Anzahl von Klammersträngen an vielen Positionen mit sich selbst verknüpft und in die gewünschte Form gefaltet wird (Abb. 2.7).

Wenn die Klammerstränge zusammen mit dem Gerüststrang in einer Salzlösung erst erhitzt und danach langsam und kontrolliert herunter gekühlt werden, binden die Klammerstränge bei der Abkühlung an ihre komplementäre Stelle auf dem Gerüststrang und ordnen die Doppelhelices an. Die Salz-Kationen kompensieren die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen Klammerstränge, um eine vollständige Selbstassemblierung zu gewährleisten.

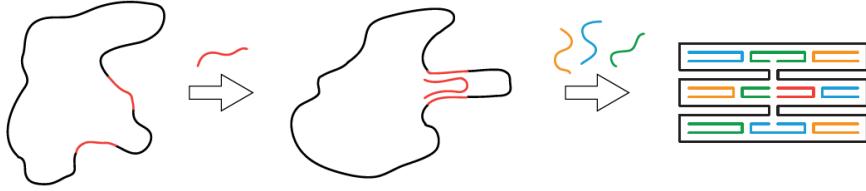


Abb. 2.7: Die DNA-Origami-Technik basiert auf dem Falten des Gerüststrangs durch viel kürzere synthetisierte Klammerstränge [18].

Dieser Vorgang ist einfacher als der Zusammenbau von Kacheln, und das Konzentrationsverhältnis jeder Komponente muss nicht sehr genau sein. Außerdem sind die durch die DNA-Origami-Technik erhaltenen Produkte komplexer und keine einfachen geometrischen Formen mehr. Die nanoassemblierte Struktur weist im Inneren viele Kreuzstrukturen auf, was die Stabilität der Struktur erheblich erhöht. Es kann gesagt werden, dass die Entwicklung der DNA-Origami-Technik einen großen Fortschritt in der DNA-Nanotechnologie bedeutet.

Im Jahr 2006 konstruierten L. Qian und Mitarbeiter das erste asymmetrische Nanomuster mit der DNA-Origami-Technik [13]. Im Jahr 2008 haben E. S. Andersen und Mitarbeiter erfolgreich eine delphinförmige Struktur gefaltet, welcher sogar einen beweglichen Schwanz hatte [14]. Diese Ergebnisse haben gezeigt, dass die DNA-Origami-Technik die Faltung asymmetrischer Figuren realisieren und sogar zum Aufbau dynamischer Strukturen verwendet werden kann. Einer der Nachteile der DNA-Origami-Technik gegenüber der Kachelassemblierung besteht jedoch darin, dass die erstellten Formen immer noch auf Gerüststränge mit einer Länge von ca. 7000 bp basieren, was es schwierig macht, größere Strukturen zu konstruieren.

Es ist eine große Herausforderung der DNA-Origami-Technik, die Begrenzung der Länge durch den Gerüststrang zu durchbrechen, um größere assemblierte Strukturen zu erhalten. Im Jahr 2010 verwendeten H. Yan und Mitarbeiter einen Teil von M13 mit einer Länge von 1140 Nukleotiden als Gerüststrang und viele kurze Klammerstränge, um ein kleines Rechteck zusammenzusetzen, und verbanden dann weitere neun solcher kleinen Rechtecke mit einem anderen Gerüststrang, um eine vergrößerte Struktur zu erhalten (Abb. 2.8) [15]. Dies ist ein Ansatz zum Erweitern der Strukturgröße, aber dieses Verfahren erfordert immer noch spezielle Gerüststränge, und die Assemblierung größerer Strukturen ist immer noch begrenzt.

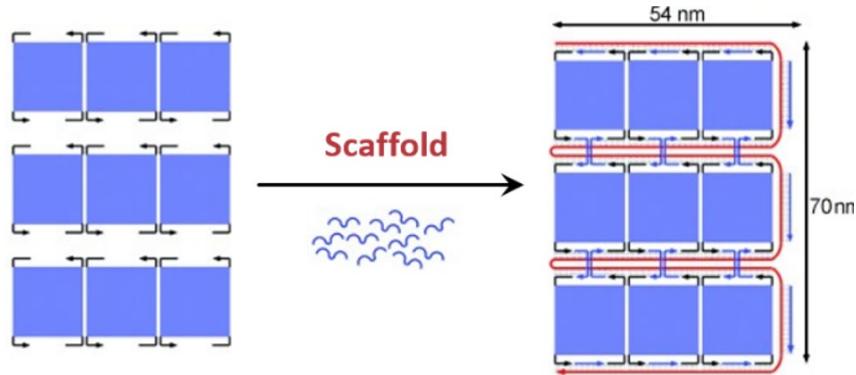


Abb. 2.8: Bildung eines größeren Origamis unter Verwendung von neun rechteckigen Origami-Kacheln, die jeweils einzelsträngige Verlängerungen an den vier Ecken (kurze schwarze Linien) als Klammerstränge, sowie viele Brückenstränge (blaue Linie) aufweisen, um der DNA-Gerüststrang (rote Linie) in eine vorgegebene 2D-Struktur zu falten [15].

Um die Größe von DNA-Origami-Strukturen weiter zu erhöhen, schlugen N. C. Seeman und Mitarbeiter im Jahr 2011 einen neuen Ansatz vor. Sie entwarfen eine kreuzförmige DNA-Origami-Struktur und realisierten die Bildung einer zweidimensionalen Struktur basierend auf der DNA-Origami-Technik (Abb. 2.9) [16].

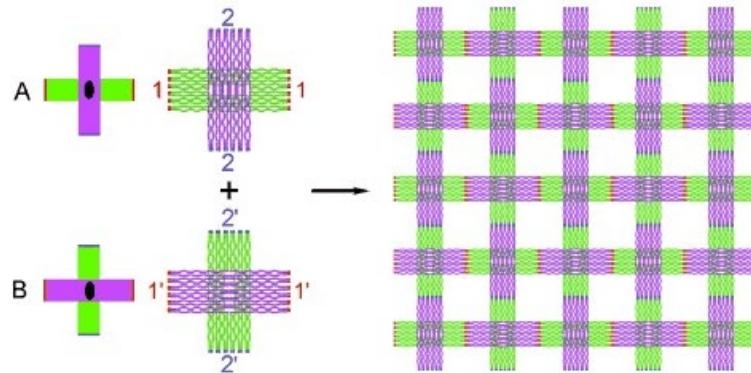


Abb. 2.9: Aus vielen doppelagigen DNA-Origamikacheln mit zwei orthogonalen Domänen wird ein hoch reguläres zweidimensionales DNA-Array mit einer Kantenlänge von 2–3 μm durch Selbstorganisation gebildet [16].

Diese Methode nutzt die Verwendung der DNA-Origami-Struktur als Kachel zur Bildung zweidimensionaler Kristalle und baut die bislang größte zweidimensionale DNA-Origami-Struktur auf. Die Größe der durch dieses Verfahren erhaltenen Strukturen ist jedoch schwer zu kontrollieren, und die Position jeder Kachel in der zweidimensionalen Struktur ist ungewiss, so dass es mit dieser Methode schwierig ist, Formen mit komplexen Mustern zu erzielen.

Im Jahr 2017 verwendeten L. Qian und Mitarbeiter eine weitere „Scale-up“ Methode: die fraktale Assemblierung [19]. Unter Verwendung von DNA-Origami-Einheiten wird zuerst ein 2×2 Muster gebildet, dann wird ein 4×4 Muster gebildet und dann wird ein 8×8 Muster gebildet (Abb. 2.10). Die Größe des durch dieses Verfahren erhaltenen endgültigen Musters erreicht bis zu $0,5 \mu\text{m}^2$ und bis zu 8704 Pixel. Der Rand jeder DNA-Origami-Einheit wurde sorgfältig entworfen, um sicherzustellen, dass sie an einer bestimmten Position mit einem bestimmten DNA-Origami kombiniert werden kann, wodurch eine Struktur mit einer steuerbaren Größe gebildet wird. Es wurde überdies eine Software namens „FracTile Compiler“ entwickelt, mit der die vom Benutzer gewünschten Strukturen in entsprechende DNA-Ketten mit Klammerstrukturen umgewandelt werden können, wodurch die Selbstorganisation von DNA-Origami in großem Maßstab mit unterschiedlichen Mustern realisiert wird. Diese Methode bietet eine allgemeine Assemblierungsmethode basierend auf der DNA-Origami-Technik. Sie ermöglicht die Zusammenstellung großer Strukturen mit steuerbarer Größe und damit können komplexe Muster entworfen werden.

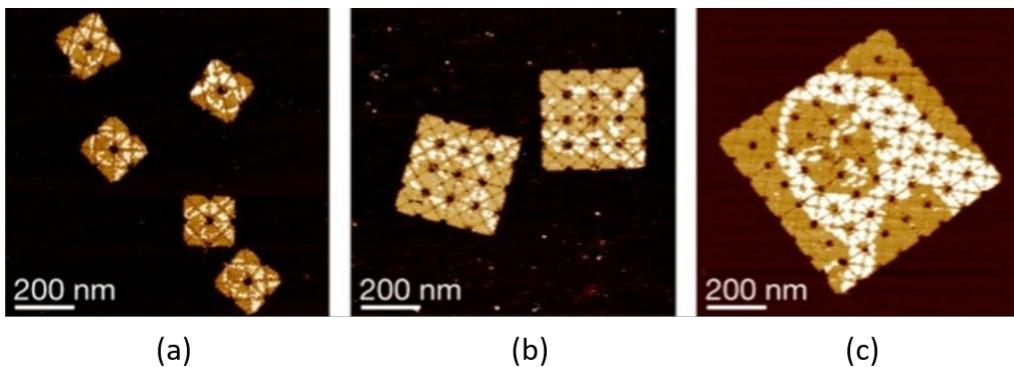


Abb. 2.10: (a) 2×2 , (b) 4×4 und (c) 8×8 DNA-Origami-Array mit einem Muster der Mona Lisa [19].

Mit der kontinuierlichen Entwicklung zweidimensionaler Strukturen wird allmählich die dreidimensionale Struktur in der DNA-Origami-Technik etabliert. Im Jahr 2007 verwendeten W. M. Shin und Mitarbeiter die DNA-Origami-Methode, um den M13Mp18-Gerüststrang in sechs Helix-Nanoröhren mit einer Länge von 410 nm zu falten [20]. Dies war die erste dreidimensionale Struktur, die mit der DNA-Origami-Technik konstruiert wurde. Die Nanoröhre besteht aus sechs DNA-Helices mit Querverbindungen. In Übereinstimmung mit der vorherigen Methode wird während des Origami-Prozesses der längere Gerüststrang abschnittsweise in Rohrwände gefaltet und durch eine große Anzahl von Klammersträngen fixiert, so dass er zu einer dreidimensionalen röhrenförmigen Struktur gefaltet wird.

Im Jahr 2009 entwarfen E. S. Andersen und Mitarbeiter eine dreidimensionale Nano-Box mit M13Mp18 als Gerüststrang [21]. Dieser Gerüststrang wurde zuerst in sechs Teile geteilt und jedes Teil wurde separat zu einem Rechteck gefaltet und dann zu einem Quader mit einer Größe von $42\text{ nm} \times 36\text{ nm} \times 36\text{ nm}$ verbunden. Der Deckel der Box kann so gesteuert werden, dass er sich in Gegenwart des „DNA-Schlüssels“ öffnet und schließt. Im selben Jahr entwarfen und konstruierten Y. Ke und Mitarbeiter einen DNA-Tetraeder-Käfig auf der Basis der DNA-Origami-Technik [22]. Der Tetraeder wurde durch vier Dreiecksebenen verschlossen. Jede Seite des Dreiecks hatte eine Länge von ca. 54 nm. Y. Ke und Mitarbeiter glauben, dass dieser DNA-Molekülkäfig verwendet werden kann, um "Waren" wie Proteinkomplexe und Metallnanopartikel zu transportieren. Wenn die Klammerstränge am Molekülkäfig als Adresspunkt markiert wird, können sogar Nanopartikel auf ein bestimmtes Ziel übertragen werden.

Der Aufbau komplexer dreidimensionaler DNA-Nanostrukturen kann die Anwendung der DNA-Nanotechnologie erheblich erweitern, erhöht gleichzeitig jedoch die Komplexität des Designs. S. M. Douglas und Mitarbeiter entwickelten im Jahr 2009 eine Software zum schnellen Aufbau einer dreidimensionalen DNA-Origami-Struktur namens CaDNAno [23], mit der eine mehrschichtige Origami-Struktur mithilfe von sechs Helixbündeln [24] oder quadratischen Gitterstrukturen [25] manuell erstellt werden kann. Diese Software wird weiterverwendet, um Origami-Strukturen mit sphärischer Drehung oder Biegung zu konstruieren, so dass eine große Anzahl völlig neuer Strukturen entworfen werden können. CaDNAno verfügt über eine grafische Benutzeroberfläche, die Designer beim Entwurf dreidimensionaler DNA-Nanostrukturen besser unterstützen kann (Abb. 2.11). Der Entwurfsprozess umfasst vier Hauptschritte: Erstens wird die Ziel-Form in ein

geschichtetes, dicht gepacktes Gerüst aufgeteilt, zweitens werden die zu dem Gerüststrang komplementären Klammerstränge zugewiesen, und wiederum werden die Klammerstränge in kürzere Segmente mit einer Länge von 18 bis 49 Basen aufgeteilt. Schließlich wird der Gerüststrang mit der DNA-Sequenz der idealen Vorlage (zum Beispiel: Genomische M13-Phagen-DNA mit einer Länge von 7200 Basen) gefüllt, um die komplementäre Klammerstrangsequenz zu bestimmen. CaDNAno befreit den Benutzer von der Entwurfsarbeit für Oligonukleotid-Sequenzen, wodurch die Entwurfszeit von Tagen oder Wochen auf wenige Stunden verkürzt werden kann.

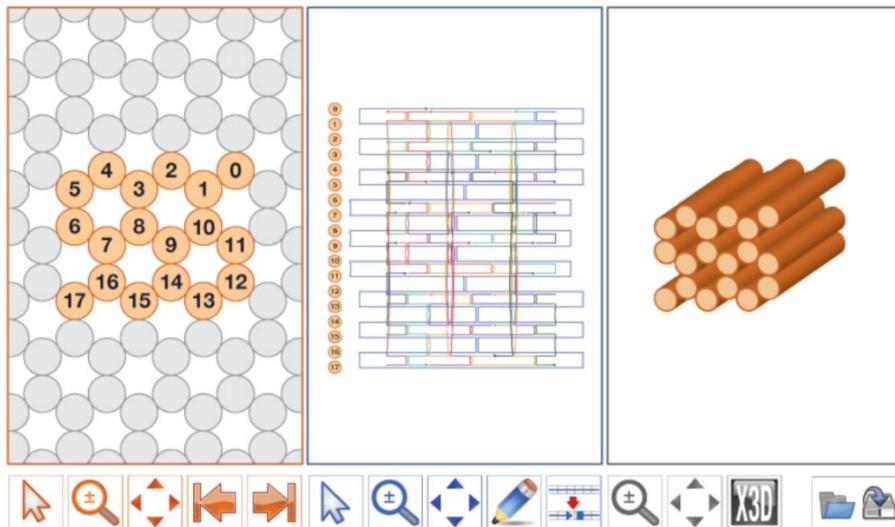


Abb. 2.11: Ein Screenshot der caDNAno Benutzeroberfläche. Links: Querschnittsansicht des Wabengitters, in dem Helices dem Strukturdesign hinzugefügt werden können. Mitte: ein abgerolltes zweidimensionales Schema der Gerüst- und Klammerpfade. Rechts: ein dreidimensionales Modell des Entwurfs [23].

Da die Grundeinheit für das Design mit CaDNAno auf der dicht gepackten DNA-Helix-Struktur (wabenförmig oder quadratisch) basiert, ist die entworfene dreidimensionale Struktur durch eine Schichtstruktur gekennzeichnet. S. M. Douglas verwendete CaDNAno, um sieben verschiedene Strukturen von Wabengittern zu entwerfen (Abb. 2.12).

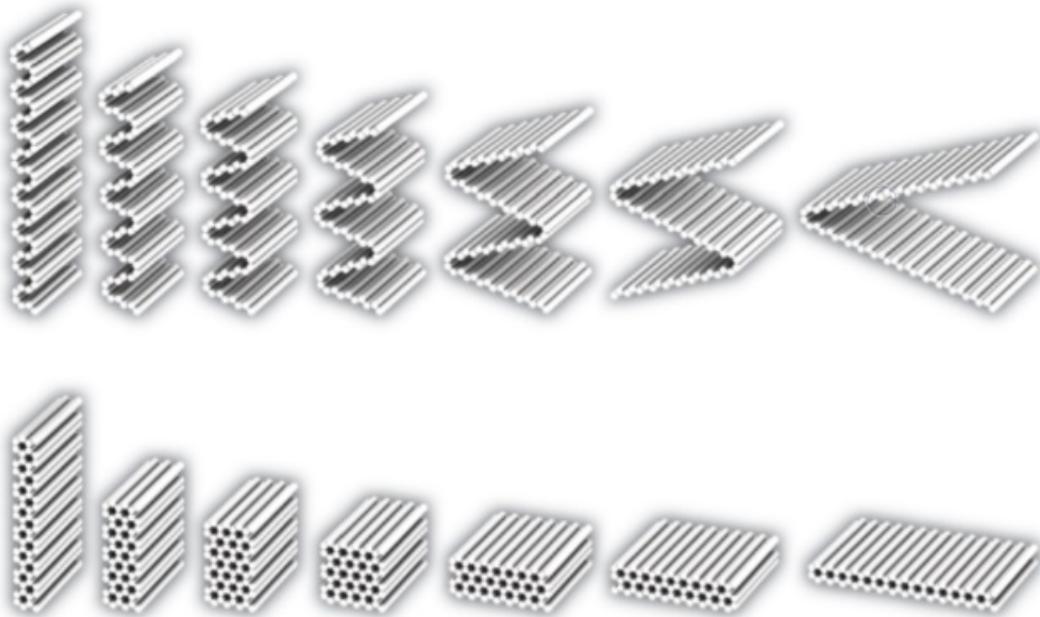


Abb. 2.12: Schematische Darstellungen von Wabengittern mit unterschiedlichen Formen. Das Design ist nach $m \times n$ benannt, m bezieht sich auf dicht gepackte Reihen, n bezieht sich auf dicht gepackte Spalten. Von links nach rechts: 16×4 Modul, 10×6 Modul, 8×8 Modul, 6×10 Modul, 4×16 Modul, 3×20 Modul und 2×30 Modul [23].

Die Software zur computergestützten Vorhersage der Konformation von dreidimensionalen DNA-Origami-Strukturen ist kaum vorhanden, aber diese Software hat einen besonderen Wert beim Entwurf komplexer Strukturen, insbesondere solcher mit gekrümmten und verdrillten Strukturen. M. Bathe und Mitarbeiter entwickelten CanDo (Computer-aided engineering for DNA origami), eine Computer Aided Engineering-Software für DNA-Origami-Strukturen [26]. Die Software kann die dreidimensionalen DNA-Origami-Strukturen mithilfe der Finite-Elemente-Methode basierend auf der caDNAno Entwurfsdatei berechnen, um den Zustand und die Stabilität der dreidimensionalen Struktur in Lösung vorherzusagen (Abb. 2.13). CanDo kann die Verzerrungsform der Relaxationsstruktur berechnen, die die Flexibilität der Verzerrungsstruktur zeigt, so dass die Stabilität der DNA-Origami-Struktur erfasst werden kann. Alle Ausgaben können mit der dreidimensionalen Ansichtsanzeigesoftware visualisiert werden.

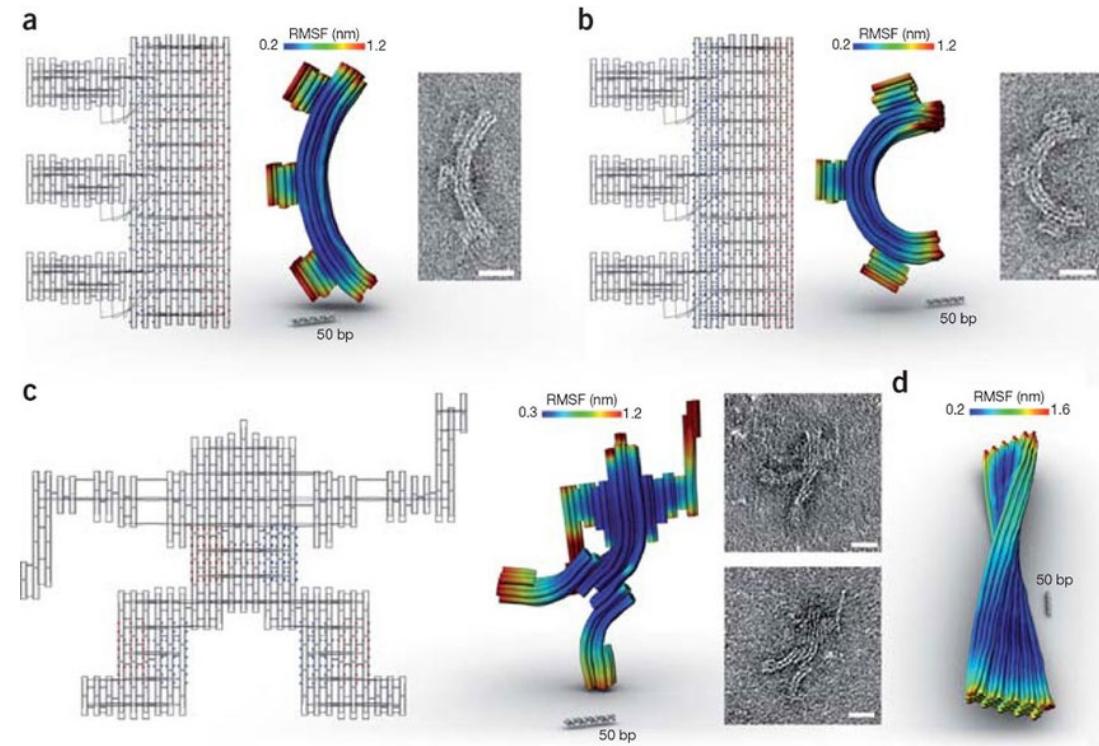


Abb. 2.13: (a-c) Links: caDNAno Konstruktionszeichnung einer mehrschichtigen DNA-Origami-Struktur; Mitte: CanDo Vorhersage der dreidimensionalen Struktur und strukturelle Flexibilität; Rechts: TEM Aufnahme, Maßstab: 20 nm; (d) Dreidimensionale CanDo Struktur und Vorhersage der Flexibilität des Tetramers aus 60 Helixbündeln [27].

2.2 Flüssigkristalle

Als Flüssigkristalle werden Substanzen bezeichnet, die neben dem klassischen festen Zustand, dem flüssigen Zustand und dem gasförmigen Zustand weitere mesomorphe Zustände aufweisen, die zwischen dem festen und flüssigen Zustand liegen. Flüssigkristalle verbinden die Eigenschaften von Flüssigkeiten, wie z. B. das Fließverhalten mit den elektrischen und optischen Eigenschaften von kristallinen Feststoffen.

Viele Flüssigkristalle sind aus stäbchen- oder scheibenförmigen Molekülen aufgebaut. Die flüssigkristalline Phase befindet sich zwischen der isotropen Flüssigkeit und den streng geordneten festen Kristallphasen. Die kristalline Phase zeichnet sich durch eine Positionsfernordnung der Gitterbausteine und einer Orientierungsfernordnung der Moleküle aus. In der flüssigen Phase ist keine Positionsfernordnung mehr vorhanden. Es kann allerdings eine gewisse Nahordnung der Molekülschwerpunkte beobachtet werden. Bei Flüssigkristallen ist eine Orientierungsfernordnung vorhanden, aber die Positionsfernordnung geht teilweise oder ganz verloren (Abb. 2.14).

Eine Einteilung der Flüssigkristalle kann durch die Art erfolgen, wie die einzelnen Phasenübergänge induziert werden. Zwei wichtige Klassen sind die thermotropen Flüssigkristalle (thermisch induzierte Mesophasen) sowie die lyotropen Flüssigkristalle (konzentrationsabhängige Mesophasen, die in Lösungen auftreten) [28].

2.2.1 Thermotrope Flüssigkristalle

In thermotropen Flüssigkristallen existieren die flüssigkristallinen Phasen in bestimmten Temperaturbereichen. Die Temperatur, bei der der flüssigkristalline Zustand in die isotrope Flüssigkeit transformiert wird, wird als Klärtemperatur T_k bezeichnet. Thermotrope flüssigkristalline Phasen können sowohl in reinen Verbindungen als auch in Mischungen vorkommen.

Aufgrund der charakteristischen anisometrischen Molekülstrukturen von flüssigkristallinen Substanzen wird zwischen kalamitischen Flüssigkristallen (stäbchenförmige Moleküle), diskotischen Flüssigkristallen (scheibenförmige Moleküle), sanidischen Flüssigkristallen

(brettförmige Moleküle) und aus bananenförmigen Molekülen bestehenden Flüssigkristallen unterschieden [29].

Kalamitische Flüssigkristalle

Die kalamitischen Flüssigkristalle werden in verschiedene Phasen eingeteilt. Darunter fallen unter anderem die nematische, cholesterische und smektische Phasen. Eine beispielhafte Phasenumwandlung eines kalamitischen Flüssigkristalls ist in Abb. 2.14 dargestellt. Neben der nematischen Phase können jedoch weitere Mesophasen, z. B. smektische Phasen, die eine Schichtstruktur besitzen, auftreten. Im einfachsten Fall kann beispielsweise ein Flüssigkristall mit steigender Temperatur aus dem festen kristallinen Zustand in eine nematische Phase übergehen und dann am Klärpunkt isotrop werden.

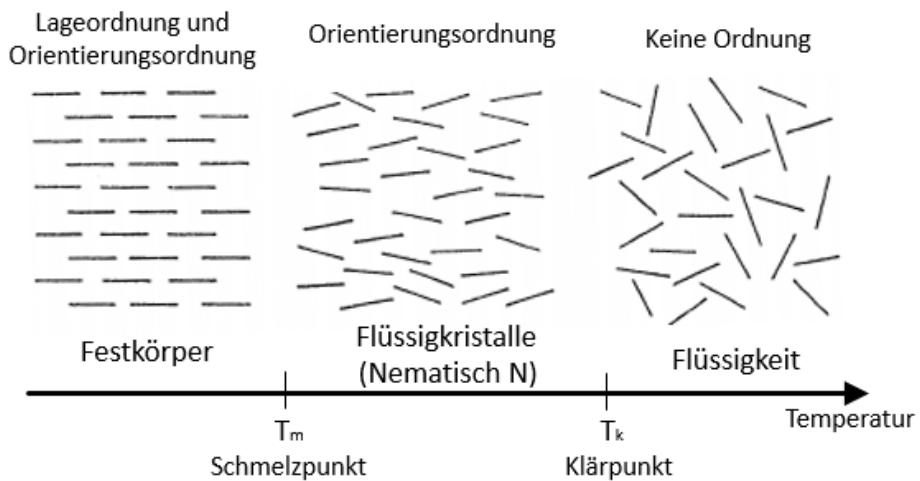


Abb. 2.14: Phasenumwandlung eines kalamitischen thermotropen Flüssigkristalls.

Für technologische Anwendungen in Flüssigkristall-Displays (engl.: liquid crystals display, LCD) ist die nematische Phase von besonderer Bedeutung. In der nematischen Phase gibt es keine Positionsordnung der einzelnen Moleküle, aber eine Orientierungsordnung. In Abb. 2.15 ist zu sehen, dass im Gegensatz zum isotropen Zustand die molekularen Längsachsen im nematischen Zustand im Durchschnitt parallel sind. Der Mittelwert der Richtung der molekularen Längsachsen wird als Direktor \vec{n} bezeichnet. Die Moleküle können sich jedoch frei verschieben, d. h. der nematische Zustand ist durch eine Orientierungsordnung mit großer Reichweite und eine Positionsordnung mit kurzer Reichweite gekennzeichnet.

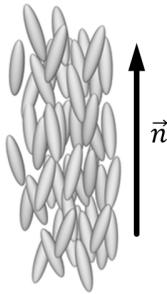


Abb. 2.15: Anordnung stäbchenförmiger Moleküle in einer nematischen Phase.

Diskotische Flüssigkristalle

Diskotische Moleküle besitzen eine scheibenförmige Molekülform. Während die optische Achse eines kalamitischen Moleküls der Vorzugsrichtung der Längsachse des Zylinders entspricht, gibt die optische Achse eines diskotischen Flüssigkristalls die Vorzugsrichtung der kurzen Achsen des Moleküls an. Das bedeutet, dass die diskotischen Moleküle durchschnittlich senkrecht zur optischen Achse angeordnet sind. Die am wenigsten geordnete diskotische Mesophase ist die nematische (N_D) Phase (Abb. 2.16 (a)). Die N_D Phase ist nur durch eine Orientierungsordnung gekennzeichnet, bei der die kurze Achse der Moleküle vorzugsweise entlang einer Richtung \vec{n} ausgerichtet ist. Zusätzlich zur N_D Phase können scheibenförmige Moleküle eine weitere Art nematischer Phasen bilden, nämlich die kolumnar nematische (N_c) Phase (Abb. 2.16 (b)), in der sich die scheibenförmigen Moleküle zu eindimensionalen Säulen stapeln wobei diese säulenförmigen Aggregate vorzugsweise parallel orientiert sind. Die höher geordnete hexagonal kolumnare (Col_h) Phase weist eine Orientierungsordnung und darüber hinaus auch eine meist hexagonale oder tetragonale Positionsordnung auf (Abb. 2.16 (c)).

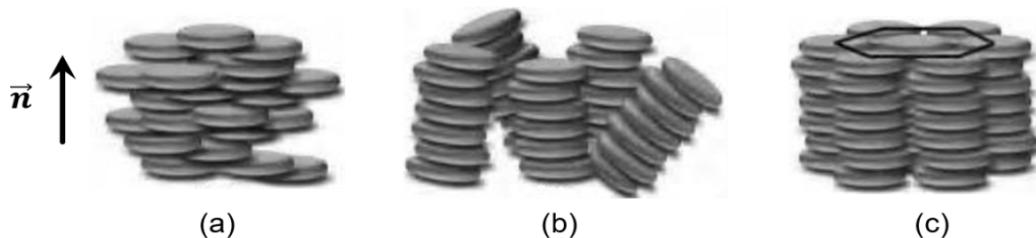


Abb. 2.16: Schematische Zeichnungen der Mesophasen scheibenförmiger Moleküle:
 (a) diskotische nematische Phase, (b) kolumnare nematische Phase,
 (c) hexagonale kolumnare Phase.

2.2.2 Lyotrope Flüssigkristalle

Der zweite Typ von Flüssigkristallen kommt nur in Mischungen vor, die aus Komponenten mit einer bestimmten Polarität (z. B. amphiphile Tenside) und geeigneten Lösungsmitteln besteht. Sie werden lyotrope Flüssigkristalle genannt. Ihre Existenz beruht auf einer starken Wechselwirkung von funktionellen Gruppen der gelösten Moleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels. Die Bildung lyotroper Flüssigkristalle ist von der Temperatur sowie von der Tensidkonzentration abhängig.

Mizellare Phasen amphiphiler Moleküle

Die Bildung lyotroper Mesophasen amphiphiler Moleküle basiert auf der Form von kugelförmigen, zylindrischen oder scheibenförmigen Mizellen bzw. auf der Bildung lamellarer Doppelschichten (Abb. 2.17). Bei niedriger Tensidkonzentration sind die Mizellen frei in dem Lösungsmittel beweglich. Wird die Konzentration erhöht, organisieren sich die Mizellen zu höher geordneten flüssigkristallinen Phasen, indem sie sich in Überstrukturen anordnen, z. B. in lamellaren, hexagonalen und kubisch flüssigkristallinen Phasen.

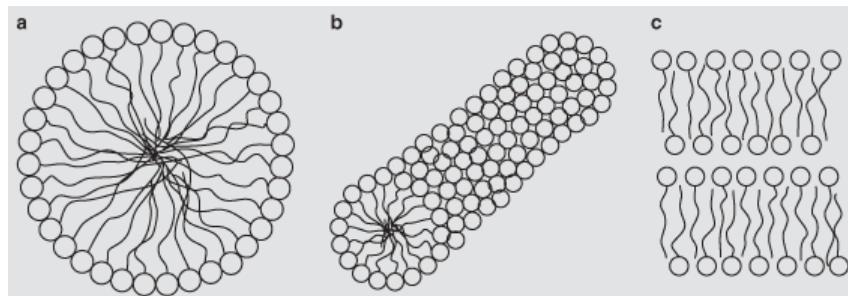


Abb. 2.17: Strukturbildung lyotroper Flüssigkristalle mit verschiedener Mizellgeometrie. (a) Kugelmizelle, (b) zylindrische Mizelle, (c) lamellare Doppelschicht [174].

Lyotrope chromonische Flüssigkristalle

Zur Gruppe der lyotropen Flüssigkristalle gehören auch spezielle Typen, deren Moleküle im Gegensatz zu konventionellen amphiphilen Molekülen (wie Seife und Waschmittel) aus einem scheibenförmigen polyaromatischen Kern und zwei oder mehr ionischen Gruppen am Rand

bestehen. Die von solchen Molekülen in Lösung gebildeten flüssigkristallinen Phasen werden als lyotrope chromonische Flüssigkristalle (engl.: lyotropic chromonic liquid crystal, LCLC) bezeichnet [30–34]. Klassische Beispiele sind das Antiasthma-Medikament Natriumcromoglicat (DSCG), Lebensmittel- und Textilfarbstoffe wie Sunset Yellow (SSY), Allura-Rot, Tartrazin, Blau 27 und Violett 20. Ihre flüssigkristallinen Lösungen auf Wasserbasis sind häufig biokompatibel [35] und werden beispielsweise für die Anwendung für Biosensoren [36] vorgeschlagen, um Mikroorganismen durch Änderungen des LC-Direktorfelds sichtbar zu machen. Abb. 2.18 zeigt die Strukturformel einer typischen LCLC-Substanz, DSCG. Eine erweiterte Familie von LCLCs umfasst auch doppelsträngige DNA [31, 37], die viele strukturelle Eigenschaften mit den klassischen LCLCs wie DSCG und SSY gemeinsam haben, z. B. den wiederholten Abstand zwischen Molekülen entlang der Aggregatachse (0,34 nm) oder den Durchmesser der Aggregate von 1 – 2 nm, wobei die Persistenzlänge in der Größenordnung von zehn Nanometern liegt. LCLCs besitzen eine Fernorientierungsordnung und ihre Grundbausteine sind normalerweise supermolekulare Aggregate mit hohem Aspektverhältnis.

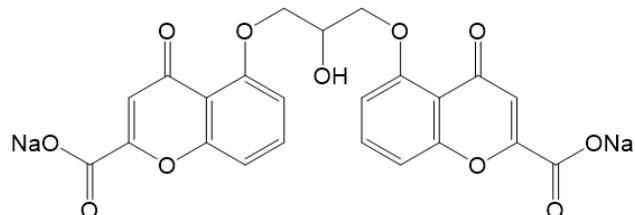


Abb. 2.18: Strukturformel von DSCG, dessen wässrige Lösungen lyotrope chromonische Flüssigkristalle bilden.

Die Geometrie der Grundstruktureinheit in LCLCs unterscheidet sich von sphärischen oder zylindrischen Mizellen und Doppelschichten, die von amphiphilen Molekülen in den lyotropen Flüssigkristallen gebildet werden. In Wasser stapeln sich die hydrophoben aromatischen Zentren der chromonischen Moleküle typischerweise „face-to-face“ übereinander mit den Molekülen im Durchschnitt senkrecht zur aggregierten Längsachse (oder zum Direktor und damit zur optischen Achse) (Abb. 2.19), um den ungünstigen Kontakt mit Wasser zu minimieren und die ionisch löslichen Gruppen an der Aggregat-Wasser-Grenzfläche zu belassen. Diese Aggregatstruktur wird durch eine nicht-kovalente Wechselwirkung aus π - π -Stapeln von polyaromatischen Kernen

zwischen chromonischen Molekülen zusammengehalten. Die effektive Wechselwirkung, die sowohl die Anziehungskraft zwischen aromatischen Zentren (E_0) als auch die elektrostatischen Abstößungen der Randgruppen (E_e) berücksichtigt, ist durch die sogenannte Spaltungsenergie $E = E_0 - E_e \approx 10k_B T$ gekennzeichnet. Dies ist die benötigte Energie, um ein Aggregat in zwei zu zerlegen [30, 31, 38, 39]. Diese Struktur wurde durch Röntgenbeugung und polarisierte UV-VIS-spektroskopische Messungen für viele LCLCs nachgewiesen [38, 40-45]. Der typische Abstand zwischen den benachbarten Molekülen entlang der optischen Achse beträgt etwa 0,33 – 0,34 nm (gemessen durch Röntgenbeugung). Dieser Stapelabstand hängt nicht von der LCLC-Konzentration und der Lösungsphase ab, und stellt ein Grundmerkmal der chromonischen Aggregate dar.

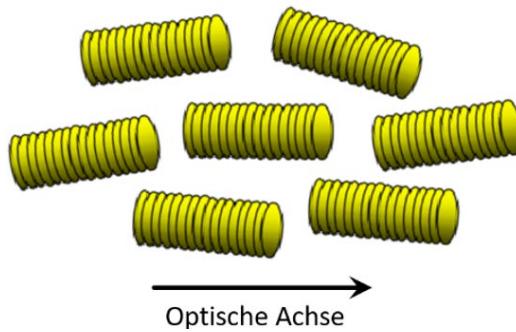


Abb. 2.19: Chromonische Aggregate mit ihrer optischen Achse senkrecht zu den einzelnen Molekülen.

Neben pharmazeutischen [47], biologischen bzw. biosensorischen [36], organisch elektronischen [49] und optischen Anwendungen [50] sind LCLCs grundlegend interessante Modellsysteme zur Untersuchung der Aggregation und Selbstorganisation ionischer aromatischer Moleküle [5, 35, 40, 41, 51-53, 60] und topologischer Aspekte von Ordnungsprozessen [61]. Die Variabilität der Materialeigenschaften - beispielsweise der Elastizitätskoeffizienten oder der Viskosität - in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration ist größer als die in thermotropen Flüssigkristallen [61–64]. In den meisten Fällen kann dies darauf zurückgeführt werden, dass die Größe und Form der Aggregate, welche die chromonischen Mesphasen bilden, stark variieren kann, im Gegensatz zur Größe und Form einzelner Moleküle, die die Bausteine thermotroper Flüssigkristalle sind. Die Bildung von lyotropen chromonischen Flüssigkristallen unterscheidet sich jedoch stark von allen anderen Flüssigkristalltypen, da es sich bei den Baueinheiten um polydisperse Aggregate

handelt, deren Länge (L_{LCLC}) sowohl bezüglich der Temperatur als auch der Konzentration sehr empfindlich ist. Daher können beide Parameter das flüssigkristalline Verhalten steuern. Bei niedrigerer Temperatur nimmt L_{LCLC} zu [44], weshalb eine geordnete Phase der isotropen Phase vorgezogen wird. Wenn die Konzentration und die Temperatur gleich bleiben, aber die Ionenkonzentration (z. B. Na^+ -Ionen) im System erhöht wird, wird die Abstoßung zwischen Molekülen in den Aggregaten abgeschirmt, E_e verringert und somit L_{LCLC} erhöht, wodurch eine geordnetere Phase gefördert wird. Die Größe der Aggregate kann das Elastizitätsmodul, die Viskositätskoeffizienten und die Verankerungsenergie beeinflussen, welche deutlich stärker variieren als die entsprechenden Materialparameter in thermotropen Flüssigkristallen [63].

Die am häufigsten auftretenden LCLC-Phasen sind die nematische Phase (N-Phase) und die hexagonal kolumnare Phase (M-Phase) (Abb. 2.20). Diese Phasen zeigen einen unterschiedlichen Grad der Positions- und Orientierungsordnung der Moleküle, welcher von der Konzentration der Moleküle und den thermischen Bedingungen beeinflusst wird. In der N-Phase bilden die kolumnaren Aggregate eine nematische Anordnung und in der M-Phase ein hexagonales Gitter. Das bedeutet, dass in der N-Phase Moleküle eine Orientierungs-, aber keine Positionsordnung haben, während in der M-Phase eine Positions- und auch eine Orientierungsordnung auftreten. Chromonische Phasen können als lyotrope Analoge der thermotropen diskotischen kolumnaren Phasen angesehen werden. In beiden Fällen wird die Mesphasenbildung durch Stapeln von Molekülen mit aromatischen Ringen bestimmt, welche in einem Flüssigkeitskontinuum liegen. In diskotisch kolumnaren Phasen sind dies flexible Alkylketten und in der kolumnaren LCLC-Phase Wasser.

Es gibt keine kritischen Mizellen-Konzentrationen in der LCLC-Phase. Chromonische Moleküle beginnen bereits in sehr verdünnter Lösung zu aggregieren. Wenn die Lösung konzentriert wird, bilden sich kolumnare Aggregate mit zunehmender Länge. In der N-Phase beträgt die Länge der kolumnaren DSCG-Aggregate ungefähr 8 nm (≈ 23 Moleküle) [60].

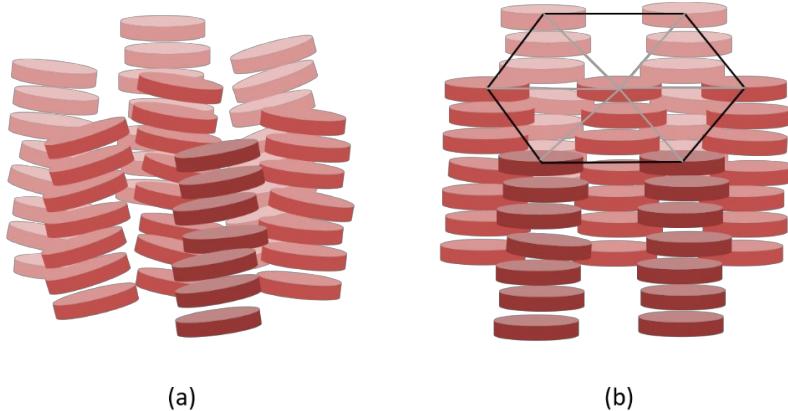


Abb. 2.20: Schematische Darstellung der chromonisch nematischen Phase (N-Phase)

(a) und der kolumnaren Phase (M-Phase) (b). In beiden Phasen bilden sich Molekülstapel, welche in der N-Phase keine Positionsordnung besitzen. In der M-Phase ordnen sich die Molekülstapel in einem hexagonalen Gitter an.

M. Nakata und Mitarbeiter fanden heraus, dass relativ kurze komplementäre DNA-Oligomere der B-Form mit einer Länge von nur 6 – 20 Basenpaaren in Wasserlösungen N- und M-Phasen aufweisen können [37]. Der Mechanismus der Mesphasenbildung steht in direktem Zusammenhang mit dem chromonisch-artigen Stapeln von doppelsträngiger DNA, ähnlich der oben betrachteten Aggregation einzelner chromonischer Moleküle.

2.2.3 Physikalische Eigenschaften von Flüssigkristallen

Die räumliche Ordnung der anisotropen Flüssigkristallmoleküle (z. B. stäbchen- oder scheibenförmige Moleküle) bewirkt, dass viele ihrer makroskopischen physikalischen Eigenschaften richtungsabhängig sind.

Dielektrische Anisotropie

Für einachsige nematische Flüssigkristalle besitzt die Dielektrizitätskonstante zwei unterschiedliche Komponenten ε_{\parallel} und ε_{\perp} für ein elektrisches Feld \vec{E} parallel bzw. senkrecht zum Direktor. Die dielektrische Anisotropie ist definiert als:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (2.1)$$

Für isotrope Materialien ist die dielektrische Anisotropie $\Delta\epsilon$ gleich Null. Flüssigkristallmoleküle orientieren sich im elektrischen Feld mit dem Direktor \vec{n} parallel zur Feldstärke \vec{E} bei einem positiven Wert von $\Delta\epsilon$ und senkrecht zu \vec{E} bei einem negativen Wert von $\Delta\epsilon$. Die Größen ϵ_{\parallel} und ϵ_{\perp} hängen vom permanenten und induzierten Dipolmoment der Moleküle ab (Abb. 2.21).

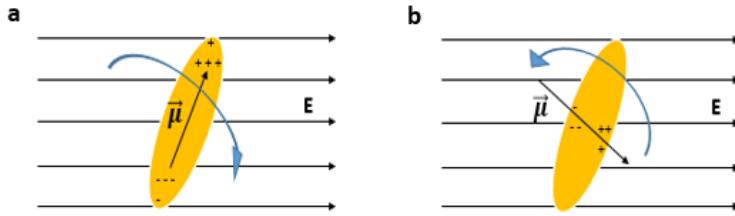


Abb. 2.21: Orientierung eines Flüssigkristallmoleküls im elektrischen Feld ($\vec{\mu}$ ist das Übergangsmoment). a) mit positiver dielektrischer Anisotropie ordnet sich das Molekül parallel zu \mathbf{E} , b) mit negativer dielektrischer Anisotropie ordnet sich das Molekül senkrecht zu \mathbf{E} .

Ordnungsgrad S

Wie gut die Moleküle sich entlang der Vorzugsrichtung orientieren, hängt von der Temperatur ab. Bei der Ideallage minimaler potenzieller Energie orientieren sich benachbarte Moleküle parallel zueinander. Der Grad der thermischen Bewegung steigt mit steigender Temperatur und lenkt die Moleküle zunehmend aus der idealen Parallelorientierung aus. Wie groß im Mittel die Abweichung bei verschiedenen Temperaturen ist, lässt sich mit Hilfe des von Tsvetkov eingeführten skalaren Ordnungsparameters S ausdrücken [68].

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (2.2)$$

Die spitzen Klammern stehen für den Ensemblemittelwert aller Moleküle eines kleinen Volumens, θ ist der Winkel zwischen dem Direktor \vec{n} und den einzelnen Moleküllängsachsen. Man kann

zwei theoretische Grenzfälle betrachten. Sind alle Moleküle ausgerichtet und somit perfekt geordnet, nimmt θ einen Wert von 0° an, was einem Ordnungsparameter von $S = 1$ entspricht. Wenn die Moleküle völlig ungeordnet sind, wie es in der isotropen Phase der Fall ist, errechnet sich ein Ordnungsparameter von $S = 0$.

Wenn die Orientierung der Moleküle durch Polarkoordinaten beschrieben wird, so ist der Ordnungsgrad lediglich abhängig von θ . Er kann nach Gleichung 2.3 gemittelt werden, sofern die Wahrscheinlichkeit $p(\theta)$, dass die Orientierung eines Moleküls einem bestimmten Wert θ entspricht, bekannt ist:

$$S = \frac{\int \frac{1}{2} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \cdot p(\theta) \cdot \sin(\theta) d\theta}{\int p(\theta) \cdot \sin(\theta) d\theta} \quad (2.3)$$

Die Integrationsgrenzen sind für beide Integrale auf 0 und π zu setzen. Für die isotrope Phase gilt, dass $p(\theta)$ konstant ist und somit der Ordnungsgrad null wird. Der andere Extremfall ist der ideale kristalline Feststoff bei 0 K, für den der Ordnungsgrad 1 ist. Der Ordnungsgrad der nematischen Phase liegt in der Regel zwischen 0,4 und 0,8.

Eine Formel für die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrads S wurde von Maier und Saupe mit einer Theorie des mittleren Feldes aus den intermolekularen van-der-Waals Wechselwirkungen hergeleitet. Bei dieser Theorie wird die potenzielle Energie eines einzelnen Moleküls betrachtet. Diese ist proportional zum Ordnungsgrad S' der Umgebung des Moleküls und zusätzlich abhängig von einem temperaturunabhängigen Materialparameter A , dem Molvolumen V_m und dem Winkel θ . Die potenzielle Energie nimmt ein Minimum ein, wenn das Molekül parallel zu den Molekülen seiner Umgebung orientiert ist. Orientiert es sich senkrecht, so ist die potenzielle Energie maximal.

$$V(\theta) = -A \cdot S' \cdot \frac{1}{V_m^2} \cdot \frac{1}{2} \cdot (3\cos^2\theta - 1) \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung kann die Wahrscheinlichkeit $p(\theta)$ ermittelt werden.

$$p(\theta) = \frac{\exp(-\frac{V(\theta)}{kT})}{\sum_0^{\pi} \exp(-\frac{V(\theta)}{kT})} \quad (2.5)$$

Unter der Annahme, dass der Ordnungsgrad S eines einzelnen Moleküls dem der Umgebung S' entspricht, kann die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrads mittels Gleichung 2.5 und Gleichung 2.3 bestimmt werden. Die numerische Lösung wird in guter Näherung wie folgt beschrieben.

$$S(T) = (1 - 0,98T_{red})^{0,22} \quad (2.6)$$

mit

$$T_{red} = \frac{T \cdot V_m^2(T)}{T_k \cdot V_m^2(T_k)} \approx \frac{T}{T_k} \quad (2.7)$$

Die Klärtemperatur T_k bei der die nematische Phase in die isotrope Phase übergeht, ist ein materialabhängiger Parameter. Aus der Theorie von Maier und Saupe resultiert die in Abb. 2.22 skizzierte Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades, welche sich näherungsweise durch Gleichung 2.6 beschrieben lässt.

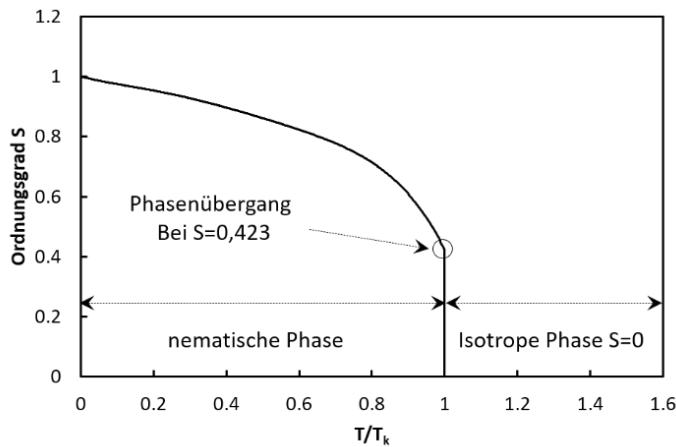


Abb. 2.22: Verlauf des Ordnungsgrades S als Funktion der reduzierten Temperatur nach der Theorie von Maier und Saupe.

Optische Anisotropie

Die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit verursacht die optische Anisotropie des Flüssigkristalls, d. h. er verhält sich wie ein Kristall. Ein einfallender Lichtstrahl wird in diesem Fall in zwei zueinander senkrecht polarisierte Strahlen aufgeteilt, die sich im Flüssigkristall unterschiedlich schnell ausbreiten (Abb. 2.23).

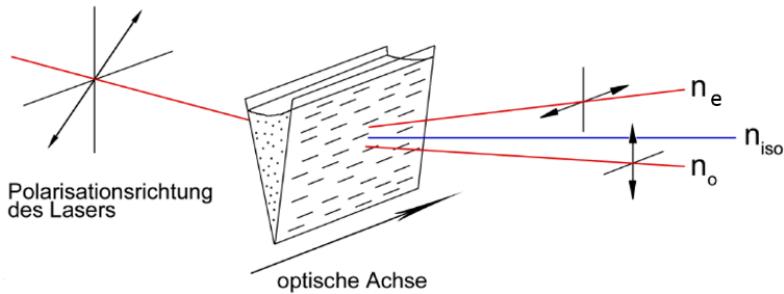


Abb. 2.23: Doppelbrechung an einem nematischen Flüssigkristall. Laserlicht trifft auf eine mit einem Flüssigkristall gefüllte Keilzelle [69].

Während der Lichtausbreitung im einachsigen Flüssigkristall werden ordentliche Wellen (o-Welle) auf der sphärischen Oberfläche und außerordentliche Wellen (e-Welle) auf der ellipsoidalen Oberfläche erzeugt. Die Richtung des elektrischen Feldes relativ zur optischen Achse bestimmt die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle. Abb. 2.24 zeigt das Beispiel eines optisch einachsigen (Flüssig-)Kristalls, dessen optische Achse horizontal in der Papierebene liegt. Die elektrische Feldstärke der o-Welle liegt senkrecht zur Papierebene, die elektrische Feldstärke der e-Welle in der Papierebene. Die Richtung des elektrischen Feldes der o-Welle ist stets senkrecht zur optischen Achse. Sie breitet sich daher in allen Richtungen mit einer konstanten Geschwindigkeit v_{\perp} aus. Hingegen hat die e-Welle nur dann eine Geschwindigkeit v_{\perp} , wenn ihre Ausbreitungsrichtung parallel zur optischen Achse und ihre elektrische Feldstärke damit senkrecht zur optischen Achse ist. Breitet sich die e-Welle jedoch senkrecht zur optischen Achse aus, so ist ihre elektrische Feldstärke parallel zur optischen Achse, und dieser Teil der Welle breitet sich mit einer Geschwindigkeit v_{\parallel} aus. Das bedeutet, dass es grundsätzlich zwei Brechungsindizes gibt, die sich auf den ordentlichen Strahl n_o und auf den außerordentlichen Strahl n_e beziehen, welche als $n_o = \frac{c}{v_{\perp}}$ und $n_e = \frac{c}{v_{\parallel}}$ ausgedrückt werden können, wobei c die Ausbreitungsgeschwindigkeit

von Licht im Vakuum ist. Die Differenz der Brechungsindizes Δn ist definiert als:

$$\Delta n = n_e - n_0 \quad (2.8)$$

Es ist eine materialspezifische Konstante, welche als Doppelbrechung bezeichnet wird. Die Differenz Δn ist ein Maß für das Phänomen der Doppelbrechung. In einigen Kristallen ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von v_{\parallel} größer als v_{\perp} und das entsprechende Δn ist negativ. Solche Substanzen werden negative einachsige Kristalle genannt. Im Gegensatz dazu ist bei einigen Kristallen v_{\perp} größer als v_{\parallel} , und die ellipsoidale e-Welle ist in der sphärischen o-Welle eingeschlossen, wobei Δn positive ist. Diese Art wird als positiver einachsiger Kristall bezeichnet.

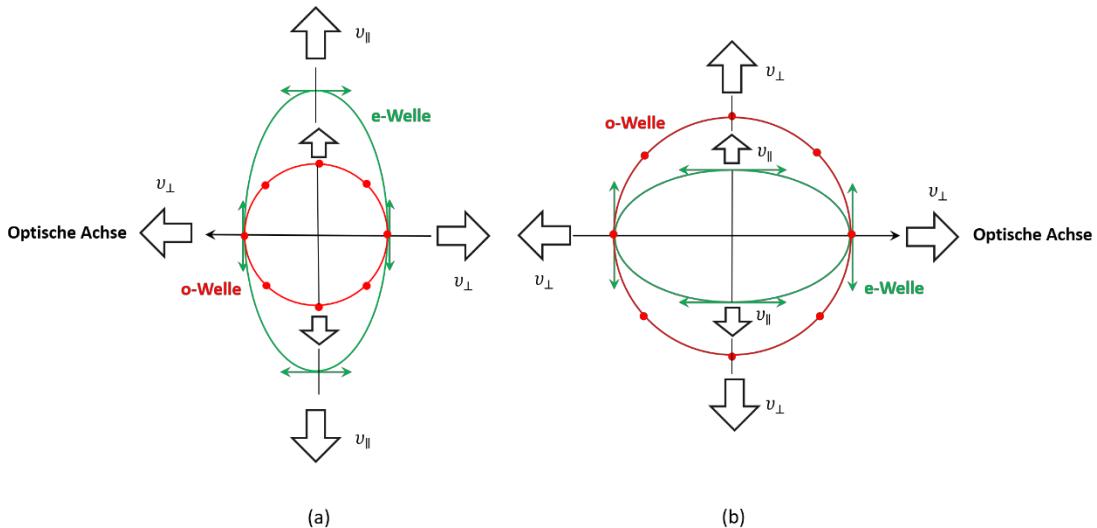


Abb. 2.24: Ausbreitungsgeschwindigkeit von o-Welle und e-Welle für ein optisch einachsigen Flüssigkristall. a: mit negativer Doppelbrechung, b: mit positiver Doppelbrechung. Der grüne Pfeil zeigt an, dass die Richtung des elektrischen Feldes in der Ebene liegt. Der rote Pfeil zeigt an, dass die Richtung des elektrischen Feldes senkrecht zur Ebene ist.

Aus der Lorenz-Lorentz Gleichung kann geschlossen werden, dass die Doppelbrechung eines Flüssigkristalls durch den Ordnungsgrad S , die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit $(\alpha_l - \alpha_t)$ und den Quotienten aus Dichte und Molvolumen $\frac{\rho}{M}$ bestimmt wird (Im Anhang 7.2 finden Sie den detaillierten Herleitungsprozess und eine vertiefende Erklärung). Dies bedeutet, dass

die Brechungsindizes n_e und n_o auch temperaturabhängig sind. Wird ein Flüssigkristall mit positiver Doppelbrechung erwärmt, verkleinert sich normalerweise die Anisotropie der Brechungsindizes Δn . Diese Verkleinerung wird durch die Abnahme des Ordnungsgrads verursacht. Diese Verringerung macht sich besonders bei Annäherung an die Klärtemperatur T_k bemerkbar. Wird die Temperatur T_k überschritten, verschwindet die Doppelbrechung diskontinuierlich, und es ist nur noch ein Brechungsindex n_{iso} für die isotrope Phase vorhanden (Abb. 2.25).

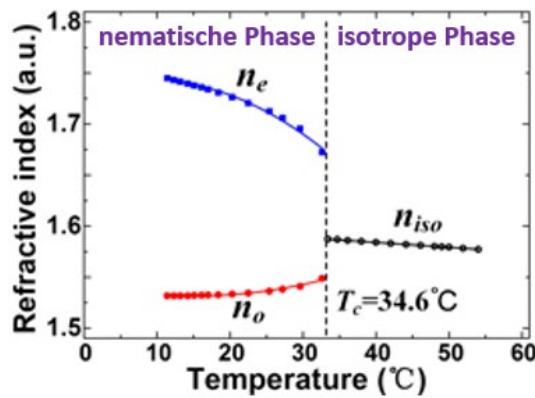


Abb. 2.25: Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von 5CB bei einer Wellenlänge von 560 nm. Mit steigender Temperatur nähern sich die Brechungsindizes n_e und n_o aneinander an. Nach dem Überschreiten von T_k gibt es nur einen Brechungsindex n_{iso} [70].

Abb. 2.26 zeigt die Brechungsindizes n_e und n_o für eine diskotisch nematische Phase von Hexakis [(4-n-octylphenyl) ethinyl benzol] in Abhängigkeit von der Temperatur. Der entscheidende Unterschied zu kalamitisch nematischen Phasen ist das negative Vorzeichen der Doppelbrechung, welche auf die Struktur der diskotischen Flüssigkristalle zurückgeführt werden kann. Der Trend, dass der Betrag von Δn mit zunehmender Temperatur abnimmt, ähnelt dem Verhalten von kalamitischen Flüssigkristallen.

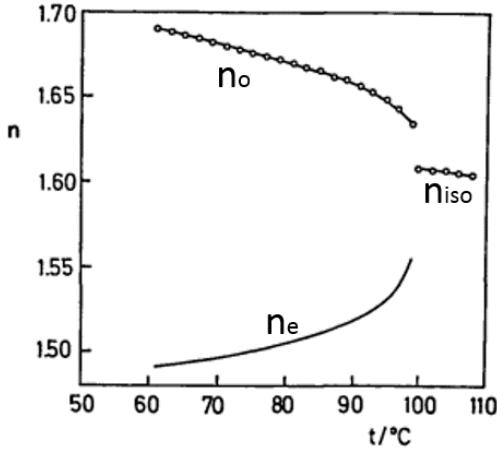


Abb. 2.26: Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Hexakis [(4-n-octylphenyl) ethinyl benzol] bei einer Wellenlänge von 589 nm. Mit steigender Temperatur nähern sich die Brechungsindizes aneinander an. Nach Überschreiten von T_k gibt es nur einen Brechungsindex n_{iso} [71].

Dichroismus

Der Dichroismus beschreibt, dass für anisotrope Substanzen (z. B. Flüssigkristalle) einfallendes Licht in Abhängigkeit von der Polarisation unterschiedlich stark absorbiert wird. Dabei kann zwischen linearem und zirkularem Dichroismus unterschieden werden. Das Absorptionsvermögen hängt bei linearem Dichroismus vom Winkel zwischen dem Übergangsdipolmoment und der elektrischen Feldstärke des einfallenden Lichts ab. Beim Zirkulardichroismus ist das Absorptionsverhalten von rechts- und linksdrehend zirkular polarisierter Strahlung unterschiedlich. Beim Lineardichroismus wird linear polarisiertes Licht abhängig von der Polarisationsebene ungleich absorbiert. Für kalamitische Flüssigkristalle wird der Anteil des Lichts, dessen elektrisches Feld parallel zum Übergangsdipolmoment orientiert ist, stärker absorbiert als der Anteil mit elektrischem Feld senkrecht zum Übergangsdipolmoment. Zur quantitativen Beschreibung des Dichroismus dient das dichroitische Verhältnis R der Absorption, und es ist definiert als:

$$R := \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (2.9)$$

Dabei sind A_{\parallel} und A_{\perp} die Absorptionen für den Fall, dass die Polarisationsebene des absorbierten Lichts parallel bzw. senkrecht zum Direktor (optische Achse) des Flüssigkristalls orientiert ist.

Abb. 2.27 stellt die Struktur eines typischen flüssigkristallinen Farbstoffes dar. Das Übergangsdipolmoment ist in diesem Fall nicht parallel zu der Längsachse des Moleküls, sondern die zwei Richtungen schließen einen Winkel β ein. Ihr geometrischer Zusammenhang mit dem Direktor wird in Abb. 2.27 dargestellt.

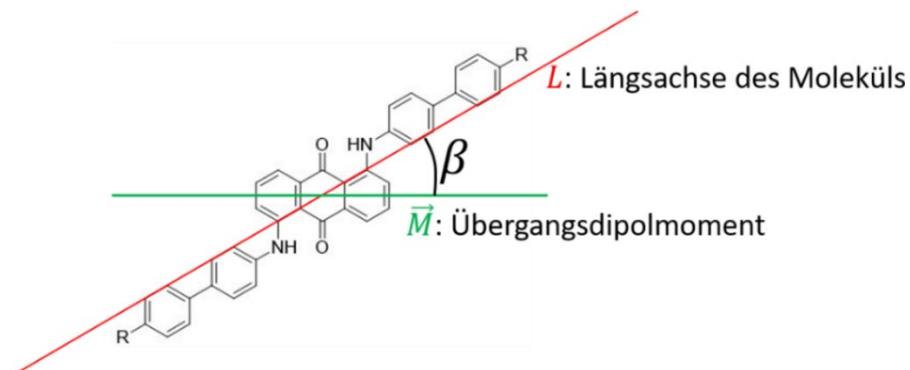


Abb. 2.27: Molekülstruktur eines Farbstoffes.

In Abb. 2.28 ist θ der Winkel zwischen der Längsachse L eines Moleküls und dem Direktor \vec{n} . Der Winkel β ist der Winkel zwischen der Längsachse und dem Übergangsdipolmoment \vec{M} .

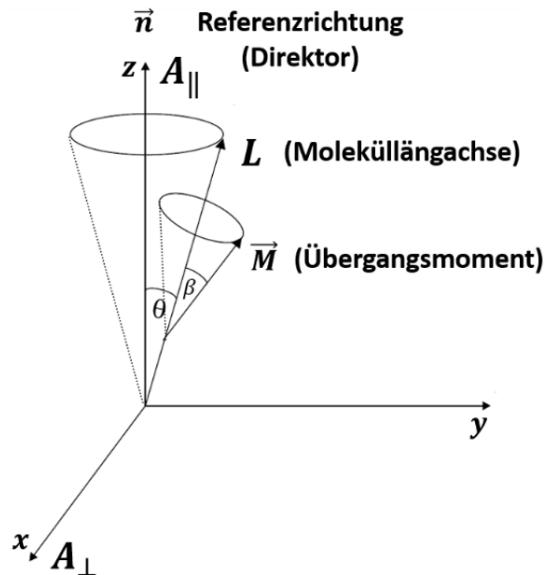


Abb. 2.28: Koordinatensystem zur Bestimmung der Abhängigkeit des dichroitischen Verhältnisses vom Ordnungsgrad.

Das dichroitische Verhältnis in Abhängigkeit von θ und β wird durch Gleichung 2.10 beschrieben [72].

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} = \frac{\cos^2 \beta \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{1}{2} \sin^2 \beta \langle \sin^2 \theta \rangle}{\frac{1}{2} \cos^2 \beta \langle \sin^2 \theta \rangle + \frac{1}{4} \sin^2 \beta \langle 1 + \cos^2 \theta \rangle} \quad (2.10)$$

Um die Richtungsabhängigkeit der Absorption zu beschreiben, wird oft der Ordnungsgrad S verwendet. Nach Gleichung 2.2 wird die Mittelung $\langle \cos^2 \theta \rangle$ umgeformt als:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3} (2S + 1) \quad (2.11)$$

Aus dem Satz des Pythagoras wird der Term $\langle \sin^2 \theta \rangle$ ersetzt.

$$\langle \sin^2 \theta \rangle = \frac{2}{3} (1 - S) \quad (2.12)$$

Mit Hilfe der umgeformten Gleichungen 2.11 und 2.12 wird die Darstellung des dichroitischen Verhältnisses vereinfacht:

$$R = \frac{\frac{1}{3} \cos^2 \beta (2S + 1) + \frac{1}{3} \sin^2 \beta (1 - S)}{\frac{1}{3} \cos^2 \beta (1 - S) + \frac{1}{6} \sin^2 \beta (2 + S)} \quad (2.13)$$

Bei isotropen Substanzen ist die Absorption von Licht von ihrer Polarisationsrichtung unabhängig, weil die Moleküle zufällig angeordnet sind und alle gleichmäßig zu der Absorption beitragen. Liegt das Übergangsmoment bei anisotropen Substanzen parallel zur Längsachse bzw. $\beta = 0^\circ$, so vereinfacht sich Gleichung 2.13 zu:

$$R_{\beta=0^\circ} = \frac{2S + 1}{1 - S} \quad (2.14)$$

Umgestellt nach dem Ordnungsgrad S , ergibt sich:

$$S_{\beta=0^\circ} = \frac{R-1}{R+2} \quad (2.15)$$

Da bei diskotischen Flüssigkristallen das Übergangsmoment in der Molekülebene und damit senkrecht zur optischen Achse liegt, ist β in diesem Fall gleich 90° und Gleichung 2.13 vereinfacht sich zu:

$$R_{\beta=90^\circ} = \frac{2(1-S)}{S+2} \quad (2.16)$$

So erhält man folgende Darstellung für diskotische Flüssigkristalle:

$$S_{\beta=90^\circ} = \frac{2(1-R)}{2+R} \quad (2.17)$$

Ausrichtung der Flüssigkristalle

Flüssigkristalle sind allgegenwärtig in der Natur und werden umfassend in der Technologie, besonders für Informationsanzeigen und photonische Geräte, verwendet [73]. Viele technische Anwendungen basieren auf der Doppelbrechung, beziehungsweise der optischen Anisotropie, welche aus der einheitlichen Orientierung von Mizellen (in vielen lyotropen Flüssigkristallen), von molekularen Aggregaten (in lyotrop chromonischen Flüssigkristallen) oder von benachbarten Molekülen (in thermotropen Flüssigkristallen) resultiert [74]. Eine präzise Kontrolle der bevorzugten Ausrichtung ist wichtig für die Untersuchung und technische Anwendung der doppelbrechenden Eigenschaften.

Eine durch das Substrat induzierte Orientierung von flüssigkristallinen Molekülen an der Grenzfläche spielt bei der Ausrichtung dünner Proben ($2 - 100 \mu\text{m}$) eine wichtige Rolle. Die Moleküle werden durch eine Wechselwirkung einheitlich an den Substratoberflächen angeordnet und diese Ausrichtung kann durch elastische Kräfte weiter auf das Volumen übertragen werden.

Es existieren zwei Grenzfälle der einheitlichen Ausrichtung der Flüssigkristalle. Die homöotrope Ausrichtung wird charakterisiert durch die senkrechte Orientierung des Direktors zu dem Substrat (Abb. 2.29 (a)). In planar ausgerichteten Proben ist der Direktor einheitlich parallel zum Substrat ausgerichtet (Abb. 2.29 (b)).

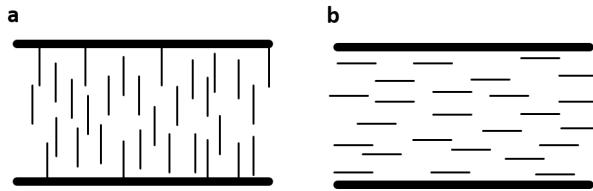


Abb. 2.29: Schematische Darstellung (a) der homöotropen Ausrichtung der nematischen Phase und (b) der planaren Ausrichtung der nematischen Phase.

Viele verschiedene Techniken wurden für das Erzeugen der orientierten Schichten von Flüssigkristallen auf den Substraten entwickelt. Um eine homöotrope Anordnung zu erzeugen, werden die Substrate beispielsweise mit einem sehr dünnen Film eines besonderen Materials wie z. B. Tensiden, Lecithin oder speziellen Metallkomplexen beschichtet. Eine planare Ausrichtung kann durch mechanische Behandlung oder chemische Modifikation der Substrate erlangt werden. Einige Beispiele sind durch Reiben ausgerichtete Polymerschichten, schräg aufgetragene Siliciumdioxid-Schichten, die Bildung einer anisotropen Polymerschicht durch linear polarisierte Photopolymerisation oder Skulptieren der Substratoberfläche auf der Mikro- oder Nanometerskala [75-78].

Bei thermotropen Flüssigkristallen in Flachbildschirmen kontrolliert meistens eine Polymerschicht die Ausrichtung des Flüssigkristalls an der Substratoberfläche im feldfreien Zustand. Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an der oberen und unteren Innenfläche der Substrate kann die Orientierung der Flüssigkristallmoleküle geändert werden. Mit Hilfe gekreuzter Polarisatoren kann die Durchlässigkeit des Lichts und somit die Helligkeit jedes einzelnen Pixels des Displays gesteuert werden. Bei dieser Methode kann eine sehr hohe Präzision erreicht werden.

Bei chromonischen Flüssigkristallen hingegen lässt sich eine einheitliche Orientierung deutlich schwieriger erzielen. Ein möglicher Ansatz der planaren Ausrichtung ist die mechanische Präparierung der Oberfläche des Substrates. Hierbei werden kleine Rillen erzeugt, beispielsweise durch Reiben der Substrate mit einem feinen Abrasivstoff. Die Vorzugsrichtung der Molekülaggregate richtet sich dann entlang dieser Rillen aus und ergibt somit die Orientierung. Eine andere Möglichkeit, eine einheitliche Ausrichtung zu erreichen, ist die Verwendung einer Oberflächenbeschichtung. Die Ausrichtung der chromonischen Moleküle wird durch die

Wechselwirkung zwischen den Beschichtungsmolekülen und den chromonischen Molekülen gesteuert.

Der Einfluss der Randbedingungen auf die Flüssigkristall-Moleküle im Volumen ist abhängig davon, wie stark sie an einer Oberfläche verankert sind. Die Abweichungen des Direktors von der Verankerungsrichtung in der Nähe eines ausrichtenden Substrats sind auf die elastischen Verformungen des Direktorfeldes zurückzuführen. Beispielsweise sind bei einem nematischen Flüssigkristall in einer TN-Zelle (engl: twisted nematic), die Vorzugsrichtungen des Direktors an den beiden Substratplatten um 90° zueinander verdreht (Abb. 2.30 (a-b)). Die Moleküle können sich in eine vorgegebene Richtung ordnen, nämlich senkrecht oder parallel auf der Papierebene. Die nematische Anordnung ist verdrillt. In einem Abstand x von der linken Oberfläche bildet der Direktor einen variierenden Azimuthwinkel φ in Bezug auf die Verankerungsrichtung der linken Oberfläche ($\varphi = 0$ entspricht der Verankerungsrichtung).

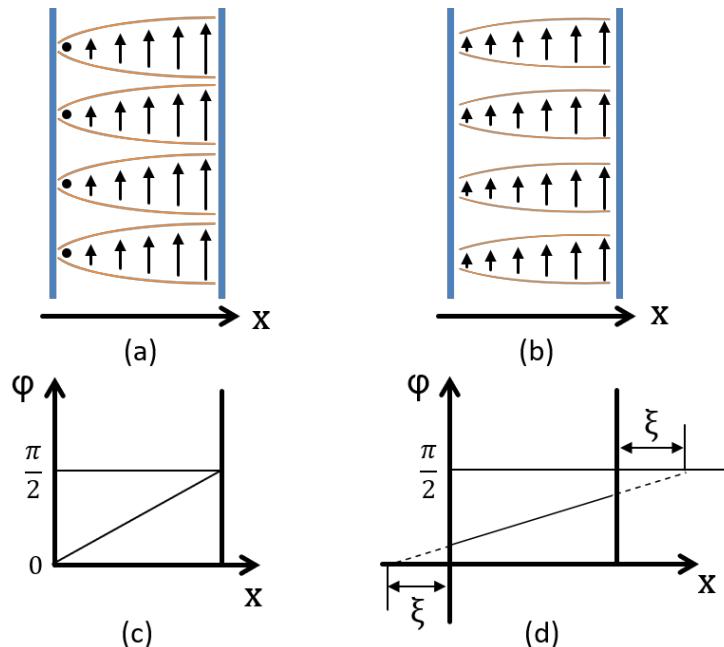


Abb. 2.30: Direktorfeld einer TN-Zelle. Die Änderung der Orientierung des Direktors mit einer starken Verankerung (a, c). Die Änderung der Orientierung des Direktors mit einer Extrapolationslänge ξ bei einer schwachen Verankerung (b, d).

Ein wichtiger Parameter, der die Konkurrenz zwischen den elastischen Eigenschaften des Flüssigkristalls und der Oberflächenverankerung beschreibt, ist die Extrapolationslänge ξ (Gleichung 2.18). Diese charakterisiert die Festigkeit der Oberflächenverankerung W in Bezug auf die Elastizitätskonstante K . Die Verankerung ist die maximale Energie, die erforderlich ist, um zu ermöglichen, dass der Flüssigkristall-Direktor von der Verankerungsrichtung an der Oberfläche abweicht.

$$\xi = \frac{K}{W} \quad (2.18)$$

Die Extrapolationslänge ξ ist der Abstand vom tatsächlichen Substrat zu einer imaginären Oberfläche, auf der der Direktor in die Verankerungsrichtung zeigen würde (Abb. 2.30 (d)).

Wenn die Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den nematischen Molekülen U_{SN} mit der Wechselwirkung zwischen den nematischen Molekülen U_{NN} vergleichbar (oder größer als diese) ist, ist die Extrapolationslänge ξ mit der durchschnittlichen molekularen Dimension (z. B. Molekülradius R) vergleichbar. Daher kann man die Oberflächenenergie als unendlich hoch annehmen, $\xi = 0$ setzen und die effektive Randbedingung $\varphi = 0$ verwenden. Diese Situation wird „starke Verankerung“ genannt (Abb. 2.30 (c)) [73]. Wenn U_{SN} kleiner als U_{NN} ist, kann die Extrapolationslänge ξ viel größer werden als die molekulare Dimension. Wenn die Verdrehung stark genug ist, wird der Winkel φ groß, was auch „schwache Verankerung“ genannt wird (Abb. 2.30 (d)) [73].

3. Experimentelle Methoden

3.1 Herstellung und Charakterisierung von DNA-Nanopartikeln mit Hilfe der Origami-Technik

In diesem Teil werden das Design-Konzept von DNA-Origami-Nanostrukturen, der Syntheseansatz, die Reinigungsmethode und die Bestimmung der Konzentration der hergestellten Origami-Nanopartikel durch Spektroskopie sowie die Überprüfung der Origami-Nanostruktur unter Verwendung von Transmissionselektronenmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie vorgestellt.

3.1.1 Design der DNA-Origami-Nanopartikel

Das DNA-Origami-Strukturdesign muss zu Beginn genau ausgearbeitet werden. Hierzu wird die Software caDNAno benutzt. Die DNA-Nanopartikel entstehen durch Faltung eines einzelsträngigen natürlichen Gerüststrangs, dessen Basensequenz bekannt ist. Dies geschieht unter Zuhilfenahme vieler, komplementärer Klammerstränge, von denen jeder vorab bestimmte Segmente des Gerüststrangs miteinander verbindet und zusammenhält.

Die einzelsträngige DNA des Bakteriophagen M13mp18 ist ein typisches Grundgerüst. Dieser Gerüststrang besteht aus 7249 Nukleotiden mit einer bestimmten Sequenz. Mit molekularbiologischen Methoden können die weiteren Nukleotide auf die Gesamtlänge von 7560, 8064 und 8634 Basen erweitert werden. Diese Einzelstränge sind bis heute eine umfassend verwendete Grundlage für die meisten molekularen Origami-Arbeiten.

Um z. B. ein 18-Helixbündel (18HB) aus einem Gerüststrang mit 7560 Nukleotiden zu falten, werden 196 Oligonukleotide-Klammerstränge mit einer Länge zwischen 18 und 49 Basen verwendet, wodurch viele Holliday-Junction-Verknüpfungen gebildet werden. Häufig werden die Verknüpfungspunkte so gewählt, dass der Querschnitt der gefalteten Struktur eine quadratische oder eine hexagonale Anordnung der Doppelhelices zeigt. Um dies zu erreichen, muss die Ganghöhe der DNA-Helix berücksichtigt werden.

Die 18-Helixbündel bestehen aus aufeinandergelegten und gewellten Schichten von antiparallelen

Helices. Der Gerüststrang ssDNA (schwarze Linie in Abb. 3.1) wird zuerst zu einer gewellten Ebene gefaltet, die aus gegenläufigen benachbarten Helices besteht (Abb. 3.1 (a)). Entlang der Helixachsen entsteht zwischen drei benachbarten Helices ein Winkel von $\pm 120^\circ$ (Abb. 3.1 (b)), wenn der Abstand zwischen zwei Verknüpfungen (Holliday-Junctions) einem ganzzahligen Vielfachen von sieben Basenpaaren entspricht. Da die Ganghöhe der DNA-Helix (Drehwinkel 360°) dem Abstand von 10,5 Basenpaaren entspricht, beträgt nämlich der Drehwinkel nach 7 Basenpaaren 240° ($= 360^\circ \cdot 7 / 10,5$), nach 14 Basenpaaren 480° ($= 360^\circ + 120^\circ$) und nach 21 Basenpaaren 720° ($= 2 \cdot 360^\circ + 0^\circ$). Um ein dreidimensionales 18-Helixbündel aufzubauen, wird nun die gewellte Schicht aufeinandergelegt (Abb. 3.1 (c)). In diesem Fall werden mit Hilfe von 21 Basenpaaren zwei Schichten über Holliday-Junctions miteinander verbunden.

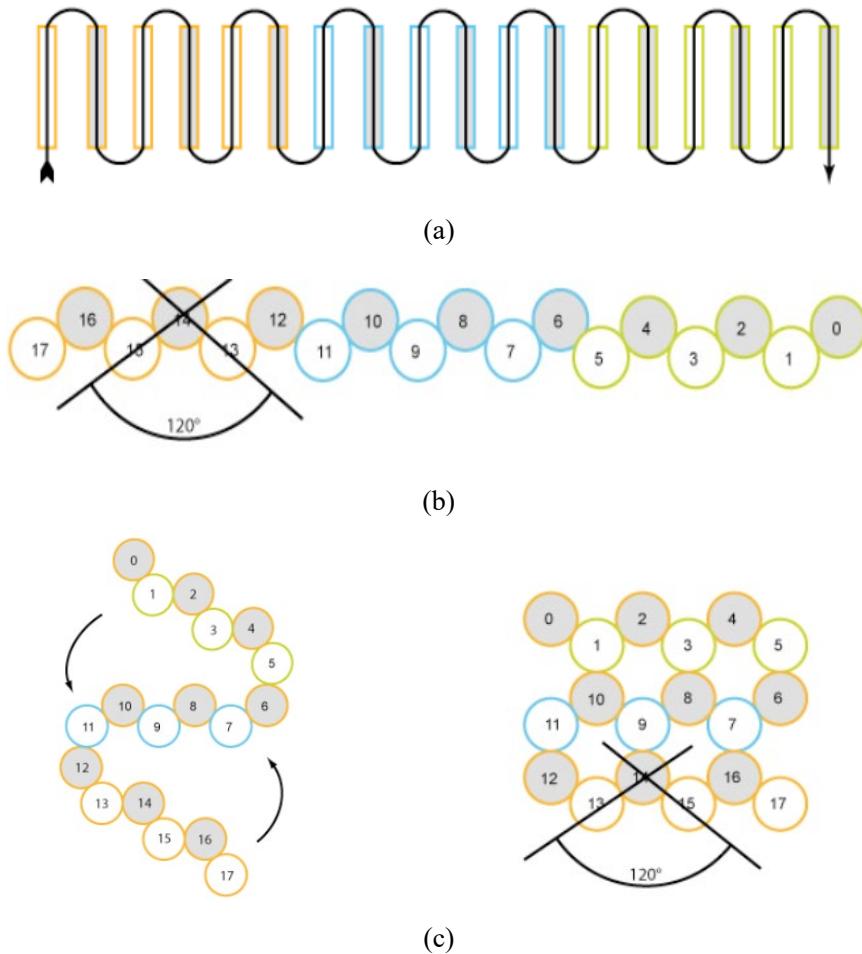


Abb. 3.1: Prinzipien für die Entwicklung von dreidimensionalen DNA-Origami-Strukturen mit 18-Helixbündeln [80].

Um eine bestimmte DNA-Nanostruktur aus einem ununterbrochenen Gerüststrang zu designen, muss bei der Synthese des Klammerstrangs auf die spezifische Sequenz der Nukleotide geachtet werden. Eines der wichtigsten Prinzipien beim Sequenzdesign ist die Minimierung der Sequenzsymmetrie. In der verzweigten Struktur kann durch das Minimieren der Symmetrie in der Sequenz die Fehlpaarung zwischen den an der Bildung der Struktur beteiligten DNA-Sequenzen und eine Verschiebung des Kreuzungspunkts wirksam vermieden werden.

3.1.2 Faltung von DNA-Origami-Nanostrukturen

Scheiben- und stäbchenförmige DNA-Nanopartikel (n-Schicht-Scheiben; engl.: n layer sheets, nLS mit $n = 1$ oder $n = 2$, und n-Helix-Bündel, nHB mit $n = 6, 14, 18$ und 24) wurden aus einzelsträngigen DNA-Gerüststrängen (Scaffolds) mit Hilfe von jeweils 170 bis 227 einzelsträngigen Klammersträngen (Staples) zusammengesetzt. Die jeweilige Faltungslösung besteht aus 5 - 15 nM des Gerüststrangs und 50 - 150 nM der Klammerstränge in TE- / TAE-Puffer („Rotistock“ Carl Roth) mit 10 - 18 mM Magnesiumchlorid ($MgCl_2$). Die Mg^{2+} -Ionen dienen dazu, die elektrostatische Abstoßung zwischen den negativ geladenen DNA-Strängen abzuschirmen. Die eingesetzten Mengen der Faltungsmischungen sind in den Tab. 3.1 bis 3.6 detailliert zusammengefasst. Die Denaturierung wurde in einem Thermocycler (Techne, 3Prime) durch schnelles Erhitzen auf 65 °C durchgeführt. Anschließend wurde die Faltungsmischung jeweils langsam über einen Zeitraum von mehr als 24 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Prozess wird als „Annealing“ bezeichnet. Details des Faltungsvorgangs sind in Tab. 3.7 angegeben. Verglichen mit dem Gerüststrang, sollten die Klammerstränge jeweils in mehr als zehnfachem Überschuss vorliegen. Teilweise reichte auch ein geringerer Überschuss aus. Während der Abkühlung haben die im Überschuss vorhandenen Klammerstränge ausreichend Zeit, ihre komplementären Sequenzen auf dem Gerüststrang zu finden und diesen in der gewünschten Form zu falten. Die DNA-Origami-Strukturen wurden durch computergestütztes Design unter Verwendung der Computerprogramme caDNAno und CanDo maßgeschneidert und sind im Anhang 7.1 dargestellt. Das Design von 6HB ist in der Literatur [81] angegeben.

Tab. 3.1: Faltungsmischung für einlagige Nanoscheiben (1LS).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P7249	100 nM	10 nM	10 µl
Staples Mix für 1LS	320 nM	100 nM	31,3 µl
TE*-Puffer	10 ×	1 ×	10 µl
MgCl ₂	1 M	16 mM	1,6 µl
Millipore Wasser	-	-	47,1 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

(*) TE-Puffer (Tris / EDTA), der 2-Amino-2-(hydroxymethyl)propan-1,3-diol [auch bekannt als Tris(hydroxymethyl)aminomethan, Tris], und den Chelatbildner 2-({2-[Bis (carboxymethyl)amino]ethyl}-(carboxymethyl)amino) Essigsäure [auch bekannt als Ethylendiamintetraessigsäure, EDTA] enthält.

Tab. 3.2: Faltungsmischung für zweilagige Nanoscheiben (2LS).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P8064	100 nM	10 nM	10 µl
Staples Mix für 2LS	206,6 nM	100 nM	48,4 µl
TE-Puffer	10 ×	1 ×	10 µl
MgCl ₂	1 M	16 mM	1,6 µl
Millipore Wasser	-	-	30 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

Tab. 3.3: Faltungsmischung für 24-Helixbündel (24HB).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P7560	100 nM	10 nM	10 µl
Staples Mix für 24HB	276,24 nM	100 nM	36,2 µl
TE-Puffer	10 ×	1 ×	10 µl
MgCl ₂	1 M	14 mM	1,4 µl
Millipore Wasser	-	-	42,4 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

Tab. 3.4: Faltungsmischung für 18-Helixbündel (18HB).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P7560	100 nM	15 nM	15,0 µl
Staples AB	2632 nM	150 nM	5,7 µl
Staples C	299,4 nM	150 nM	50,1 µl
Staples Handles H	5000 nM	300 nM	6,0 µl
TE-Puffer	10 ×	1 ×	10,0 µl
MgCl ₂	1 M	18 mM	1,8 µl
Millipore Wasser	-	-	11,4 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

Tab. 3.5: Faltungsmischung für 14-Helixbündel (14HB).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P8634	100 nM	10 nM	10 µl
Staples Mix für 14HB	226,2 nM	100 nM	44,2 µl
TE-Puffer	10 ×	1 ×	10 µl
MgCl ₂	1 M	18 mM	1,8 µl
Millipore Wasser	-	-	34 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

Tab. 3.6: Faltungsmischung für 6-Helixbündel (6HB).

Komponente	Ausgangskonzentration	Endkonzentration für die Faltung	hinzugefügtes Volumen
Scaffold P7249*	100 nM	5 nM	5 µl
Staples Mix für 6HB	500 nM	50 nM	10 µl
TAE**-Puffer	10 ×	1 ×	10 µl
MgCl ₂	100 mM	10 mM	10 µl
Millipore Wasser	-	-	65 µl
Gesamtmenge	-	-	100 µl

(*) M13mp18 genome Gerüststrang (von Tilitib Nanosystems GmbH, Garching, Deutschland).

(**) TAE-Puffer (Tris / Essigsäure / EDTA).

Tab. 3.7: Experimentelle Details der Synthese von DNA-Nanopartikeln.

Design	Anzahl der Nukleotide des Gerüststranges	Anzahl der Klammerstränge	Abkühlzeit des Faltungsprozesses [h]	Pufferlösung	Konzentration von MgCl ₂ [mM]
1LS	7249	184	4,8	TE	16
2LS	8064	223	19,8	TE	16
24HB	7560	210	25,3	TE	14
18HB	7560	196	25,3	TE	18
14HB	8634	227	24,6	TE	18
6HB	7249	170	1,5	TAE	10

3.1.3 Reinigung der gefalteten 18-Helixbündel

Wegen des Überschusses an Klammersträngen müssen die gefalteten Strukturen gereinigt werden.

Hierzu gibt es verschiedene Methoden.

I. Reinigung durch Gel-Elektrophorese

Die Gel-Elektrophorese ist eine analytische und präparative Methode, um verschiedene Arten von Molekülen zu trennen. Sie ist auch als Standardmethode zum Trennen, Identifizieren und Reinigen von Nukleinsäuren geeignet. Zwei oft benutzte Gele sind Agarose und Polyacrylamid. Sie bilden ein Molekularsieb, das die zu trennenden Moleküle bei der Wanderung in unterschiedlicher, für jede Komponente spezifischer Weise behindert. Sehr kleine Moleküle können ungehindert vorankommen, mittelgroße Moleküle werden unterschiedlich stark zurückgehalten, und große Moleküle bewegen sich sehr langsam bis gar nicht. Agarose ist ein natürliches lineares Polymer, welches aus Meeresalgen extrahiert wird. Es bildet beim Erhitzen in einer Pufferlösung eine Gelmatrix durch Wasserstoffbrückenbindungen aus. Daher sind Agarosegele sehr einfach und schnell herzustellen. Sie sind das beliebteste Medium für die Trennung von mittelgroßen und großen Nukleinsäuren und haben einen weiten Trennungsbereich, aber ein relativ geringes Auflösungsvermögen, da die in den Gelen gebildeten Bänder dazu neigen, verschwommen zu sein und sich im Verlauf des Verfahrens auszubreiten. Dies kann auf die Porengrößen zurückführt werden,

welche nicht weitgehend kontrolliert werden. Die Konzentration der verwendeten Agarose hängt von der Größe der aufzulösenden Fragmente ab. Je niedriger die Agarosekonzentration ist, desto schneller wandern die DNA-Fragmente. Wenn große DNA-Fragmente abgetrennt werden sollen, sollte im Allgemeinen eine niedrige Konzentration an Agarose verwendet werden, und wenn kleine DNA-Fragmente abgetrennt werden sollen, wird eine hohe Konzentration empfohlen. Bei einer wirksamen Trennung von Nukleinsäuren kommt es darauf an, ob der pH-Wert in der Gel-Matrix aufrechterhalten wird. Daher ist die Pufferlösung ein wesentlicher Bestandteil jeder Elektrophorese-Technik. Darüber hinaus wird die elektrophoretische Mobilität der DNA durch die Zusammensetzung und die Ionenstärke (Salz) der Pufferlösung beeinflusst [82]. Ohne Salz ist die elektrische Leitfähigkeit minimal und die DNA bewegt sich kaum. In einer Pufferlösung mit hoher Ionenstärke ist die elektrische Leitfähigkeit hoch und es wird eine erhebliche Wärmemenge erzeugt. Dabei wandern geladene Teilchen im elektrischen Feld durch das Gel. Negativ geladene Moleküle (Anionen) wandern in Richtung der positiv geladenen Anode und positiv geladene Moleküle (Kationen) in Richtung der negativ geladenen Kathode. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt von verschiedenen Eigenschaften ab, z. B. von der Größe, Masse und Ladung der Teilchen und der Viskosität des Gels. Je höher die angelegte Spannung ist, desto schneller wandert die DNA. Aber eine hohe Spannung verursacht sehr schnell einen enormen Anstieg der Temperatur der Pufferlösung. Diese gebildete Wärme kann zum Schmelzen des Gels führen, zur Krümmung der DNA-Banden und zur Verringerung der Auflösung der DNA-Banden. Es wird empfohlen, elektrische Feldstärken von 5 – 8 V/cm und Stromstärken von 75 mA für Gele mit Standardgröße nicht zu überschreiten. Wenn die angelegte Spannung jedoch zu niedrig ist, wird die Mobilität kleiner DNA-Moleküle ($\leq 1\text{kb}$, kilo base) verringert, und es kommt aufgrund von Dispersion und Diffusion zu einer Bandverbreiterung.

Agarosegel ist relativ großporig und eignet sich gut zur Trennung von Nukleinsäure-Strängen (RNA oder DNA). DNA besteht aus zwei polyanionisch geladenen, antiparallelen Strängen (Abb. 3.2), deren negative Ladung zur Größe des Moleküls proportional ist. Das bedeutet, dass die Wanderungsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Größe des DNA-Moleküls abhängt. Daher wandern die überschüssigen DNA-Oligomere schneller als das gefaltete DNA-Origami mit 7000 - 8000 Basenpaaren. Durch das Kontrollieren der Agarosekonzentration wird eine passende Größe der Poren im Gel für die Wanderung bestimmt. Darüber hinaus wird ein Ladepuffer der DNA-

Probe hinzugefügt, welcher Glycerin oder Saccharose enthält, um die Dichte der DNA-Lösung zu erhöhen. Ansonsten würde sich die DNA-Probe im Puffertank lösen und nicht in die Geltasche sinken. Der Ladepuffer enthält auch Farbstoffe, die die Beobachtung der Probe bei Gelbeladung und Elektrophorese ermöglichen. Die Farbstoffmoleküle sind normalerweise klein, wandern bei der Elektrophorese schnell durch das Gel und zeigen auch den Fortschritt der Elektrophorese an [83]. Um die abgetrennte DNA im Gel für das menschliche Auge sichtbar zu machen, sollte die DNA mit geringen Konzentrationen eines interkalierenden fluoreszierenden Farbstoffes (z. B. Ethidiumbromid) eingefärbt werden. Die DNA kann unter ultraviolettem Licht lokalisiert werden. Dazu wird der Farbstoff in der Pufferlösung und im Gel vor Beginn der Elektrophorese gut vermischt.

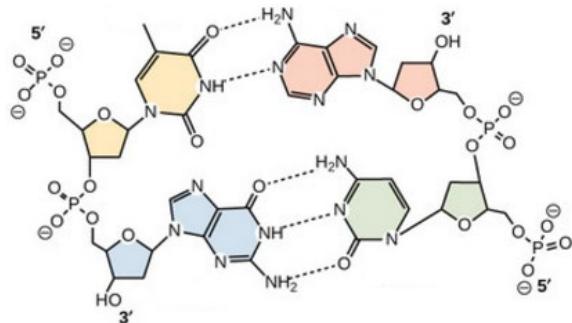


Abb. 3.2: Negativ geladene DNA-Struktur.

Für die Trennung des gefalteten DNA-Origami mit 7000 - 8000 Basenpaaren aus den überschüssigen DNA-Oligomeren ist eine 0,7 % Agaroselösung sehr gut geeignet. 1,05 g Agarose wurde in 150 ml 1 × TAE-Pufferlösung mittels Mikrowelle aufgekocht, bis die gesamte Agarose gelöst ist. Nach der Abkühlung auf 65 °C wurden 1650 µl 1M MgCl₂ und 6,5 µl des fluoreszierenden Farbstoffs ROTI®GelStain beim Schütteln dazugegeben. Anschließend ist der Farbstoff gut in der Gellösung verteilt. Die DNA-Moleküle selbst sind nicht sichtbar, aber ROTI®GelStain wird in DNA eingebettet und fluoresziert im ultravioletten Licht. Diese Farbstoffmoleküle lagern sich beim Laufen in die DNA-Moleküle ein. So kann der Fortschritt der DNA an der Farbfront abgelesen werden. Vor der Elektrophorese wurde die gemischte Gellösung in die Gelkammer gegossen. Mit Hilfe eines passenden Kamms wurden viele Ladetaschen auf einer Seite im Gel ausgespart. Nachdem das Gel fest geworden war, wurde das Gel mit 700 ml 1 mM

MgCl_2 und $1 \times \text{TAE}$ -Pufferlösung bedeckt. Anschließend wurde der Kamm entfernt. Die DNA-Probe muss vor der Elektrophorese zunächst mit 10 % (Vol.) Ladepuffer gemischt und dann in eine Tasche gespritzt werden. Der Gelbehälter wurde danach in ein Eisswasserbad gegeben. Um die DNA-Moleküle durch das Gel zur positiv geladenen Anode wandern zu lassen, wird eine konstante elektrische Spannung von 70 V angelegt und eine Stromstärke von ca. 500 mA entsteht. Im Ladepuffer befindet sich ein Farbstoff (Orange G), der ebenfalls negativ geladen ist. Durch die niedrige Molekulmasse (452,37 g/mol) dieses Farbstoffes wandert dieser schneller als die kleinsten DNA-Oligomere (6153 g/mol). Kurz bevor der Farbstoff das andere Ende des Gels erreicht hat, kann die Elektrophorese beendet werden.

Wenn die elektrophoretische Trennung abgeschlossen ist, kann das gefärbte Gel unter einer UV-Lampe betrachtet werden. Der Faltungsansatz wird in verschiedene Bestandteile aufgetrennt. Die richtig gefalteten 18-Helixbündel bilden meist eine relativ scharf abgegrenzte Bande. Die überschüssigen Oligomere sind als helles und diffuses Band mit einer größeren Laufdistanz zu erkennen (Abb. 3.3).

Die 18-Helixbündel-Bande wurde aus dem Gel ausgeschnitten, für die weitere Verwendung aus dem Gel ausgepresst und gesammelt. Mit Hilfe des Spektralphotometers (Nanodrop 2000c, Thermo Scientific) wurden die Konzentration, und mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Qualität der 18-Helixbündel bestimmt.

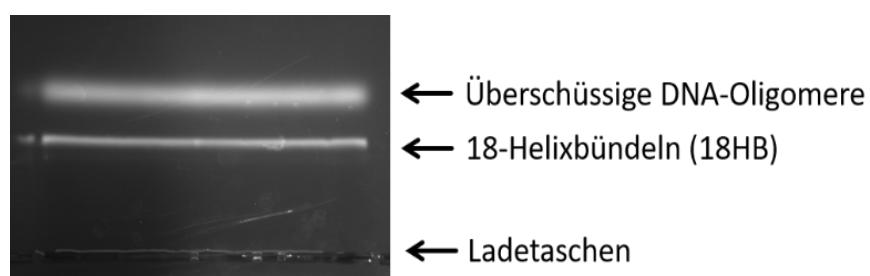


Abb. 3.3: 18-Helixbündel und überschüssige DNA-Oligomere in einem mit ROTI®GelStain gefärbten Agarose-Gel nach der Trennung.

II. Reinigung durch Fällung

Es kann auch eine andere Trennungsmethode verwendet werden, um die gewünschten DNA-Nanopartikel zu reinigen. Sie basiert auf einer größenselektiven Fällung von DNA-Fragmenten mit

Polyethylenglycol (PEG) und einem Salz. PEG ist ein wasserlösliches, nichttoxisches synthetisiertes Polymer (Abb. 3.4). Durch die Hydratisierung des PEG aggregiert die DNA und bildet einen Niederschlag.

Durch Variieren der PEG-Konzentration kann DNA mit unterschiedlicher Größe selektiv ausgefällt werden, wodurch das gewünschte DNA-Fragment isoliert wird. PEG ist eines der nützlichsten DNA-Aussalzmittel. Es wird häufig verwendet, um DNA auszufällen. Die Aussalzwirksamkeit von PEG kann durch die große ungünstige freie Energie bei der Wechselwirkung mit DNA erklärt werden. Wassermoleküle in Lösung werden wegen dieser Polymere aus der Solvatisierungsschicht weggezogen, welche die DNA-Moleküle einhüllt. Sobald die äußeren Hydrathüllen der DNA-Moleküle abgebaut werden, wird dadurch die Löslichkeit der DNA-Moleküle herabgesetzt. Dies hat zur Folge, dass die DNA-Fragmente an ihre Löslichkeitsgrenze gebracht werden und somit die Ausfällung gefördert wird. Nach dieser Hypothese sollten große DNA-Nanostrukturen stärker ausgeschlossen werden als kleine, und daher leichter auszufällen sein.

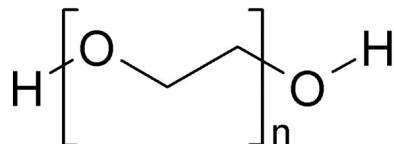


Abb. 3.4: Strukturformel von Polyethylenglycol (PEG).

Dieses Phänomen kann auch durch die Theorie des ausgeschlossenen Volumens (engl.: excluded volume) erklärt werden [84]. PEG kann eine Verdrängung der DNA mit hohem Molekulargewicht induzieren. Der sogenannte „excluded volume“ Effekt kann zu erhöhten Konzentrationen der DNA führen und wesentliche physikalische Eigenschaften der Lösung verändern. So wird z. B. die molekulare Beweglichkeit und Dynamik der Moleküle in der Lösung verringert.

DNA ist ein polares Molekül mit negativer Ladung im Rückgrat (PO_3^-). Wasser ist polar mit teilweise positiver Ladung in der Nähe des Wasserstoffatoms und teilweise negativer Ladung in der Nähe des Sauerstoffatoms. Elektrostatisch wechselwirkt die positive Ladung des Wassermoleküls mit der negativen Ladung der DNA (PO_3^-), wodurch sich ein Käfig um die DNA-Moleküle bildet. Dieser Käfig aus Wassermolekülen hilft, die DNA-Moleküle in Lösung zu halten. Diese Wechselwirkung ist jedoch nicht sehr stark. Bei der DNA-Fällung reagiert ein Salz (z. B.

Natriumchlorid oder Magnesiumchlorid) mit der DNA, wobei das positiv geladene Natriumion bzw. Magnesiumion das negativ geladene PO_3^{2-} der DNA neutralisiert. Dadurch wird die DNA weniger hydrophil, weil die negative Ladung der DNA, anstelle der positiven Ladung des Wassers, mit der positiven Ladung des Salzes wechselwirkt.

Durch die Hydratisierung des zugesetzten PEG weist die Fällung einen größenselektiven Effekt auf. Mit 10 % PEG-8000 werden nur Fragmente ab 200 Basenpaaren Länge gefällt. Für 6,7 % PEG-8000 liegt die Untergrenze bei ca. 650 Basenpaaren Länge [85]. Die DNA-Origami können mit Hilfe von PEG-8000 in NaCl-haltiger TE-Pufferlösung gefällt werden. Ein festes Pellet wurde durch die Zentrifugation am Boden gebildet.

DNA-Origami Proben mit ca. 18 mM MgCl_2 wurden 1:1 mit Fällungspuffer gemischt, der 15 % PEG-8000, 1x TE und 500 mM NaCl enthielt. Die Lösung wurde durch Umdrehen des Reagenzröhrchens gemischt und bei 16000 rcf (engl.: relative centrifugal force, rcf) bei Raumtemperatur (RT) 30 min unter Verwendung einer Zentrifuge zentrifugiert. Der Überstand wurde vorsichtig abdekantiert und vom Origami entfernt. Das Pellet wurde in Puffer (1x TE mit 18 mM MgCl_2) gelöst und etwa 30 min bei RT geschüttelt. Um die DNA-Origami besser aufzureinigen, wurde die suspendierte DNA-Lösung 1:1 mit Fällungspuffer (15 % PEG-8000, 1x TE und 500 mM NaCl) gemischt und der gesamte Schritt wurde noch zweimal wiederholt. Das Pellet wurde schließlich in 50 μl Puffer (1x TE mit 18 mM MgCl_2) resuspendiert.

III. Reinigung durch Filtration

Nicht eingebaute DNA-Oligomere können auch in einem Amicon® Ultra 0.5 ml Centrifugal Filter (100 kilo-Dalton) mittels Zentrifugation abgetrennt werden, da diese von den Filtern nicht zurückgehalten werden. Es handelt sich um kleine Einheiten mit einem Filter, durch den alle Substanzen mit molekularem Gewicht kleiner als 100k-Dalton mittels Zentrifugation hindurchgepresst werden. Die Ausschlussgröße der Filter orientiert sich an dem molekularen Gewichtsunterschied zwischen 18-Helixbündeln (≈ 45931 kilo-Dalton) und Klammerstrang (≈ 3 kilo-Dalton). Die DNA-Origami sollen dabei vom Filter zurückgehalten werden.

Die 100 μl DNA-Origami-Mischung und 300 μl 1 \times TE-Puffer mit 11 mM MgCl_2 wurden jeweils auf den Amicon-Filter übertragen. Die Filter wurden 10 min bei Raumtemperatur und 2000 rcf zentrifugiert. Der Rückstand im Filter wurde durch Zugabe von 400 μl 1 \times TE-Puffer mit

11 mM MgCl₂ wieder verdünnt und erneut unter den gleichen Bedingungen zentrifugiert. Insgesamt wurden drei Wäschungen durchgeführt, bis nahezu vollständig alle unerwünschte Klammerstränge abgetrennt und die DNA-Origami-Nanopartikel ausreichend konzentriert sind. Nach dem letzten Waschen wurden die Filter umgedreht, in ein frisches Röhrchen gegeben und 10 min bei Raumtemperatur 2000 rcf zentrifugiert (Abb. 3.5). Das gereinigte DNA-Origami wurde dann zur weiteren Charakterisierung gesammelt.

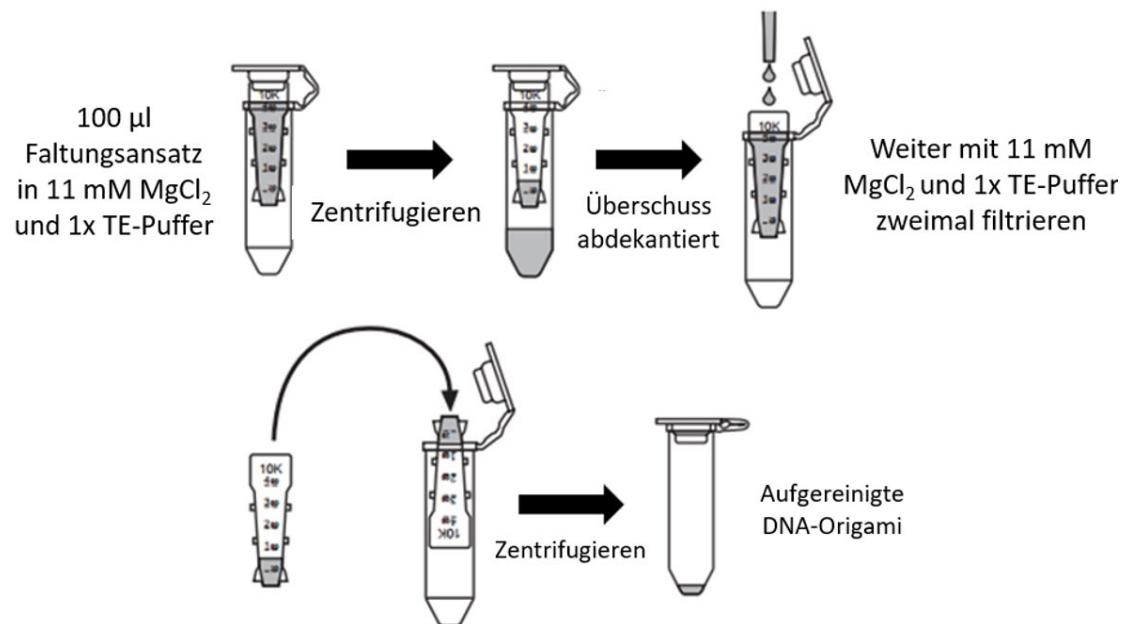


Abb. 3.5: Filtrierung von DNA-Origami mittels Amicon® Ultra 0.5 ml Centrifugal Filter [86], verändert.

3.1.4 Konzentrationsmessungen

Die Konzentrations- und Reinheitsbestimmung der DNA-Origami wird mit Hilfe des UV/VIS-Spektralphotometers (Nanodrop 2000c) durchgeführt. Die UV/VIS-Spektroskopie ist eine sehr empfindliche molekulabsorptionsspektroskopische Methode. Basierend auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz wird es insbesondere zur quantitativen Bestimmung der Substanzen herangezogen.

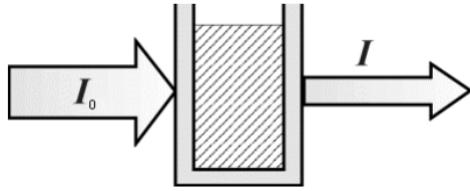


Abb. 3.6: Wenn das Licht mit Ausgangsintensität I_0 durch eine Lösung geleitet wird, wird ein Teil des Lichts absorbiert. Hierbei ist I die Intensität des Lichts nach Durchlaufen einer Probe.

Wenn ein Lichtstrahl mit der Intensität I_0 eine Probe durchdringt (Abb. 3.6), und die Reflexions- und Streuungsverluste an den Grenzflächen vernachlässigt werden, dann kann die Fähigkeit der Probe, das Licht zu absorbieren, durch die Transmission und die Absorption beschrieben werden.

Die Transmission ist durch folgende Gleichung definiert als:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

Für die Extinktion E einer Probe gilt folgende Gleichung:

$$E = -\log_{10} T \quad (3.2)$$

Das Lambert-Beer'sche Gesetz (Gleichung 3.3) beschreibt die Extinktion einer Probe in Abhängigkeit von der Konzentration c , dem molaren Extinktionskoeffizient ε und der Schichtdicke d der durchstrahlten Lösung:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.3)$$

In vielen Situationen ist die Streuung des Lichts vernachlässigbar, wodurch die Absorption und die Extinktion im Wesentlichen zu austauschbaren Begriffen werden. Das Typische Absorptionsmaximum von Nukleinbasen liegt bei einer Wellenlänge von 260 nm. Diese Tatsache erlaubt es, die Absorption bei 260 nm zu messen und daraus die Konzentration mit Hilfe des Gesetzes von Lambert-Beer zu errechnen.

3.1.5 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy, AFM) wird die Oberflächengeometrie der DNA-Origami-Nanostruktur untersucht. Die Rasterkraftmikroskopie wurde im Jahr 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber erfunden [87]. Diese Methode kann eine Auflösung bis in den Nanometerbereich erreichen, um die gefaltete DNA-Origami-Nanostruktur aufzudecken.

Bei der AFM wird mit einer feinen Spitze im Raster über die Oberfläche einer Probe gescannt, wobei die Kräfte zwischen den Atomen in der Spalte und an der Probenoberfläche detektiert werden (Abb. 3.7). Zu den Kräften gehören die Van-der-Waals-Anziehungskraft und die elektronische Abstoßungskraft. Die AFM zeichnet die Kraftkonturen auf, welche durch die Überlappung der Elektronenwolke von Atomen am Ende der Spalte mit den Elektronenwolken der Oberflächenatome der Probe erzeugt werden. Die Sonde des AFMs ist ein flexibler Cantilever, der als ein diminutives Sprungbrett bezeichnet wird. Gemäß dem Feedback-Steuersystem wird der Cantilever mit einem piezoelektrischen Keramiktreiber verbunden, welcher den Cantilever steuern kann, sodass er eine Annäherungs- und Rückzugsbewegung in vertikaler Richtung ausführt. Eine scharfe Spalte ist an der Unterseite des Cantilever befestigt. Die Wechselwirkungen zwischen der Spalte und Probe führen zu einer Auslenkung des Cantilevers. Die vertikale Auf- und Abwärtsbewegung der Spalte folgt der Atomtopografie der Probenoberfläche. Es wird ein Laser vom Cantilever reflektiert, wobei sich der Pfad des reflektierten Laserstrahls durch die Bewegung des Cantilevers ändert. Diese Änderungen werden mit einem positionsempfindlichen Detektor aufgezeichnet, der das reflektierte Licht sammelt. Nach dem Hook'schen Gesetz ($F = -kx$, k ist die Federkonstante des AFM-Cantilevers und x ist die Auslenkung des Cantilevers) wird die Wechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Probenoberfläche erfasst. Ein Computer übersetzt dann die Daten in ein Bild der Probenoberflächentopografie.

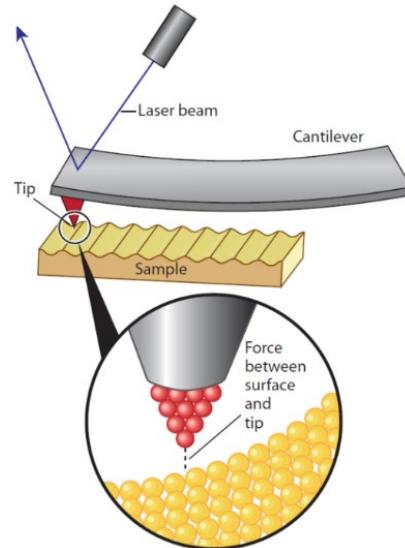


Abb. 3.7: Das Funktionsprinzip eines der AFM-Spitze [88].

Das AFM verfügt über drei grundlegende Betriebsmodi: den Kontaktmodus, den Nicht-Kontaktmodus und den Tapping-Modus (manchmal auch als AC-Modus bezeichnet). Abb. 3.8 zeigt das anziehende Regime ($F < 0$), in dem die Wechselwirkungskräfte bewirken, dass sich der Cantilever zur Probe hin biegt, und das Abstoßungsregime ($F > 0$), in dem die Kräfte bewirken, dass sich der Cantilever von der Probe weg biegt, wenn die Spitze mit ihm in Kontakt kommt.

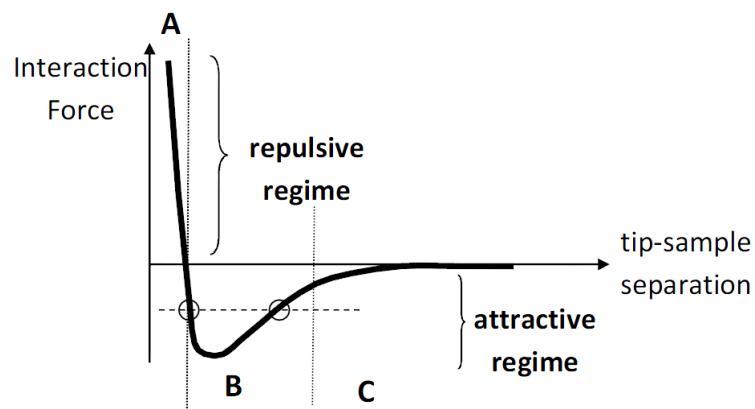


Abb. 3.8: Schematische Darstellung, wie sich die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe als Funktion der Trennung ändert. Die in verschiedenen Distanzen (A, B oder C) positionierte Spitze entspricht den verschiedenen Betriebsmodi [89].

Befindet sich die Spitze im Bereich A (Abb. 3.8), wird der Betriebsmodus im Kontaktmodus durchgeführt (Abb. 3.9 (a)). Im Kontaktmodus wird das AFM mit einer konstanten Auslenkung des Cantilever betrieben, sodass die Wechselwirkung zwischen Probe und Sonde während der Bildaufnahme konstant bleibt. Das Scannen im Kontaktmodus kann die Probe durch Kratzer beschädigen.

Befindet sich die Spitze im Bereich C (Abb. 3.8), sind die Wechselwirkungskräfte ausreichend gering, so dass sich sehr geringe Auslenkungen des Cantilevers ergeben. Da der Abstand zwischen Substrat und Spitze relativ groß ist, wird der Betriebsmodus in diesem Bereich als Nicht-Kontaktmodus bezeichnet (Abb. 3.9 (b)).

Wenn die Spitze im Bereich B (Abb. 3.8) liegt, wird die Steigung der Wechselwirkungskraft vergleichbar mit der Rückstellkraft des Cantilevers, was impliziert, dass statische Verschiebungen der Spitze aufgrund resultierender Instabilitäten möglicherweise nicht zuverlässig sind. Diese Instabilitäten ergeben sich aus dem gleichen Wert der Wechselwirkungskraft an zwei möglichen Spitz-Probe-Distanzen (dargestellt durch die horizontale, gepunktete Linie). Oft tritt ein Sprung-Kontakt auf, da die Spitze spontan in Kontakt mit der Probe einrastet (Abb. 3.9 (c)). Dies ist unabhängig davon, wie sorgfältig ein Annäherungsvorgang durchgeführt wird. Während der Bewegung kommt die Spitze regelmäßig in Kontakt mit der Probe, was zu einem sogenannten intermittierenden Kontakt oder Tapping-Modus führt.

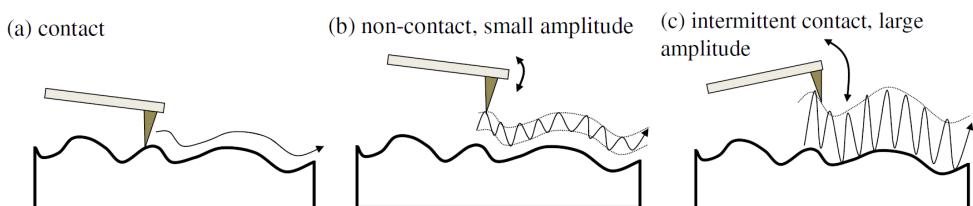


Abb. 3.9: Schematische Darstellung der verschiedenen Scanmodi, die häufig beim AFM verwendet werden. (a) Kontaktmodus, bei dem die Spitze in ständigem Kontakt mit der Probe ist. (b) Nicht-Kontaktmodus, bei dem die Spitze mit kleiner Amplitude sinusförmig schwingt; der Abstand zwischen Spitze und Probe wird fest beibehalten. (c) Tapping-Modus, bei dem die Spitze während des Abtastens auf die Probe klopft. Die Amplitude der Spitzenschwingung ist typischerweise größer als in (b) [89].

Das Abtasten im Tapping-Modus eliminiert den Einfluss der Querkraft auf die Probe durch intermittierendes Berühren. Während des Tappings wird die Amplitude des schwingenden Cantilevers detektiert und der piezoelektrische Treiber bewegt sich vertikal, um eine konstante Amplitude beizubehalten. Die Verschiebungen des Cantilevers in vertikaler Richtung entsprechen der topografischen Information der Probenoberfläche. Abb. 3.10 zeigt zwei typische Kraftkurven, die bei einem Tapping-Modus erhalten werden und die Annäherungs- und Rückzugsbewegung der AFM-Sonde reflektiert. Die Sonde nähert sich zunächst der Probe und berührt sie. Vor dem Berühren ist die Auslenkung des Cantilevers konstant und der Kraftverlauf gerade (I). Nachdem die Spitze die Probe kontaktiert hat, ändert sich die Auslenkung des Cantilevers und die Kraftkurve wird gebogen (II). Wenn die Spannkraft des Cantilevers den voreingestellten Wert erreicht, zieht sich die Spitze aus der Probe zurück (III). Die Rückzugskurve wird wieder gerade, wenn die Spitze von der Probe getrennt wird (IV).

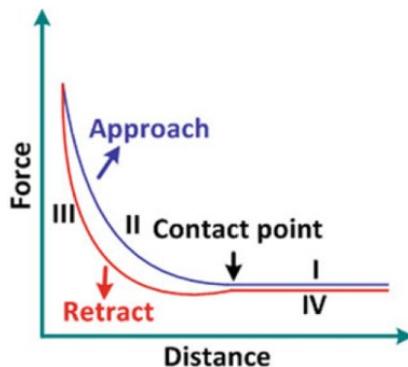


Abb. 3.10: Schematische Darstellung der Kraftkurven im Tapping-Modus [90]

Die AFM-Bildaufnahme und Charakterisierung der DNA-Nanostrukturen erfolgt meist im intermittierenden Kontaktmodus (Tapping-Modus), da im Vergleich zum Nicht-Kontaktmodus der Tapping-Modus unter Umgebungsbedingungen und auch in Flüssigkeiten betrieben werden kann. Darüber hinaus gibt es kaum Verschiebungen oder Beschädigungen der Oberfläche. Daher ist der Tapping-Modus für DNA-Origami-Nanostrukturen gut geeignet. In dem Versuch wurden die gereinigten DNA-Origami-Strukturen auf einer Glimmer-Oberfläche immobilisiert und durch Rasterkraftmikroskopie (AFM, Agilent 5500 und 5100) im Tapping-Modus unter Verwendung von Silizium-Cantilevern (HQ:NSC18/AI BS, MikroMasch) analysiert.

3.1.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erlaubt durch die Verwendung eines Elektronenstrahls eine direkte Abbildung der Probe im Nanometerbereich. Hierbei werden aus einem Filament kommende Elektronen durch ein Hochspannungsfeld beschleunigt. Dieser Elektronenstrahl durchdringt dann eine dünne DNA-Origami-Probe. Nicht von der Probe gestreute oder absorbierte Elektronen werden mittels elektromagnetischer Objektivlinsen gebündelt und gesteuert. Durch die Interaktion mit den Atomen der Proben können die Elektronen entweder elastisch oder unelastisch gestreut werden. Mit Hilfe eines Szintillators werden die Elektronen später in Photonen umgesetzt und weiter zum Detektor geleitet. In diesem Fall treffen diese entweder auf einen Fluoreszenzschirm oder auf eine CCD-Kamera und erzeugen ein Bild, (Abb. 3.11).

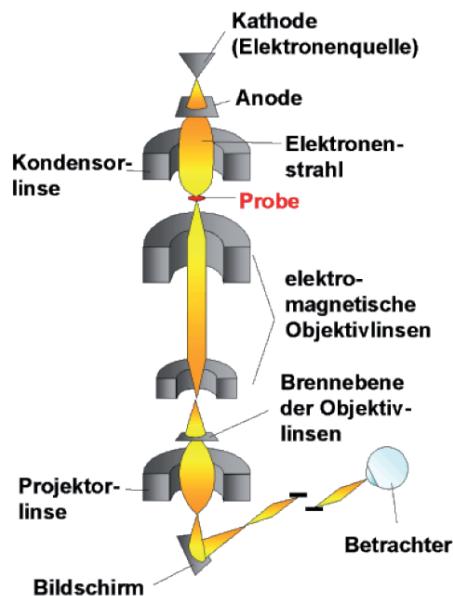


Abb. 3.11: Schematischer Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops [91].

Die meisten biologischen Proben haben einen sehr geringen Kontrast im TEM, daher muss die Probe negativ gefärbt werden. Schwere Atome wie Uran besitzen eine hohe Massendichte und können die Hohlräume der Probe ausfüllen. Der Elektronenstrahl wird so unterschiedlich durch die Probe gestreut, da im Vergleich mit leichteren Atomen, die sich in der DNA befinden, schwere Atome eine stärkere Streuung verursachen. Somit wird der Kontrast der gemessenen Probe erhöht.

Die Proben wurden unter Verwendung des TEM (Jeol JEM-1011) abgebildet, das bei einer Spannung von 80 kV betrieben wurde. Zur Bildgebung muss die DNA-Probe zuerst auf einem plasma-belichteten Kohlenstoff-Formvar-beschichteten TEM-Gitter aufgetragen werden. Um eine gute Verteilung der DNA-Probe auf dem Gitter zu ermöglichen, sollte die Oberfläche des Gitters hydrophil sein. Dazu wird das Gitter vor der Nutzung 60 s bei 240 V im Argon-Plasma behandelt. Je 3 μ l Origami-Lösung wurden auf das TEM-Gitter pipettiert und 5 Minuten inkubiert. Überschüssige Pufferlösung wurde mit einem weichen Filterpapier entfernt. Anschließend wurde die Probe mit einer 1 %igen wässrigen Uranylformat-Lösung, die 25 mM NaOH enthielt, 10 Sekunden lang gefärbt. Nach erneuter Entfernung überschüssiger Lösung wurde das Gitter 15 Minuten an der Luft getrocknet. TEM-Bilder wurden mit einer JEOL JEM-1011 aufgenommen und analysiert.

3.1.7 Herstellung von Multimeren und Dimeren

Die Verknüpfung von mehreren DNA-Origami-Monomeren ist für die Herstellung großer strukturell und funktionell unterschiedlicher Aggregate und molekularer Maschinen von wesentlicher Bedeutung.

In dieser Arbeit wurden verschiedene Origami-Konnektivitäten, die die Bildung von Multimeren oder Dimeren verursachen können, untersucht. Die Kante des Origami-Monomers besteht aus einem Stumpf des Gerüststrangs, welcher über funktionalisierte Enden zu komplexen Superstrukturen führen kann. Um die Adressierbarkeit und Kontrolle der Größe der komplexen, auf DNA-Origamis basierenden Strukturen zu ermöglichen, wurden Origami-Bausteine mit spezifischen Konnektivitäten separat vorbereitet und dann gemischt, um definierte Strukturen zu bilden.

Herstellung von Multimeren

Typischerweise wird die programmierte Verknüpfung durch die Hybridisierung von DNA-Strängen mit einzigartigen Nukleotid-Sequenzen erreicht, die als Brückenstränge oder Klebeende (engl.: sticky ends) bezeichnet werden. Ein Brückenstrang ist ein Oligonukleotid, das am Ende eines DNA-Abschnitts mit wenigen Basen über das Ende hinausragt, die zu einem benachbarten Abschnitt

komplementär sind. Bei der „Weaving-Welding-Methode“ werden die Kanten der Origami-Einheiten durch eine Reihe von DNA-Strängen miteinander verwoben [92-94]. Auf diese Weise ist der Abstand zwischen zwei Origami-Monomeren minimal. Origami-Monomere werden unter Verwendung von Brückensträngen mittels komplementärer Basenpaarung miteinander verbunden. Dadurch werden die Kanten von zwei Origami-Monomeren zusammen gewoben. In den durchgeführten Versuchen wurden an die 18HB-Monomere neun einzigartige Brückenstränge entweder an der rechten oder an der linken Kante eingebaut. Jeder der Brückenstränge kann über 21 - 49 Basenpaare an den Gerüststrang binden, wobei ein überhängender Brückenstrang verbleibt. Die Länge der überhängenden Enden beträgt jeweils zwei Nukleotide.

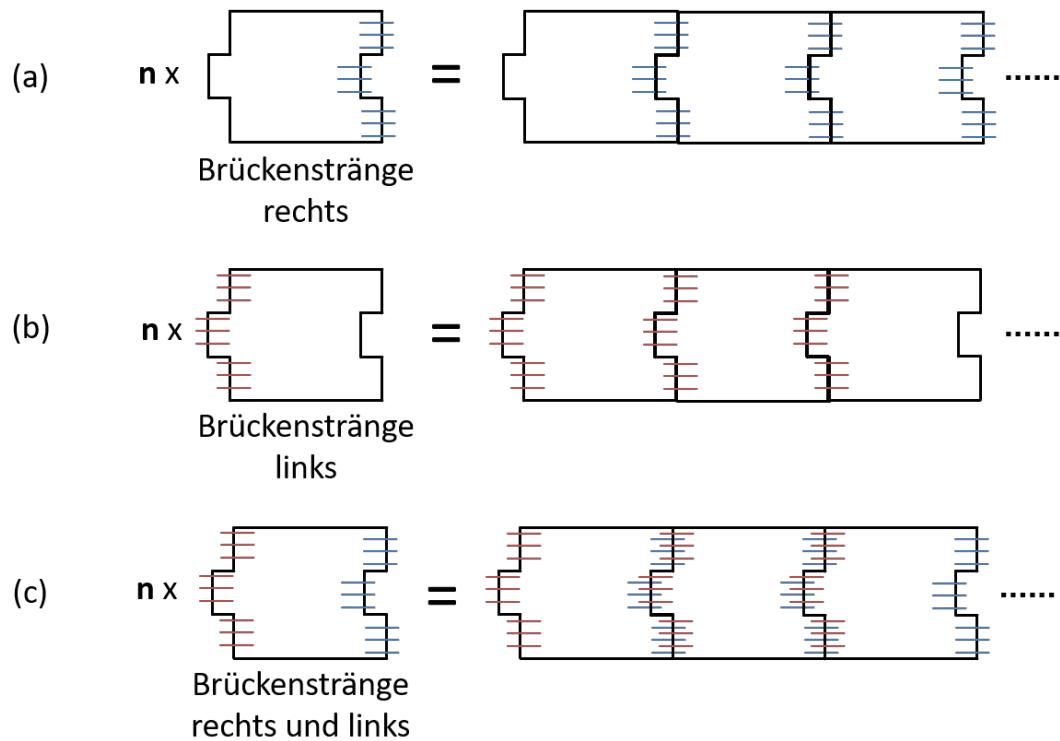


Abb. 3.12: Das Multimer von 18HB wird durch Hybridisierung mit jeweils neun Brückensträngen auf den Kanten (a) rechts (b) links erzeugt. (c) Um eine stabile und lange Multimer-Struktur zu erzeugen, werden die beide Kanten von 18HB mit jeweils 9 Brückensträngen modifiziert. Daraus können die Monomere durch 18 Brückenstränge verknüpft werden.

Die Basensequenz dieser überhängenden Brückenstränge ist mit der Basensequenz des Gerüststrangs an demselben Helixbündel auf der anderen Seite des Monomers gepaart. Bei der Konstruktion lässt der Baustein „Brückenstränge rechts“ an der 1., 3., 5., 7., 9., 11., 13., 15. und 17. Helix auf der rechten Kante von 18HB jeweils 2 Basen für die Basenpaarung herausragen, um eine Verknüpfung zu erreichen. „Brückenstränge links“ lässt aus den 0., 2., 4., 6., 8., 10., 12., 14. und 16. Helix auf der linken Kante von 18HB jeweils 2 Basen herausragen. Beispielsweise wird bei der Synthese von 18HB gleichzeitig „Brückenstränge rechts“ hinzugefügt, d. h. auf der rechten Seite des 18HB-Monomers befinden sich 9 Brückenstränge, wobei jeder zwei überhängende Basen besitzt. Am rechten Ende der 1. Helix ragen zwei Basen mit einer Sequenz von „GC“ hervor, während die beiden ungepaarten Basen am linken Ende der 1. Helix eine komplementäre Sequenz „CG“ haben. In ähnlicher Weise bilden auch die 3., 5., 7., 9., 11., 13., 15. und 17. Helix durch Basenpaarung Verknüpfungen. Auf diese Weise kann jedes Monomer mit „Brückenstränge rechts“ auf der rechten Kante mit der linken Kante des anderen Monomers verbunden werden, wodurch ein Multimer gebildet wird (Abb. 3.12 (a)).

In ähnlicher Weise kann auch der Baustein „Brückenstränge links“ auf der linken Kante des Monomers hinzugefügt werden, um ein Multimer durch Basenpaarung mit der rechten Kante zu bilden (Abb. 3.12 (b)).

Das überhängende Ende hat nur zwei Basen zum Verknüpfen, um ein Multimer zu bilden. Da es aber nur neun Brückenstränge zwischen jeweils zwei Monomeren gibt, kann es passieren, dass das Multimer möglicherweise nicht sehr stabil ist oder die hoch multimerisierte Struktur nicht erzeugt werden kann. Es wurde noch eine weitere Methode untersucht, um beide Enden des 18HB-Monomers mit jeweils neun überhängenden Brückensträngen zu modifizieren, so dass bei der Verknüpfung 18 Brückenstränge in der Mitte vorhanden sind, was theoretisch zur Bildung einer Struktur mit einem höheren Multimerisationsgrad beitragen sollte (Abb. 3.12 (c)).

Herstellung von Dimeren

Die gewünschte Dimer-Verbindung kann durch die Verwendung stumpfer Origami-Enden (engl.: blunt-end) mit komplementärer Form und daraus resultierenden Wechselwirkungen erreicht werden [12]. Im Gegensatz zum klebenden Ende bezeichnet man als stumpfes Ende das Ende eines DNA-Doppelstrangs ohne Überhang. Eine Origami-Struktur mit abgestumpften Enden bedeutet, dass eine

Kante komplett mit komplementären DNA-Oligomeren ohne überhängende Einzelstrang-Enden hybridisiert wird. Auf der anderen, nicht dekorierten Kante kann 18HB mit einem Blockierungsende modifiziert werden. Das Ende kann die unspezifische Origami-Multimerisierung verringern. Im Prinzip sollte dieser Ansatz ein legoartiges Aggregat von Strukturen mit nahezu jeder gewünschten Architektur und Größe ermöglichen. DNA-Origami-Strukturen neigen dazu, durch Stapeln der stumpfen Enden an den Origami-Kanten zu Dimerisieren. Die unspezifischen Wechselwirkungen zwischen den Origami-Monomeren sind auf Wechselwirkungen der stumpfen Enden zurückzuführen, die signifikant schwächer als die Brückenstrang-Hybridisierung sind.

In dem Versuch wurden zwei Proben separat präpariert. Das 18HB-Monomer wurde jeweils mit zehn „Stumpf-Enden rechts“-Strängen bzw. zwölf „Stumpf-Enden links“-Strängen hybridisiert, die an der rechten bzw. linken Kante des 18HB-Origami eingebaut wurden. Gegenüber der Verbindungsseite wird die andere Kante von 18HB jeweils mit CCCC-Ende-Kantensträngen versehen, um die unkontrollierte Multimerisierung mit ungleichmäßiger Länge zu blockieren. Die linke CCCC-Kante bzw. rechte CCCC-Kante wurde jeweils mit 18 Strängen modifiziert, die die Basensequenz CCCC am Schluss enthielten (Abb. 3.13). Die CCCC-Kantenstränge können unter Umständen auch unspezifische Wechselwirkungen zwischen den Origami-Monomeren blockieren.

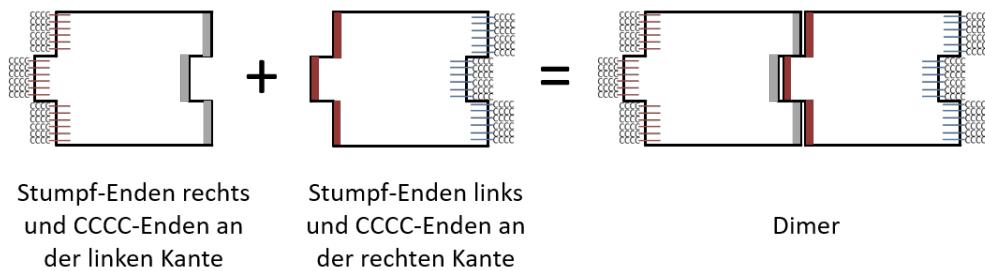


Abb. 3.13: Das Dimer von 18HB kann durch die Wechselwirkung der Stumpf-Enden gebildet werden. Die CCCC-Enden können eine unspezifische Origami Multimerisierung blockieren.

Bei der „Stumpf-Enden-Technik“ wurden die Stumpf-Enden-Stränge mit dem Gerüststrang an der Kante komplett hybridisiert, wobei kein einzelner Überhang hinterlassen wurde (Abb. 3.13). Bei diesem Design bilden sich Dimere durch Van-der-Waals-Kräfte (Ende zu Ende Anziehungskräfte). Es wurden stäbchenförmige 18HB-Monomere verwendet, die an der rechten Kante mit zehn

Stumpf-Enden-rechts-Strängen bzw. an der linken Kante mit zwölf Stumpf-Enden-links-Strängen im Zuge des „Annealling Prozesses“ hybridisiert wurden. Die Dimerisierung wurde durch ein 1:1 Mischen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Des Weiteren wurde versucht, die Reihenfolge der Zugabe von Stumpf-Enden und CCCC-Enden zu ändern, um die Auswirkung auf die Struktur der Multimere zu untersuchen. Denn wenn eine Kante vom 18HB-Monomer mit Stumpf-Enden modifiziert wird, kann die gegenseitige Anziehung der gleichen Kante des Monomers dazu geführt haben, dass zwei gleiche 18HB-Einheiten schon ein Dimer bilden, obwohl die benachbarten Kanten in ihrer Form nicht legoartig komplementär sind. Deshalb wurden die Stumpf-Enden-Stränge an den Kanten erst weggelassen, um eine mögliche Aggregation an den Stumpf-Enden zu vermeiden. CCCC-Stränge sollten in 10-fachem Überschuss dem Gerüststrang hinzugefügt werden. Nach der Selbstorganisation durch thermisches Tempern in dem Thermocycler wurden die Proben dreimal unter Verwendung eines Amicon-Filters gereinigt, um überschüssige Klammerstränge zu entfernen. Die zwei Proben wurden im Verhältnis von 1:1 zusammengemischt und mit Stumpf-Enden-rechts- und Stumpf-Enden-links-Stapelsträngen, welche auch im 10-fachem Überschuss vorhanden sind, über Nacht inkubiert und anschließend mittels TEM untersucht.

Es wurde auch ein anderes Design ausprobiert. In Abwesenheit von Stumpf-Enden wurden nur CCCC-Enden verwendet, um zu untersuchen, ob sich auch Dimere bilden (Abb. 3.14).

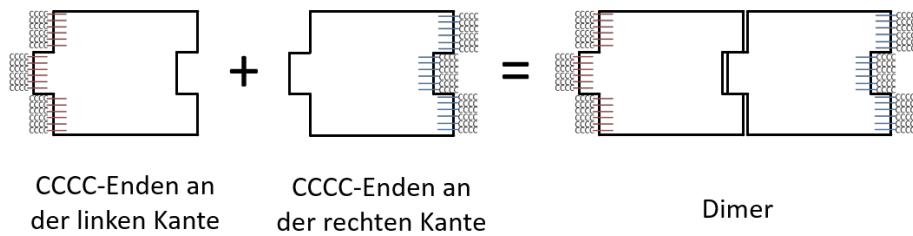


Abb. 3.14: Möglichkeit zur Bildung von 18HB-Dimeren ohne die Wechselwirkung der Stumpf-Enden und nur unter Verwendung der CCCC-Enden gebildet werden.

3.1.8 Funktionalisierung mit Gold-Nanostäbchen

Gold-Nanopartikel (engl.: gold-nanoparticle, AuNP) zeichnen sich durch spezielle optische Eigenschaften aus. Wenn Licht der passenden Wellenlänge auf AuNPs fällt, wird eine kollektive Schwingung des Elektronengases resonant angeregt, welche als Plasmon bezeichnet wird. DNA-Nanostrukturen können z. B. als Lineale verwendet werden, auf denen die Position und der Abstand von resonanten plasmonischen AuNPs genau kontrolliert und deren Wechselwirkung untersucht werden kann. Das heißt, dass die Funktionalisierung der DNA-Origami mit metallischen AuNPs vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Elektronik und Photonik bieten.

Es gibt zwei Reaktionen, die typischerweise an der Bindung von AuNPs an DNA-Origamis beteiligt sind: die Funktionalisierung von AuNPs mit einzelsträngigen Oligonukleotiden (ssDNA) über eine Thiol-Bindung an die Gold-Oberfläche und die Hybridisierung der DNA-funktionalisierten AuNPs mit ihren komplementären einzelsträngigen Griffsträngen (engl.: Handle-Staples), welche an einem Ende mit den DNA-Origami verbunden sind und am anderen Ende als Einzelstränge überhängen.

Zuerst wurden die thio-funktionalisierten ssDNA Stränge T₁₉ (SH-5' T19, HPLC gereinigt, Biomers) mindestens 30 Minuten mit TCEP (Tris(2-carboxyethyl)phosphin mit der Endkonzentration von 20 mM) inkubiert, um Disulfid-Bindungen zu lösen.

Um die Gold-Nanostäbchen (engl.: gold-nanorods, AuNRs) (19 - 25 nm Durchmesser, 63 - 73 nm Länge, dispergiert in Wasser, 700 nm longitudinale Absorption, negativ geladen, Stammkonzentration von 1,4 nM, Alfa Aesar, Abb. 3.15) zu funktionalisieren, wurden 1 ml Stammlösung von AuNRs zuerst 20 Minuten bei 6000 rcf zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen und die AuNRs wurden in 800 µl 0,03 % SDS (Natriumlaurylsulfat) gelöst. Nach dem Mischen wurde die Lösung erneut zentrifugiert (6000 rcf, 20 min), der Überstand wurde verworfen und die AuNRs wurde in SDS (800 µl, 0,03 %) gelöst. Dieser Prozess wurde insgesamt dreimal wiederholt. Zur Bestimmung der endgültigen AuNR-Konzentration wurde ein UV-VIS-Spektralphotometer (Nanodrop 2000c) verwendet.

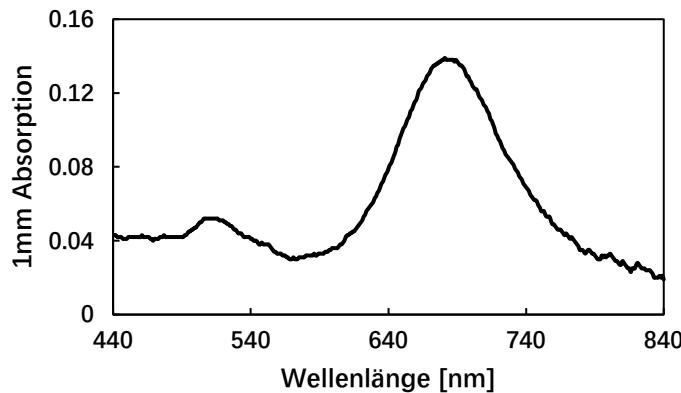


Abb. 3.15: UV/VIS-Absorptionsspektren von AuNRs in Wasser.

Nach dem Mischen der funktionalisierten AuNRs und der thiol-funktionalisierten ssDNA in 1x TBE (TRIS-Borat-EDTA) Puffer mit 0,03 % SDS in einem Verhältnis von AuNR : DNA = 1 : 5000, wurde die Lösung auf einem Schüttler über Nacht inkubiert. Dann wurden acht Mal je 420 µl Salzpuffer aus 1M NaCl, 1x TBE und 0,03 % SDS in der Lösung hinzugefügt und anschließend zwei Mal je 65 µl Salzpuffer aus 5M NaCl, 1x TBE und 0,03 % SDS zur Lösung zugegeben. Das Ziel ist, dass die gesamte Oberfläche der AuNRs dicht mit vielen ssDNA-Oligonukleotiden bedeckt ist (Abb. 3.16). Es ist bekannt, dass die Hybridisierung dicht bedeckter Nanostäbchen mit mehreren Bindegliedern zu zuverlässigen Verbindungen führt. Die AuNRs sind auch durch die elektrostatische Abstoßung der dichten Schicht aus hoch negativ geladenen ssDNA-Oligonukleotiden unter den erforderlichen Salzbedingungen gut vor Aggregation geschützt. Um eine dichte Packung von Oligonukleotiden auf der Goldoberfläche zu erreichen, wurde hier NaCl zugesetzt, um die elektrostatische Abstoßung der Oligonukleotide abzuschirmen.



Abb. 3.16: Funktionalisierung von Gold-Nanostäbchen mit thiol-funktionalisierter ssDNA.

Bevor die AuNRs an den DNA-Origami-Nanopartikel gebunden wurden, wurde die AuNR-Lösung von ungebundener, überschüssiger thiol-funktionalisierter ssDNA gereinigt. Dieser Schritt ist wichtig, um die Blockierung der komplementären Anker-DNA-Sequenzen auf der DNA-Origami-Struktur durch freie thiol-funktionalisierter ssDNA zu verhindern. Um das AuNR-Gemisch zu reinigen, wurde es 20 Minuten bei 6000 rcf zentrifugiert. Nach jeder Zentrifugation wurde der Überstand verworfen und 1600 μ l 0,5 \times TBE-Puffer mit 0,03 % SDS wurden zugegeben. Nach drei Waschschritten wurden die gereinigten AuNRs mit einem Endvolumen von ca. 50 μ l erhalten. Die Konzentration wurde durch UV-VIS-Absorptionsspektroskopie bei der longitudinalen Resonanzfrequenz der AuNRs bei ca. 680 nm bestimmt. Es ist wichtig, diesen Reinigungsschritt direkt vor dem Verbinden der AuNRs mit der DNA-Origami-Struktur durchzuführen, um hohe Ausbeuten an gebundenen AuNRs zu bekommen.

Die gereinigten AuNRs wurden zu den durch Filtrierung (Amicon-Filter) gereinigten DNA-Origami-Strukturen in einem Molverhältnis von 1:1 gegeben. Die Mischung wurde zur Inkubation über Nacht auf einem Schüttler bei Raumtemperatur gelegt. Thiol-DNA-funktionalisierte AuNRs wurden mit Hilfe komplementärer, verlängerter Griffstränge (Handles) auf dem Origami an der DNA-Origami-Struktur verankert. Durch die Kontrolle der Position und Anzahl der Griffstränge lassen sich die Gold-Nanostäbchen sehr stabil auf dem Origami positionieren. Hier wurde ein AuNR durch zehn Griffstränge mit derselben Sequenz (19 Thymin (19 \times T)) gebunden. Die Griffstränge befinden sich in einer länglichen Anordnung auf der DNA-Origami-Struktur (Abb. 3.17). Deswegen lagern die AuNRs parallel zur Längsachse der 18-Helixbündel auf der Oberfläche.

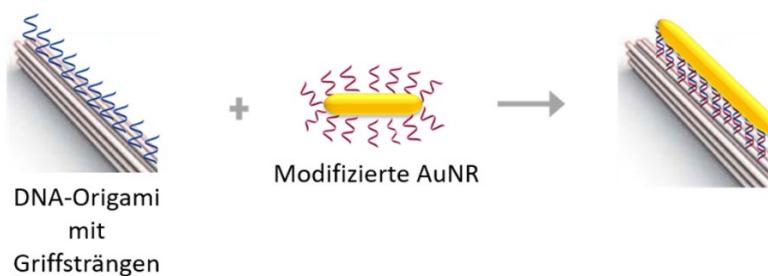


Abb. 3.17: Hybridisierung von Griffsträngen mit Gold-Nanostäbchen.

Eine Agarose-Gel-Elektrophorese wurde durchgeführt, um die gebundene DNA-Origami-AuNR-Struktur von überschüssigen und ungebundenen AuNRs abzutrennen. Die Bande mit den gewünschten Strukturen wurden aus dem Gel ausgeschnitten und die endgültige Lösung wurde durch Pressen dieser Gel-Bande gewonnen. Abb. 3.18 zeigt das Reinigungs-Agarose-Gel.

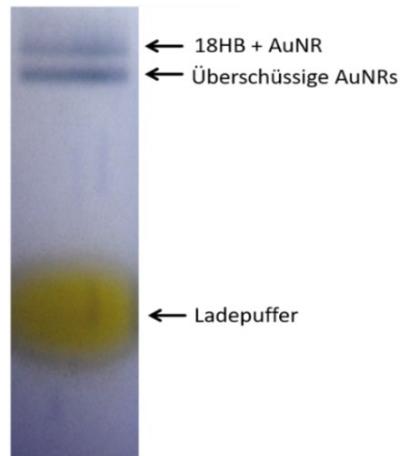


Abb. 3.18: Gel-Elektrophorese gereinigter und mit Gold-Nanostäbchen dekorerter DNA-Nanostrukturen. Die erste Bande enthält die mit Gold-Nanostäbchen verbundenen 18HB-Origami-Nanopartikel. Die zweite Bande enthält die funktionalisierten Gold-Nanostäbchen ohne DNA.

Die Konzentration der mit 18HB-Origami verbundenen AuNRs wurde unter Verwendung der Absorptionsspektroskopie bei ca. 680 nm berechnet. In diesem Fall betrug die Konzentration der AuNRs ca. 0,86 nM (Abb. 3.19).

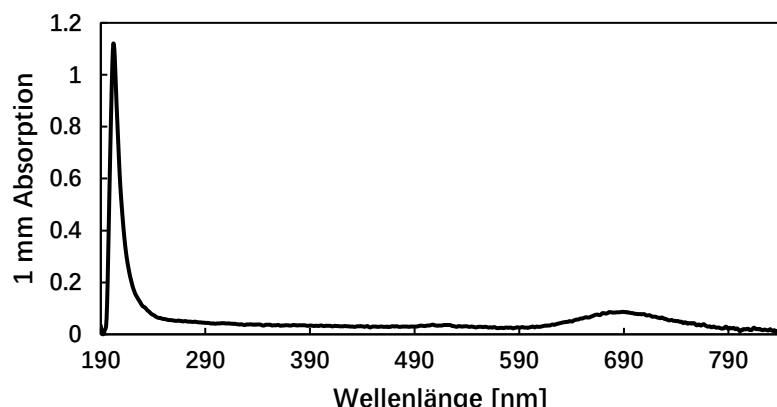


Abb. 3.19: Gemessene Absorption von AuNR gebunden mit 18HB.

Nach der Immobilisierung der gelgereinigten 18HB-AuNR-Struktur auf einem Kohlenstoff-Formvar-beschichteten Gitter wurde die Probe 10 Sekunden mit 1 % Uranylformat angefärbt. Die Nanostrukturen wurden unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (JEOL) bei 80 kV abgebildet.

3.2 Präparation lyotroper chromonischer Flüssigkristalle

3.2.1 Materialien

In diesem Teil wird ein lyotroper chromonischer Flüssigkristall namens Natriumcromoglicat (engl.: Disodium-cromoglycate, DSCG) verwendet. DSCG ist bekannt als ein anti-asthmatisches Medikament und auch die flüssigkristallinen Eigenschaften sind sehr gut untersucht. Chromonische Flüssigkristalle vereinen interessante optische Eigenschaften mit Biokompatibilität und können z. B. in der Biosensorik angewendet werden. Die Herstellung der Flüssigkristallproben erfolgte mit DSCG (Sigma-Aldrich) und destilliertem Wasser. Alle Proben wurden auf einer Analysenwaage (Mettler Toledo) eingewogen. Die Konzentration DSCG ist jeweils als Massenanteil angegeben ($Gew.\% = \frac{m_{DSCG}}{m_{DSCG} + m_{Wasser}} \cdot 100\%$). Für die Homogenisierung wurden die Proben auf einer Magnetrührheizplatte erwärmt und zeitgleich gerührt.

3.2.2 Messzellen

Für die Präparation der eingesetzten Messzellen wurden Objektträger (VWR) verwendet. Diese wurden zunächst mit Aceton vorgereinigt und dann mit destilliertem Wasser gespült. Zum Trocknen der Substrate wurde Druckluft eingesetzt. Im Anschluss an diese Reinigungsschritte erfolgte eine 15-minütige Behandlung der Substrate im Plasmareiniger (Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer model PDC-32G), wodurch die restlichen organischen Lösungsmittel unter niedrigem Druck entfernt werden. Für die Herstellung von orientierten Flüssigkristallzellen wurden die Substrate mit einer feinen Polierscheibe (3M) in definierter Richtung gerieben. Im folgenden Schritt wurden die Glassubstrate mit Hilfe von Zweikomponenten-Epoxidharzkleber (2-K-Epoxidkleber) zusammengefügt. Der genaue Zellaufbau kann der folgenden Abb. 3.20 entnommen werden. Als Abstandshalter wurden Mylar-Folien mit einer Schichtdicke von 10 μm eingesetzt.

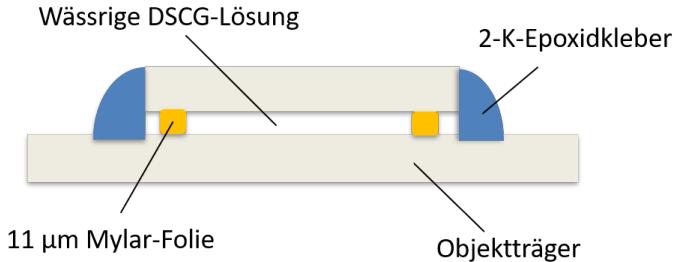


Abb. 3.20: Schematischer Aufbau der hergestellten Messzelle.

Das Einfüllen des Flüssigkristalls oder der jeweiligen Flüssigkristalldispersion erfolgte - abhängig von der DSCG-Konzentration - durch verschiedene Methoden. Bei DSCG-Konzentrationen kleiner als 25 % wurde die Probe direkt mit Hilfe einer Spritze in die auf circa 35 °C erwärmten Zellen gefüllt. Die Zelle wurde dann im Anschluss vollständig mit 2-K-Epoxidkleber versiegelt. Proben mit einer DSCG-Konzentration größer als 25 %, konnten auf diese Weise nicht eingefüllt werden, da sie zu dickflüssig sind und in der Spritze kristallisierten. Dieses Problem wurde gelöst, indem die jeweilige Probe auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Bei dieser Temperatur lag die kristalline Phase vor, so dass die Probe mit einem Spatel aufgenommen werden konnte. Da der Klärpunkt der Proben bei diesen hohen Konzentrationen im Bereich von 60 - 80 °C lagen, wurden die Zellen entsprechend erwärmt. Um Wasserverluste und eine damit bedingte Konzentrationsveränderung möglichst gering zu halten, wurde ein Teil der Probe an eine offene Seite der nicht gefüllten Zelle gegeben und die Zelle wurde von der Heizplatte genommen, um einen möglichst schnellen Kühlleffekt zu erhalten. Die Versiegelung der Zellen erfolgte auch hier direkt im Anschluss mit Hilfe eines Zweikomponentenklebers.

Der verwendete Zweikomponentenkleber war circa zwei Minuten verarbeitungsfähig und benötigte zwei Stunden zur vollständigen Aushärtung. Nachdem der Kleber vollständig ausgehärtet war und die Flüssigkristallzellen somit versiegelt waren, wurden zunächst die Phasenübergangstemperaturen ermittelt. Hierfür wurden ein optisches Mikroskop (Leica DM4500P) und ein Heiztisch (Mettler FP82 Hot stage) mit dem dazugehörigen Steuerungsmodul (Mettler FP90) verwendet. Um die einzelnen Phasenübergangstemperaturen zu ermitteln, wurden die Proben von Raumtemperatur ausgehend mit einer Heizrate von 1 °C/Minute erwärmt und beobachtet. Mit einer Digitalkamera (Leica, DFC 295) und der Software Leica Application Suite wurden Bilder aufgenommen. Die Phasenübergangstemperaturen wurden notiert. Zum Vergleich wurden die Proben ausgehend von

der isotropen Phase mit einer Kühlrate von 1 °C/Minute abgekühlt und die Phasenübergangstemperaturen wurden erneut notiert. Die Betrachtung der Proben erfolgte mit eingesetztem Polarisator und gekreuztem Analysator. Hierdurch konnten die einzelnen flüssigkristallinen Phasen charakterisiert werden.

3.2.3 Optische Untersuchung der Phasenübergänge

Die Bestimmung der Phasenübergänge der DSCG-Lösung wurde mit einem Polarisationsmikroskop durchgeführt. Die verschiedenen Flüssigkristallphasen können, ihrem Aufbau entsprechend, charakteristische Direktorkonfigurationen mit typischen Punktdefekten oder Liniendefekten zeigen. Wenn die doppelbrechende Probe in weißem Licht durch das Polarisationsmikroskop betrachtet wird, können die unterschiedlichen Phasen anhand der farbigen Texturen gut identifiziert werden.

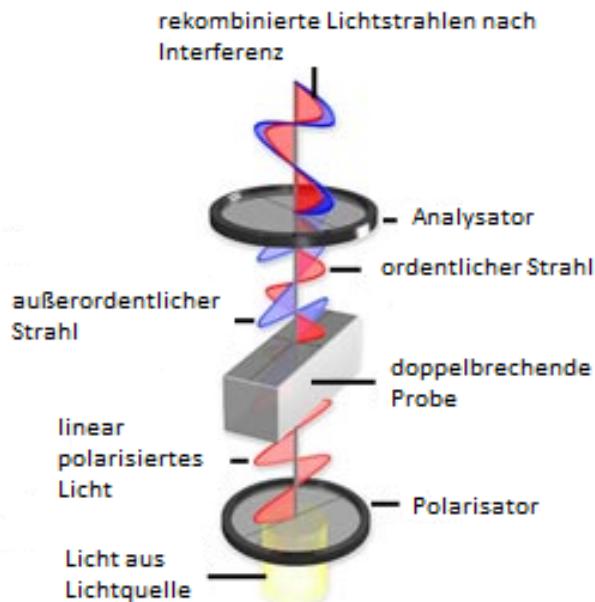


Abb. 3.21: Strahlengang in einem Polarisationsmikroskop mit einem anisotropen, doppelbrechenden Material [95].

Um die optischen Eigenschaften des Flüssigkristalles zu untersuchen, werden zwei Polarisationsfilter im Strahlengang eingesetzt. Bei dem ersten Filter handelt es sich um den

sogenannten Polarisator, welcher vor der Probe liegt. Meist befindet er sich direkt an der Lichtaustrittsöffnung unterhalb des Kondensors. An dieser Stelle wird linear polarisiertes Licht erzeugt, mit welchem die Probe beleuchtet wird. Wegen der optischen Anisotropie werden Lichtstrahlen durch die Probe in zwei Teilstrahlen aufgespalten. Hinter der Probe wird der zweite Filter in den Strahlengang gebracht. Dieser wird als Analysator bezeichnet. Wenn linear polarisiertes Licht durch das doppelbrechende Medium hindurch strahlt und die Schwingungsrichtungen der beiden herauskommenden Strahlen nach Verlassen des Mediums durch einen Analysator optisch gefiltert werden, entstehen Interferenzen in verschiedenen Farben (Abb. 3.21).

Die Intensität I des durch die Flüssigkristallschicht transmittierten Lichtes unter Verwendung gekreuzter Polarisatoren ergibt sich aus Gleichung 3.4:

$$I = I_0 \sin^2(2\omega) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (3.4)$$

ω symbolisiert den Azimutwinkel zwischen der Projektion der optischen Achse des Flüssigkristalls und der Polarisationsebene des linear polarisierten, eingestrahlten Lichtes. I_0 ist die Ausgangsintensität des einfallenden Lichtes. δ ist die optische Phasendifferenz der beiden senkrecht zueinander polarisierten Teilstrahlen beim Austritt aus der Probe, welche abhängig von dem Schichtdicke d der Probe, der Lichtwellenlänge λ des eingestrahlten Lichts und der Doppelbrechung Δn ist (Gleichung 3.5).

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \cdot \Delta n \quad (3.5)$$

Bei den Winkeln $\omega = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ und 270° bewirken die gekreuzten Polarisatoren eine Auslöschung des Lichtes. Das Maximum erreicht die Intensität in den Diagonalstellungen. Im Hellzustand, wenn der Winkel ω gleich 45° ist, gilt vereinfacht Gleichung 3.6:

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad (3.6)$$

3.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

Die Absorptionsmessungen erfolgten entweder mit einem UV/VIS/NIR-Spektrometer (Lambda 19DM) von Perkin Elmer oder mit einem Spektralphotometer (Nanodrop 2000c) von Thermo Fischer Scientific. Bei dem Spektrometer Lambda 19DM handelt es sich um ein Doppelstrahlgerät, bei dem das Licht gleichzeitig durch die Probe und Referenz geschickt wird. Aus den beiden Intensitäten berechnet die Messsoftware (sinacs) die Absorption der Probe. Das Spektrometer Nanodrop 2000c ist ein platzsparendes Photometer für die hochpräzise Konzentrationsbestimmung im Mikrovolumenmaßstab. Das patentierte Probenhaltesystem ermöglicht die Messung an einem Probenvolumen von nur 1 μ l, ohne Verbrauchsmaterialien.

Bei der UV/VIS-Spektroskopie werden Valenzelektronen angeregt. Bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch DSCG-Moleküle werden diese vom Grundzustand in einen energetisch angeregten Zustand versetzt. Dabei wird Energie einer bestimmten Frequenz aufgenommen bzw. absorbiert. Für DSCG wird die Anregung der Valenzelektronen durch die Aufnahme definierter Quanten im Bereich des ultravioletten Lichtes beobachtet.

Wie in Abb. 3.22 gezeigt, arbeitet das Absorptionsspektrometer Lambda 19DM mit zwei Strahlengängen. Je nach gewähltem Wellenlängenbereich wird eine Art von Lampe verwendet (UV: 2 H, VIS/NIR: W-Halogen). Das monochromatische Licht wird in einen Probenstrahl und einen Referenzstrahl aufgespalten. Durch Messung der Differenz der Intensitäten beider Strahlen können die Beiträge der Küvette oder Zelle, des Lösungsmittels und apparative Einflüsse zum gemessenen Spektrum kompensiert werden. In diesem Versuchsteil wurde der Referenzstrahlengang bei jeder Messung immer leer mitgemessen.

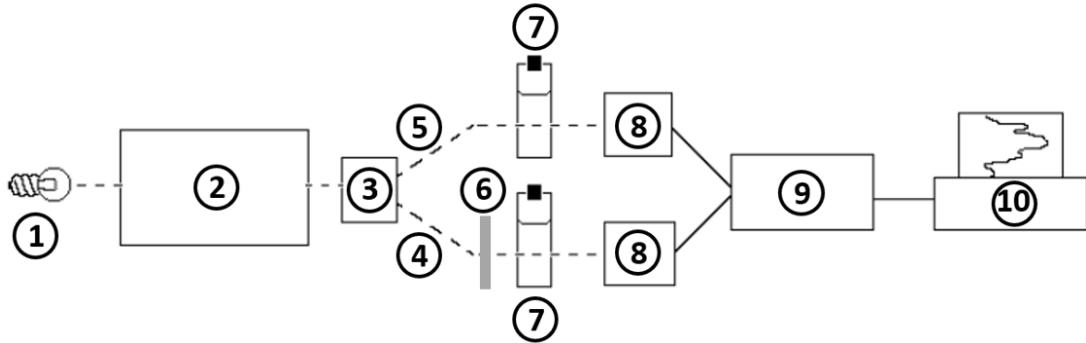


Abb. 3.22: Schematischer Aufbau des Doppelstrahl-UV/VIS/NIS-Spektrometers:

- (1) UV oder VIS-Lampe, (2) Monochromator, (3) Strahlenteiler,
- (4) Probenstrahlengang, (5) Referenzstrahlengang, (6) Polarisator,
- (7) Küvette, (8) Detektor, (9) Verstärker, (10) Ausgabegerät (Computer).

Beim UV-VIS Spektralphotometer Nanodrop 2000c wird die natürliche Oberflächenspannung der Probe verwendet, um die Probe ohne den Einsatz von Küvetten oder Zellen zu untersuchen. Die Mikroprobe wird direkt auf der Detektionsoberfläche platziert und eine Flüssigkeitssäule zwischen zwei Messflächen durch die Oberflächenspannung erzeugt. Diese Flüssigkeitssäule bildet einen vertikalen Strahlengang. Eine Xenon-Blitz-Lampe bildet die Lichtquelle, und ein Spektrometer mit einem linearen CCD-Array wird verwendet, um das absorbierte Licht zu analysieren.

Das Spektrometer Lambda 19DM lässt polarisationsabhängige Messungen an einheitlich orientierten Proben zu; im Gerät Nanodrop können die Proben nicht orientiert werden.

3.2.5 Untersuchung des linearen Dichroismus

Bei flüssigkristallinen DSCG-Proben unterscheidet sich die Absorption für den ordentlichen und außerordentlichen Strahl sehr stark. Der linear polarisierte Anteil des Lichts, dessen elektrischer Feldvektor senkrecht zur optischen Achse des DSCG-Aggregats orientiert ist, wird stärker absorbiert als das Licht, das parallel zur optischen Achse polarisiert ist. Ist die Absorption in Richtung der optischen Achse (A_{\parallel} Absorption parallel zum Direktor) und senkrecht dazu (A_{\perp} Absorption senkrecht zum Direktor) unterschiedlich, dann besitzen diese Proben einen linearen Dichroismus.

Das dichroitische Verhältnis R der Absorption ist definiert als $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ (Gleichung 2.10). Die langen Achsen von Kolumnaraggregaten von DSCG, die chromonische nematische Phasen bilden, sind senkrecht zur Ebene der einzelnen Moleküle orientiert. Daher kann der Ordnungsgrad S mittels der Gleichung $S = 2(1 - R)/(2 + R)$ aus dem dichroitischen Verhältnis R des linearen Dichroismus berechnet werden (Gleichung 2.17).

3.3 Lichtstreuung von DNA-Origami-Nanostäbchen

Unter Verwendung der Laserlichtstreuung wurde der statische und dynamische Strukturfaktor von zwei verschiedenen DNA-Origami-Nanostrukturen (18HB und 24HB) in verdünnter Puffer-Lösung bei einer Salzkonzentration von 11 mM MgCl₂ gemessen.

3.3.1 Lichtstreuung-Messsystem

Die Lichtstreuungsmessungen wurden mit einem ALV/CGS-3/MD-8-Multidetektionssystem der ALV-Laservertriebsgesellschaft (Deutschland, Langen) durchgeführt (Abb. 3.23). Als Lichtquelle wurde ein He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm und einer Leistung von 35 mW verwendet. Der primäre Laserstrahl wird durch optische Spiegel und Linsen geführt und auf die Probe fokussiert. Die Küvette mit der Probe wurde während jeder Messung in einem Toluol-Bad gestellt, dessen Temperatur mit einem externen Thermostat bei 25 °C konstant gehalten wurde.

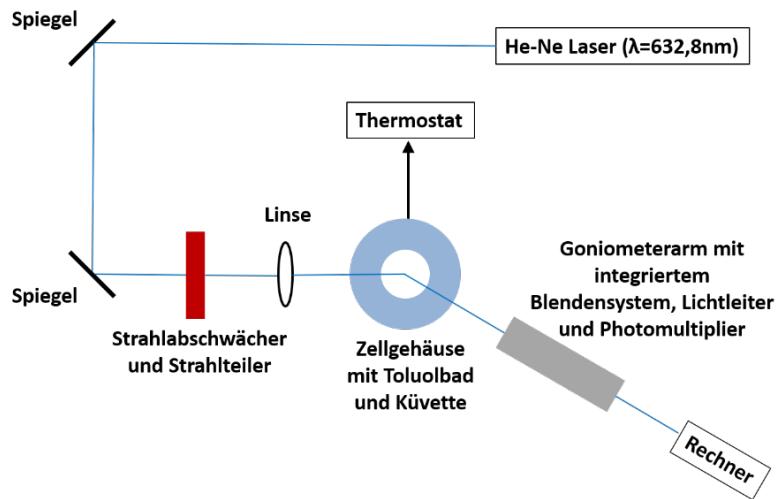


Abb. 3.23: Schematische Darstellung des verwendeten kompakten Goniometer-Systems.

Die Brechung des einfallenden und des gestreuten Lichts an den Grenzflächen zwischen der Probe und Luft könnte den Streuungsvektor signifikant verändern, was zu systematischen Fehlern in der winkelabhängigen Streuintensität führt. Die Verwendung eines

indexanpassenden Bades um die zylindrische Küvette ist wichtig, um diese unerwünschte Brechung zu unterdrücken. Toluol kann eine sehr kleine Differenz der Brechungsindizes zwischen dem Außenraum und der Küvette bieten [96].

In diesem Streuungsaufbau sind Detektorsysteme am Arm eines Goniometers angebracht, welche einen Winkelbereich von 30 bis 150° abdecken. Dies entspricht einem q -Bereich in Wasser von $6,85 \cdot 10^{-3}$ bis $25,55 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^{-1}$. Die am Detektor eingehende Streuintensität wird digitalisiert und in einem Computer gespeichert.

Der gesamte Aufbau muss auf einem speziellen optischen Tisch montiert werden, um ihn vor äußereren Schwingungen zu schützen. Solche Störungen können nicht nur die optische Ausrichtung des Lasers, der Probe und des Detektors beeinträchtigen, sondern auch unerwünschte Beiträge zur Korrelationsfunktion in der DLS erzeugen [96].

3.3.2 Probenvorbereitung

Um die genaue Streuintensität zu messen, muss eine saubere Probenlösung verwendet werden. Nach der Herstellung einer geeigneten Probenlösung müssen alle Komponenten, die nicht zur Streuintensität beitragen sollen, z. B. Staubpartikel oder Luftblasen, entfernt werden. Die Entfernung von Luftblasen kann durch Entgasen des verwendeten Lösungsmittels bei der Probenvorbereitung erreicht werden, während Staub durch Filtration entfernt werden kann.

Zusätzlich muss die Messküvette selbst von Staub gereinigt werden. Dies kann durch Verwendung einer selbstgebauten Destillationskolonne bei 10 bis 15 min unter Rückfluss von sauberem Aceton erfolgen.

Als nächstes wurde die Probenlösung unter Verwendung einer Handspritze und einer Filterpatrone mit poröser Membran in die saubere und trockne Küvette gefüllt. Das Material des Filters musste entsprechend dem für die DNA-Proben verwendeten Lösungsmittel ausgewählt, und die Porengröße musste entsprechend der Größe der Streupartikel gewählt werden. In den hier dargestellten Experimenten wurden 18HB- oder 24HB-Nanopartikel in einem TAE-Puffer mit einer MgCl_2 Konzentration von 11 mM gelöst und durch eine Membran mit einem Porendurchmesser von 0,45 μm (Whatman Syringe Filter PTFE Membrane) filtriert.

Reines und getrocknetes Toluol dient als universelle Referenz in Lichtstreuungsmessungen. Eine Subtraktion der Streuintensität des Lösungsmittels von der Probenlösung ist notwendig. Die Filtration führt auch zur Trennung von DNA-Nanostrukturen aufgrund der Verengung innerhalb der Poren des Filters. Eine konstante Temperatur und ein konstanter pH-Wert sind entscheidend für die Analyse.

Da wir an der Charakterisierung einzelner Partikel interessiert sind, sollte die Probe so verdünnt wie möglich sein. Die Wechselwirkung zwischen Partikeln kann die Winkelabhängigkeit der detektierten Streuintensität beeinträchtigen. Dieser Effekt muss unterdrückt werden da sonst eine große Abweichung bei der Analyse von Partikelgrößen in der statischen Lichtstreuung erzeugt werden würde. Die Stokes-Einstein-Gleichung wäre in diesem Fall nicht mehr gültig und der durch die dynamische Lichtstreuung bestimmte Diffusionskoeffizient würde einen falschen hydrodynamischen Radius ergeben. Andererseits muss die Konzentration der Proben auch groß genug sein, um bei allen Streuwinkeln eine ausreichende Streuintensität zu erzeugen. Die Lichtstreuung wurde bei verschiedenen Streuwinkeln gemessen, wobei die Messungen der Streuintensität in derselben Küvette und in einer Reihe von Verdünnungen nacheinander durchgeführt wurden. Als Brechungsindex wurde für die Berechnungen der Wert von Wasser ($n = 1,332$ bei $T = 25^\circ\text{C}$) verwendet.

4. Ergebnisse und ihre Bedeutung

4.1 Herstellung von Orientierungsschichten mit DSCG/DNA

Die Ausrichtung von lyotropen Flüssigkristallen ist herausfordernd, da lyotrope Flüssigkristalle zum größten Teil durch Aggregation amphiphiler Molekülen in einem isotropen Lösungsmittel (meist Wasser) entstehen, was die Orientierung erschwert. Daher wird die Ausrichtungstechnik für LCLCs, welche auf ausgerichteten Polymerschichten, auf Reiben oder dem Behandeln der Substratoberfläche basieren, in hohem Maße untersucht [102-105].

In letzter Zeit wurde über viele Ausrichtungsinteraktionen zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen berichtet. Beispielsweise wurden einheitlich orientierte Schichten aus getrockneter lyotroper DNA-Lösung oder aus getrockneten lyotropen Flüssigkristallen erzeugt. Dabei wurde festgestellt, dass diese zur Kontrolle der Orientierung eines thermotropen Flüssigkristalls sehr gut geeignet sind. Eine einfache Methode zur Kontrolle der Orientierung von LCLCs ist das Variieren der Ziehgeschwindigkeit des oberen Substrats während eines induzierten Scherflusses [106-108]. Auf diesem Experiment aufbauend wurde eine neue Ausrichtungstechnik für LCLCs entwickelt. Wie bereits beschrieben [109, 110], wurde bei dieser Methode eines der festen Substrate durch eine flexible Mylar-Folie (anisotroper Polyethylen Terephthalat Film) ersetzt.

4.1.1 Präparation der Orientierungsschichten

In dieser Arbeit wurde die einheitlich orientierte Schicht entweder aus DSCG oder Hering-DNA hergestellt. DSCG (Sigma-Aldrich) wurde mit milli-Q Wasser durch wiederholtes Heizen, Rühren und eine Behandlung im Ultraschallbad mit einer Massenkonzentration von 15 % homogen gemischt. Hering-DNA (Sigma-Aldrich) wurde in milli-Q Wasser mit einer Massenkonzentration von 8 % gelöst.

Für die Substrate wurde Quarzglas verwendet, welches mit Aceton und deionisiertem Wasser gründlich gereinigt und getrocknet wurde. Anschließend erfolgte eine fünfminütige Behandlung der Substrate im Plasmareiniger (Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer model PDC-32G), um alle

organischen Rückstände zu entfernen. Nach der Reinigung des Quarzglases wurden einige Tropfen der DSCG-Lösung bzw. der Hering-DNA-Lösung auf die Oberfläche gegeben und sofort mit einer 5 μm Mylar-C-Folie (Dupont Teijin Films Europa, Luxembourg) abgedeckt. Für die Herstellung einer dünnen Schicht zwischen dem unteren Substrat und der Mylar-Folie wurde ein zweites Quarzglas auf die Mylar-Folie gelegt und mit Hilfe einer inversen Pinzette an dem unteren Substrat befestigt. Nach 10 min wurde eine Seite der Mylar-Folie fixiert und die andere Seite vorsichtig entfernt. Das verbleibende Wasser konnte dann bei Raumtemperatur verdampfen, wodurch sich ein fester organischer Film (DSCG oder DNA) gebildet hat (Abb. 4.1).

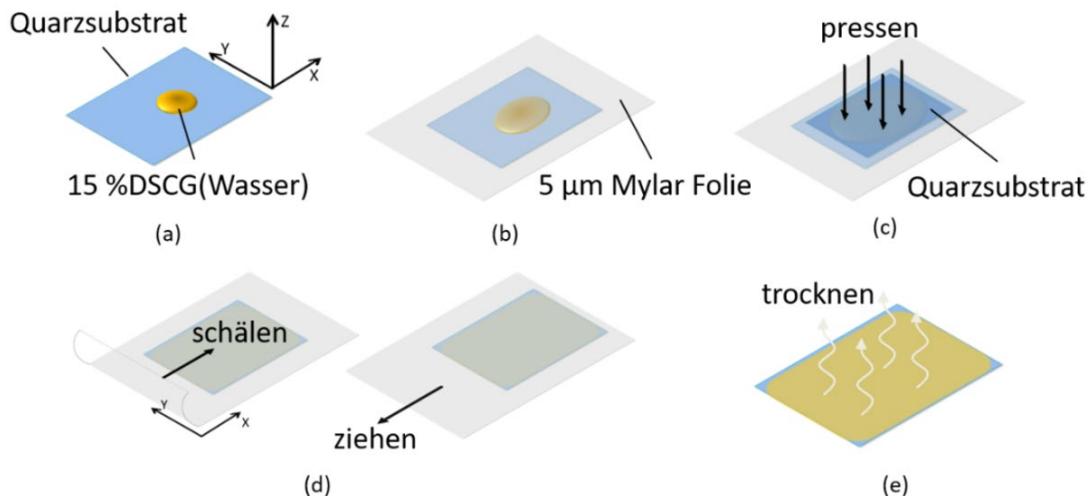


Abb. 4.1: Probenvorbereitung der einheitlich orientierten DSCG/DNA-Filme. a)

Ein Tropfen der DSCG-Lösung wurde auf das Quarzsubstrat aufgetragen, b) mit einer Mylar-Folie bedeckt und c) unter Verwendung eines zweiten Quarzsubstrats gepresst. d) Die Mylar-Folie wurde entfernt (entweder abgeschält oder abgezogen). e) Das restliche Wasser konnte bei Raumtemperatur verdampfen.

4.1.2 Charakterisierung der orientierten Schicht

Wässrige DSCG-Lösungen zeigen die zuvor beschriebenen und bekannten flüssigkristallinen Mesophasen [5, 73, 74, 111]. Eine nematische Phase tritt bei DSCG-Konzentrationen zwischen 9 und 28 % auf, während eine kolumnare Phase bei Konzentration zwischen 17 und 33 % beobachtet

wird. Die Grenzkonzentration ist vom pH-Wert und der Salzkonzentration abhängig [112]. Eine einheitlich planar ausgerichtete nematische Phase zeigt eine einachsige Doppelbrechung. Wenn die Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren platziert wird und die Ausrichtung des Flüssigkristalls bei einem Azimutwinkel von 45° zur Ebene der Polarisierung des einfallenden Lichts liegt, kann die Doppelbrechung sichtbar gemacht werden. Eine Beleuchtung mit weißem Licht führt zu den bekannten Interferenzfarben in der Michel-Lévy-Farbkarre (Abb. 4.2). Die Farbe hängt von der Größe des Produkts $\Delta n \cdot d$ aus Doppelbrechung und Schichtdicke ab [113, 114].

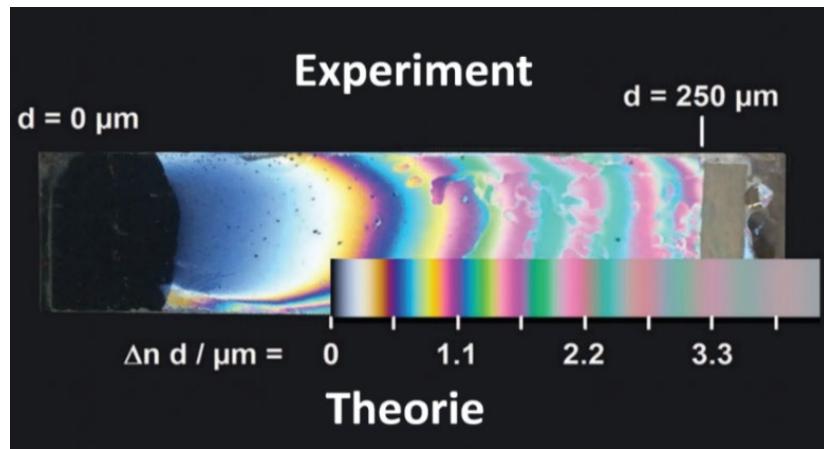


Abb. 4.2: Oben: Foto einer mit DSCG-Lösung gefüllten Keilzelle (9 % DSCG in Wasser) zwischen gekreuzten Polarisatoren (Azimutwinkel $\varphi = \pm 45^\circ$). Am linken Rand beträgt die Probendicke $d \approx 0 \mu\text{m}$, an der rechten Kante $d \approx 250 \mu\text{m}$. Unten: Michel Lévy Interferenzfarbkarte, welche die Farben eines einachsigen doppelbrechenden Mediums bei zunehmendem Produkt aus Doppelbrechung Δn und Probendicke d zeigt.

Der Vergleich der Farben in einer Keilzelle mit einer Probendicken zwischen 0 und 250 μm mit der Michel-Lévy-Farbkarre (Abb. 4.2) führt zu dem Schluss, dass die Doppelbrechung $\Delta n = n_e - n_o$, die Differenz zwischen dem außerordentlichen Brechungsindex n_e und dem ordentlichen Brechungsindex n_o , in der Größenordnung von $\Delta n \approx -0,02$ liegt, was frühere Ergebnisse bestätigt [43]. Da die Doppelbrechung der N-Phase aus der Anisotropie der Polarisierbarkeit von einheitlich orientierten Stapeln aus DSCG-Molekülen resultiert und das Lösungsmittel (Wasser) optisch isotrop ist, kann erwartet werden, dass die Untersuchung der Doppelbrechung auch ein geeignetes

Werkzeug ist, um die molekulare Ausrichtung in einem dünnen festen Film zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurde ein aus DSCG hergestellter dünner fester Film auf ein Quarzsubstrat in einem Polarisationsmikroskop (Leica DM4500 P) unter gekreuzten Polarisatoren untersucht. Wenn der DSCG-Film gedreht wird, erscheint dieser im Polarisationsmikroskop je nach Azimutwinkel einheitlich dunkel oder hell (Abb. 4.3 (a-c)). Dies zeigt an, dass die DSCG-Aggregate einheitlich ausgerichtet sind, d. h. entweder entlang der Polarisationsebene des Polarisators oder entlang der Polarisationsebene des Analysators. Die Verzögerung zwischen dem außerordentlichen und ordentlichen Lichtstrahl ist klein und liegt somit in erster Ordnung vor, d. h. $\Delta n \cdot d < \lambda$. Wird eine λ -Verzögerungsplatte mit einem Azimutwinkel von 45° eingelegt, treten Interferenzfarben auf. Die Verzögerungen der Probe und der λ -Platte können sich entweder kompensieren, sodass die Gesamtverzögerung weiterhin in der ersten Ordnung vorliegt (Abb. 4.3 (d)), oder sie addieren sich, sodass die Gesamtverzögerung in die zweite Ordnung verschoben wird (Abb. 4.3 (f)). Da die Doppelbrechung der DSCG-Aggregate negativ ist, kann gefolgert werden, dass der Direktor \mathbf{n}_{DSCG} horizontal orientiert ist (Abb. 4.3 (e)).

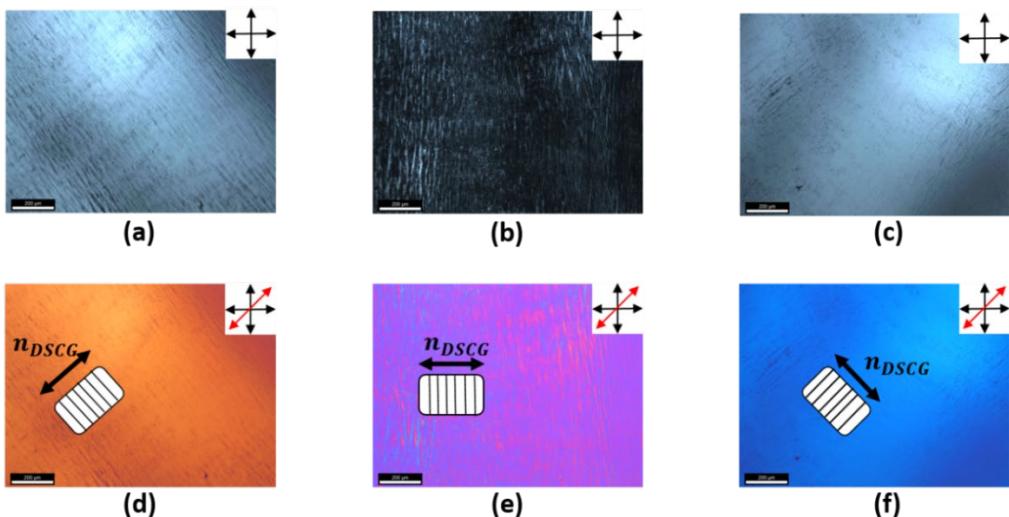


Abb. 4.3: Polarisierte optische Mikroskopie (POM): Aufnahmen eines festen getrockneten DSCG-Films (a)-(c) zwischen gekreuzten Polarisatoren und (d)-(f) zusammen mit einer λ -Verzögerungsplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren. Der weiße Balken unten links in den POM-Aufnahmen repräsentiert eine Länge von $200 \mu\text{m}$. Der rote Pfeil oben rechts zeigt die langsame Achse der Verzögerungsplatte an.

Um die Orientierung des Direktors \mathbf{n}_{DSCG} zu überprüfen, wurde eine Messung des linearen Absorptionsdichroismus des festen DSCG-Films mittels UV-VIS Spektrometer (Lambda 19DM, Perkin Elmer) bei einer Wellenlänge von 330 nm durchgeführt (Abb. 4.4). Hierzu wurde ein linearer Polarisator in die Probenkammer eingesetzt. Durch Ändern der Ausrichtung des DSCG-Films (parallel oder senkrecht zu diesem Polarisator) konnten zwei polarisierte Absorptionen gemessen werden. Durch das Drehen der Probe bei fixiertem Polarisator wurde der Messfehler aufgrund der polarisationsabhängigen Empfindlichkeit des Spektrometers vermieden. Wenn ultraviolette (UV) Strahlung aus einer Xenon-Gasentladungslampe linear und senkrecht zum Direktor \mathbf{n}_{DSCG} polarisiert ist, wird im UV-Bereich die Absorption A_{\perp} größer als die Absorption A_{\parallel} , welche parallel zu \mathbf{n}_{DSCG} linear polarisiert ist. Dieses Ergebnis bestätigt die Schlussfolgerung aus den Beobachtungen der Doppelbrechung.

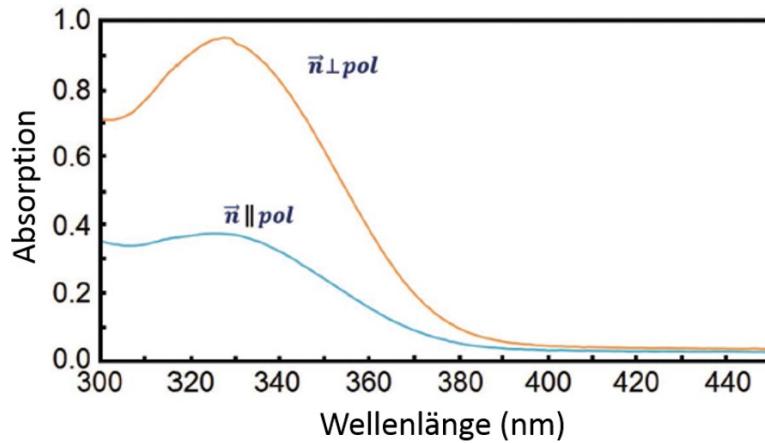


Abb. 4.4: Absorptionsspektrum eines ausgerichteten DSCG-Films, wenn der Direktor \mathbf{n}_{DSCG} senkrecht bzw. parallel zur Polarisationsebene ausgerichtet ist.

Aus dem dichroitischen Verhältnis $R = A_{\parallel}/A_{\perp}$ kann der Ordnungsgrad $S = \frac{1}{2}(3\cos^2\vartheta - 1)$, der Ensemblemittelwert des zweiten Legendre-Polynoms von $\cos\vartheta$, berechnet werden [73 - 75, 111], wobei ϑ den Polarwinkel der molekularen Orientierung in Bezug auf den Direktor beschreibt. Der Ordnungsgrad ergibt sich aus der Gleichung $S = 2(1 - R)/(2 + R) = 2(A_{\perp} - A_{\parallel})/(2A_{\perp} + A_{\parallel})$ [116]. Der Ordnungsgrad des getrockneten DSCG-Films beträgt $S = 0,59 \pm 0,10$.

Um den Ausrichtungsmechanismus genauer zu untersuchen, wurde die abdeckende Mylar-Folie aus derselben Folie aus verschiedenen Richtungen geschnitten, wodurch der Azimutwinkel φ der

optischen Achse der Mylar-Folie variiert wurde. Abb. 4.5 (a-d) zeigt eine Charakterisierung der Mylar-Folie, die für den Ausrichtungsprozess verwendet wurde. Die Beobachtung der Mylar-Folie mit vier verschiedenen Orientierungen im Polarisationsmikroskop mit gekreuzten Polarisatoren (die Polarisationsebene ist mit einem schwarzen Pfeil gekennzeichnet) und einer zusätzlichen λ - Verzögerungsplatte (die langsame Achse ist mit einem roten Pfeil gekennzeichnet) zeigt, dass die Mylar-Folie doppelbrechend ist. Mylar-Folie wurde so verwendet, wie sie vom Lieferanten erhalten wurde. Die optische Achse ist in Bezug auf die beiden Kanten der rechteckigen Folie um 34 bzw. 56° geneigt. Im Folgenden wird die Ausrichtung der langsam Achse der Mylar-Folien in Bezug auf die horizontale Achse in der Bildebene (x-Achse) mit Hilfe des Azimutwinkel φ beschrieben. Abb. 4.5 (e) zeigt eine schematische Darstellung der Schälrichtung, wenn die Mylar-Folie von den lyotrop nematischen DSCG-Filmen entfernt wird. Die Projektion der Ziehrichtung in die Filmebene [xy-Ebene] wurde durch einen Azimutwinkel ψ beschrieben. Der Wert $\psi = 0^\circ$ (Schälen) bedeutet, dass die linke Kante der Mylar-Folie angehoben wurde. Die Mylar-Folie wurde dann gefaltet und nach rechts zurückgezogen. Der andere Extremwert $\psi = 180^\circ$ bedeutet, dass die linke Kante der Mylar-Folie parallel zur Flüssigkristallfilmebene nach links gezogen wurde, wodurch die Scherkräfte auf die gesamte Fläche des Flüssigkristallfilms ausgeübt wurden.

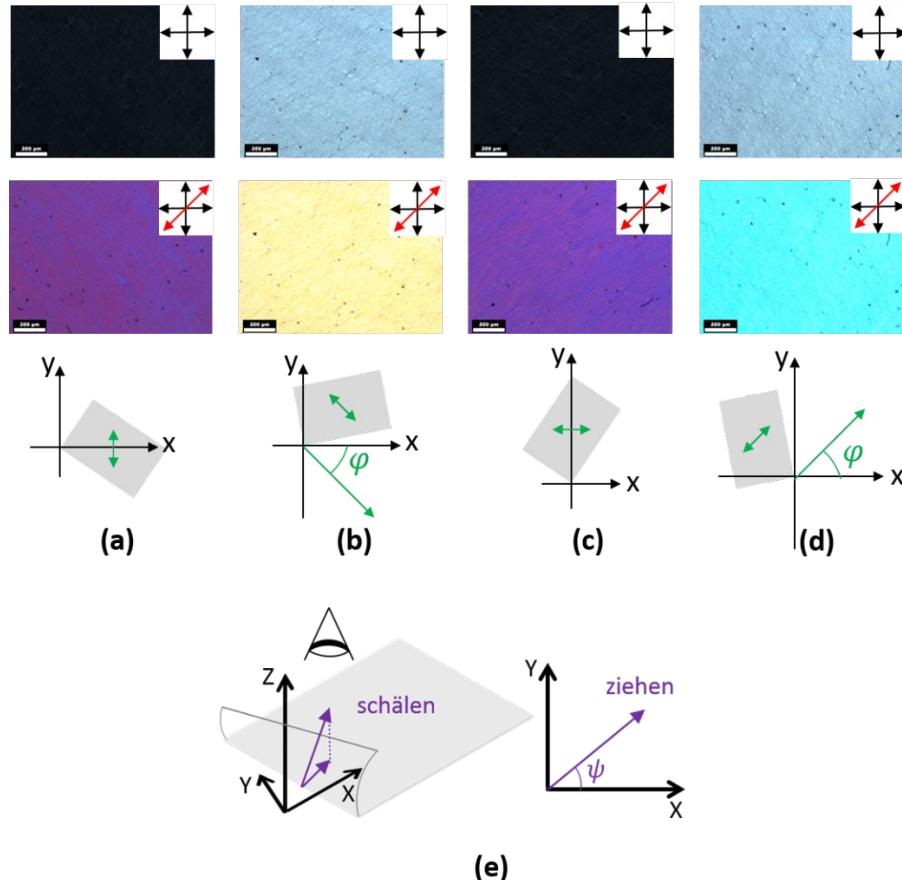


Abb. 4.5: (a)-(d) Mylar-Folie im Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Polarisatoren (oben) und zwischen gekreuzten Polarisatoren mit einer zusätzlichen λ -Verzögerungsplatte (mitte). Die dunklen Pfeile kennzeichnen die Achsen der größten Durchlässigkeit der Polarisatoren. Der rote Pfeil entspricht der langsamen Achse der Verzögerungsplatte. Die schematischen Darstellungen (unten) zeigen die jeweilige Ausrichtung der Kanten der Mylar-Folie (wie vom Lieferanten erhalten) und den Azimutwinkel der optischen Achse (langsame Achse) der Mylar-Folie. (a) $\varphi = 90^\circ$, (b) $\varphi = -45^\circ$, (c) $\varphi = 0^\circ$, (d) $\varphi = 45^\circ$. (e) Beschreibung der Schäl-/Ziehrichtung durch den Azimutwinkel ψ . Der Winkel ist der Azimutwinkel zwischen der Projektion der Schäl-/Ziehrichtung auf die Probenebene und der x-Achse.

Abb. 4.6 zeigt den Einfluss der unterschiedlich entfernten Mylar-Folien auf die Ausrichtung des getrockneten DSCG-Filmes mit unterschiedlichen Azimutwinkeln φ und ψ . Ebenso wurde die Mylar-Folie in verschiedenen Richtungen von der Oberfläche abgeschält oder abgezogen. Während

unterschiedliche Richtungen von φ der optischen Achse der Mylar-Folie bei konstantem Wert von ψ keinen Einfluss auf die Ausrichtung des DSCG-Films haben, hat die Änderung der Schälrichtung ψ einen wesentlichen Einfluss auf die Ausrichtung des DSCG-Films. Das bedeutet, dass die endgültige Ausrichtung der optischen Achse des DSCG-Films von der Schälrichtung abhängt, nicht jedoch von der azimutalen Ausrichtung der optischen Achse der Mylar-Folie. Der Direktor \mathbf{n}_{DSCG} des DSCG-Films ist immer entlang der Schälrichtung ausgerichtet (Abb. 4.6 (a - e)). Daraus lässt sich schließen, dass die Mylar-Folie dabei hilft, eine defektfreie und einheitliche Orientierung vor der Entfernung der Mylar-Folie zu erreichen. Die endgültige Ausrichtung von DSCG nach der Entfernung der Mylar-Folie ist durch die Schälrichtung bestimmt. Weil die Entfernung der Mylar-Folie immer mit der Scherung der nematischen DSCG-Lösung verbunden ist, wurde auch die Wirkung der reinen Scherung durch Ziehen untersucht. Dabei wurde die Mylar-Folie parallel zu den Substraten mit einer Geschwindigkeit zwischen 100 und 800 $\mu\text{m/s}$ abgezogen (Abb. 4.6 (f)). Die Entfernung der Mylar-Folie führt immer zu einer endgültigen Ausrichtung der optischen Achse der DSCG-Filme entlang der Ziehrichtung.

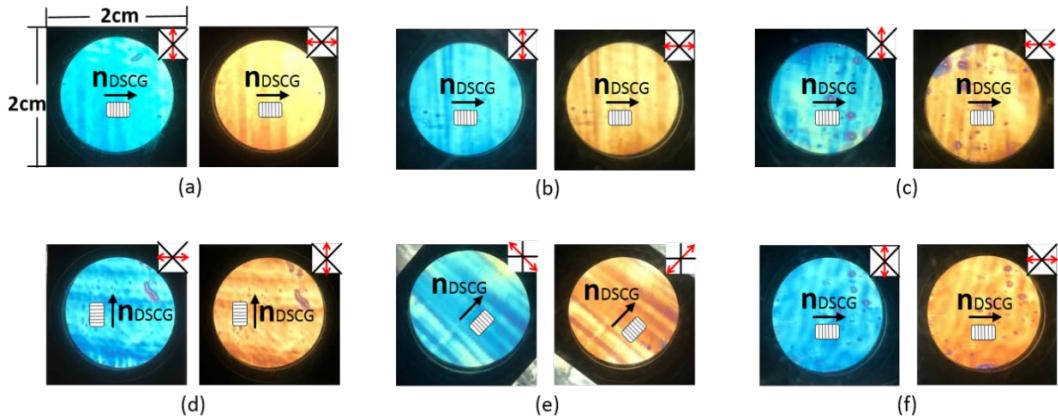


Abb. 4.6: Abhängigkeit der endgültigen Ausrichtung der optischen Achse des DSCG-Films vom Azimutwinkel φ der optischen Achse der Mylar-Folie, der Azimutwinkel ψ der Schälrichtung und einer Scherung entlang der x - Richtung. (a) $\varphi = -56^\circ$, $\psi = 0^\circ$, (b) $\varphi = -11^\circ$, $\psi = 0^\circ$, (c) $\varphi = 34^\circ$, $\psi = 0^\circ$, (d) $\varphi = -56^\circ$, $\psi = 90^\circ$, (e) $\varphi = -56^\circ$, $\psi = 45^\circ$. (f) Auswirkung der horizontalen Entfernung der Mylar-Folie durch Scheren entlang der x - Richtung ($\varphi = -56^\circ$, $\psi = 180^\circ$).

Die gleiche Methode zur Erzeugung einer Ausrichtungsschicht wurde auch mit einer wässrigen DNA-Lösung durchgeführt. In diesem Fall wurde eine Lösung von 8 % Hering-DNA (im Massenanteil) in Milli-Q Wasser zwischen einem flachen Quarzsubstrat und einer Mylar-Folie verteilt. Nach der Entfernung der Mylar-Folie wurde das Wasser bei Raumtemperatur verdampft. Mikroskopische Untersuchungen mit gekreuzten Polarisatoren (Abb. 4.7 (a-b)) und mit eingesetzter λ -Verzögerungsplatte mit dem Azimutwinkel von 45° (Abb. 4.7 (c-e)) zeigen eine einheitliche Ausrichtung. Unter Berücksichtigung der negativen Doppelbrechung der orientierten DNA-Stränge weisen die helikalen Rückgrate der DNA-Stränge eine einheitlich horizontale Ausrichtung auf, welche durch den Direktor n_{DNA} bestimmt wird.

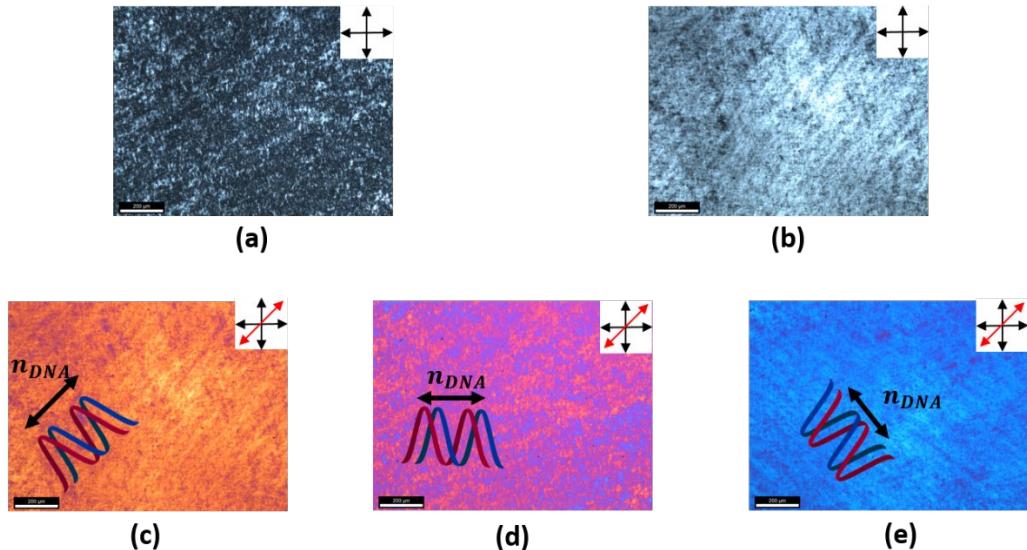


Abb. 4.7: POM-Aufnahmen eines getrockneten Hering-DNA-Films. (a), (b) zwischen gekreuzten Polarisatoren und (c)-(e) zusammen mit einer λ -Verzögerungsplatte zwischen gekreuzten Polarisatoren. Der weiße Balken unten links in der POM - Aufnahmen repräsentiert eine Länge von $200 \mu\text{m}$. Der rote Pfeil oben rechts zeigt die langsame Achse der Verzögerungsplatte an.

4.1.3 Präparation einer Testzelle mit dem thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993

Die Flüssigkristall-Testzelle wurde aus zwei Quarzgläsern, die entweder mit DSCG oder Herring-DNA als Ausrichtungsschicht beschichtet sind, hergestellt. Als Abstandshalter zwischen den beiden Quarzgläsern diente Mylar-Folie mit 10 µm Dicke. Hiervon wurden zwei sehr schmale Streifen zugeschnitten und auf dem unteren Substrat platziert. Anschließend wurde das beschichtete obere Substrat vorsichtig in der gewünschten Orientierung auf der Mylar-Folie platziert und mit einer inversen Pinzette fixiert. Das Verkleben der Zelle erfolgte mit einem Zweikomponenten-Epoxidharz-Kleber, der mit einem Spatel punktuell an vier Stellen der Zelle angebracht wurde.

Nach dem Aushärten des Klebstoffes konnte die Testzelle mit einem thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993 (Merck) gefüllt werden. ZLI-1993 ist eine „Wirt-Gast“ Mischung eines blauen Farbstoffs (Gast), der in einem thermotrop nematischen Flüssigkristall (Wirt) aufgelöst ist. Zum Füllen der Zelle wurden einige Tropfen der Substanz an eine der offenen Seiten der Zelle gehalten. Die auftretenden Kapillarkräfte zogen den Flüssigkristall dann selbstständig in die Zelle.

4.1.4 Orientierung der Testzelle mit dem thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993

Durch Messen des Lineardichroismus wurde die Ausrichtung des thermotropen Flüssigkristalls ZLI-1993 untersucht. Für eine dichroitische Fluoreszenzmessung wurde ZLI-1993 mit linear polarisiertem Licht aus einem Argon-Ionen-Laser (Wellenlänge $\lambda = 488$ nm) angeregt. Um eine unpolarisierte Anregung zu imitieren, wurde die Zelle mit einem Azimutwinkel von 45° zu der Polarisation des Anregungsstrahls gedreht. Die entweder parallel oder senkrecht zum Direktor der Orientierungsschicht polarisierten Emissionsbeiträge wurden durch ein drehbares Prisma ausgewählt. Anschließend wurde mittels eines achromatischen $\lambda/4$ -Verzögerungsplättchens das linear polarisierte Licht in zirkular polarisiertes Licht transformiert. Durch eine Multimoden-Glasfaser wurde das umgewandelte Licht weiter zum Spektrometer (OceanOptics USB2000+UV-vis-ES, spektrale Auflösung 3 nm) geführt. Die Umwandlung von linearer zu zirkularer Polarisation

wurde durchgeführt, da das Spektrometer die gleiche Empfindlichkeit für rechts- und linkshändiges, zirkular polarisiertes Licht besitzt. So konnten Artefakte vermeiden werden (Abb. 4.8).

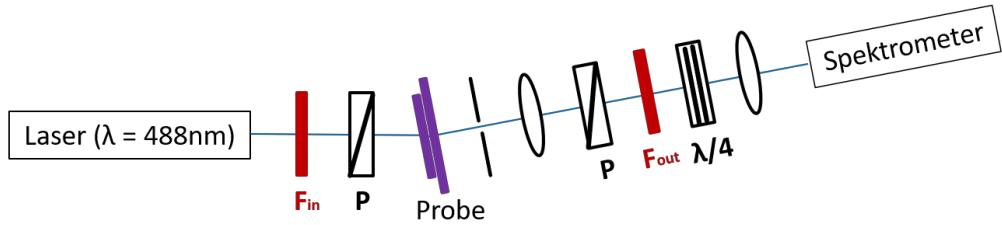


Abb. 4.8: Versuchsaufbau zur Messung des Dichroismus der Fluoreszenz. F: spektral Filter; P: lineare Polarisatoren; $\lambda/4$: Viertelwellenplatte.

Die mit ausgerichteten DSCG-Aggregaten bzw. ausgerichteten DNA-Strängen beschichteten Quarzsubstrate können verwendet werden, um eine Flüssigkristall-Zelle aufzubauen, in der ein thermotroper nematischer Flüssigkristall einheitlich orientiert ist. Um die Ausrichtungsqualität zu testen, wurden zwei mit DSCG oder DNA beschichtete Quarzsubstrate wie oben beschrieben zu einer Sandwichzelle mit einer Zelldicke von 10 μm jeweils zusammengebaut. Die Ausrichtung von DSCG (oder DNA) auf den beiden Quarzsubstraten waren parallel zueinander. Anschließend wurde die Zelle mit dem dichroitischen Wirt-Gast-Gemisch ZLI-1993 gefüllt (Abb. 4.9).



Abb. 4.9: Sandwichzelle gefüllt mit der dichroitischen thermotrop nematischen Flüssigkristallmischung ZLI-1993, welche mit linear polarisiertem Licht für zwei orthogonale Polarisationsebenen beleuchtet wurde. Der schwarze Balken links unten in den Aufnahmen entspricht einer Länge von 1 cm.

Der lineare Dichroismus der Fluoreszenz und die Absorption des Farbstoffs wurden gemessen. Der Fluoreszenzemissionsbeitrag I_{\perp} mit Polarisation senkrecht zum Direktor \mathbf{n}_{DSCG} bzw. \mathbf{n}_{DNA} ist größer als der Emissionsbeitrag I_{\parallel} parallel zu \mathbf{n}_{DSCG} (Abb. 4.10) bzw. \mathbf{n}_{DNA} (Abb. 4.14). Dieses Ergebnis zeigt, dass die Übergangsdipolmomente des Farbstoffs und des Direktors des nematischen Flüssigkristalls ZLI-1993 senkrecht zum Direktor (\mathbf{n}_{DSCG} bzw. \mathbf{n}_{DNA}) der Ausrichtungsschicht ausgerichtet sind. Das bedeutet, dass die stäbchenförmigen Moleküle des Flüssigkristalls ZLI-1993 parallel zu den DSCG-Molekülen (Abb. 4.11) und senkrecht zu den DNA-Strängen (Abb. 4.15) ausgerichtet sind.

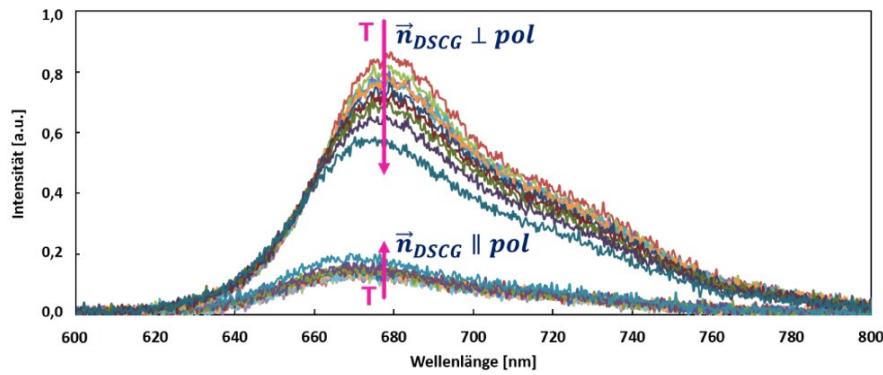


Abb. 4.10: Polarisierte Fluoreszenzspektren des thermotropen Flüssigkristalls ZLI-1993 bei unterschiedlichen Temperaturen in einer 10 μm Zelle mit einheitlich orientiertem DSCG-Film als Ausrichtungsschicht.

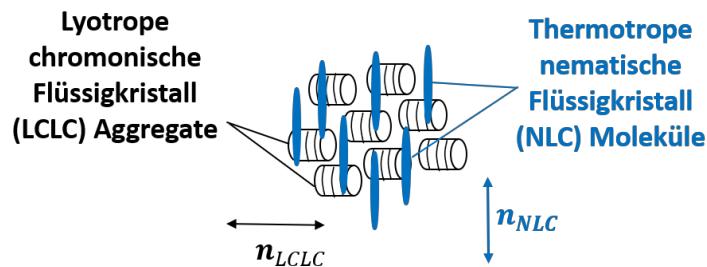


Abb. 4.11: Skizze der ausgerichteten ZLI-1993 Moleküle im Bezug zu den einheitlich orientierten DSCG-Aggregaten.

Die Absorption ist größer, wenn die Polarisationsebene senkrecht zum Direktor \mathbf{n}_{DSCG} der DSCG-Ausrichtungsschicht ist, und kleiner, wenn die Polarisationsebene parallel zu \mathbf{n}_{DSCG} ist (Abb. 4.12). Dieser Umstand ($A_{\perp} > A_{\parallel}$) bestätigt die molekulare Ausrichtung der stäbchenförmigen

Flüssigkristall-Moleküle von ZLI-1993. Die Differenz ($A_{\perp} - A_{\parallel}$), die proportional zum Ordnungsgrad S ist, sinkt mit zunehmender Temperatur, wie von der Maier-Saupe-Theorie vorhergesagt.

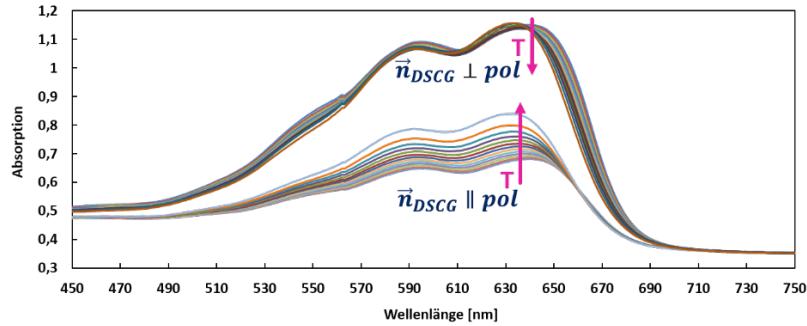


Abb. 4.12: Polarisierte Absorptionsspektren von ZLI-1993 bei verschiedenen Temperaturen in einer 10 μm dicken, mit einem DSCG-Film beschichteten Zelle. Die jeweiligen Temperaturen T sind in den berechneten Werten $S(T)$ in Abb. 4.13 dargestellt (mit grünen Punkten markiert).

Der Unterschied zwischen den Fluoreszenzintensitäten ($I_{\perp} - I_{\parallel}$) (Abb. 4.10 und 4.14) und der Unterschied zwischen den Absorptionen ($A_{\perp} - A_{\parallel}$) (Abb. 4.12 und 4.16) sinkt mit zunehmender Temperatur T monoton. Dies ist auf den abnehmenden Ordnungsgrad S des nematischen Flüssigkristalls ZLI-1993 zurückzuführen.

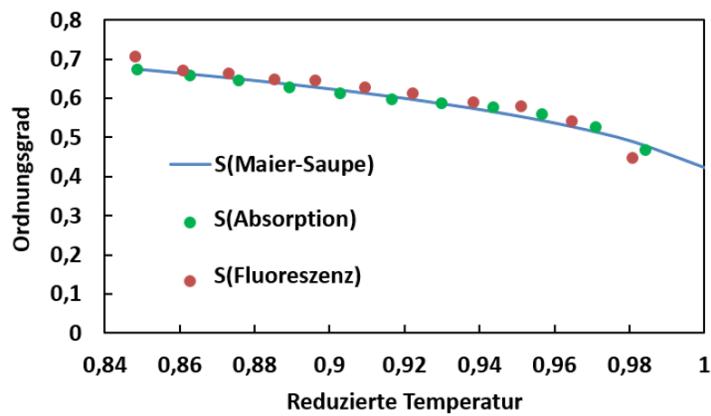


Abb. 4.13: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades einer mit ZLI-1993 gefüllten und mit DSCG beschichteten Zelle.

Der Ordnungsgrad kann aus den Fluoreszenzintensitäten mittels der Gleichung $S = 2(I_{\perp} - I_{\parallel})/(2I_{\perp} + I_{\parallel})$ berechnet werden [116]. Der Ordnungsgrad von ZLI-1993 bei verschiedenen Temperaturen wurde aus den Fluoreszenzintensitäten (mit roten Punkten markiert) in einer mit DSCG beschichteten Zelle (Abb. 4.13) bzw. in einer mit DNA beschichteten Zelle (Abb. 4.17) bestimmt. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Maier-Saupe-Theorie überein. Auf die gleiche Weise kann der Ordnungsgrad mittels der Gleichung $S = 2(A_{\perp} - A_{\parallel})/(2A_{\perp} + A_{\parallel})$ aus den Absorptionen A_{\perp} und A_{\parallel} berechnet werden (mit grünen Punkten markiert) [116]. Die Basislinien der Absorptionsspektren sind jedoch nicht Null (Abb. 4.12 und 4.16). Deswegen kann nur die Differenz ($A_{\perp} - A_{\parallel}$), die proportional zum Ordnungsgrad S ist, aus den Absorptionsspektren verwendet werden. Wenn die unbekannte Proportionalitätskonstante aus einem Vergleich der experimentellen Werte mit der Maier-Saupe-Theorie durch Suchen der kleinsten Summe der Fehlerquadrate berechnet wird, zeigen die resultierenden Werte für S die gleiche Tendenz der abnehmenden Funktion $S(T)$ wie die aus den Fluoreszenzintensitäten erhaltenen Werte für S .

Für mit DNA beschichtete Substrate wurde ebenfalls die Fähigkeit zur Ausrichtung eines thermotropen Flüssigkristalls untersucht. Zwei parallel ausgerichtete Substrate wurden zu einer Sandwichzelle mit 10 μm Dicke zusammengebaut und anschließend mit dem dichroitischen thermotrop nematischen Gemisch ZLI-1993 gefüllt. In diesem Fall wurde linear polarisiertes Licht stark absorbiert, wenn die Polarisationsebene senkrecht zu dem Direktor \mathbf{n}_{DNA} (Absorption A_{\perp}) ist, und wenig absorbiert, wenn die Polarisationsebene parallel zu \mathbf{n}_{DNA} (Absorption A_{\parallel}) ist (Abb. 4.16). Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass der nematische Direktor von ZLI-1993 einheitlich senkrecht zu dem Direktor \mathbf{n}_{DNA} ausgerichtet ist, wobei sich die stäbchenförmigen Moleküle von ZLI-1993 vorzugsweise senkrecht zum Rückgrat der DNA-Moleküle ausrichten (Abb. 4.15), was die Ergebnisse der Fluoreszenzmessungen bestätigt.

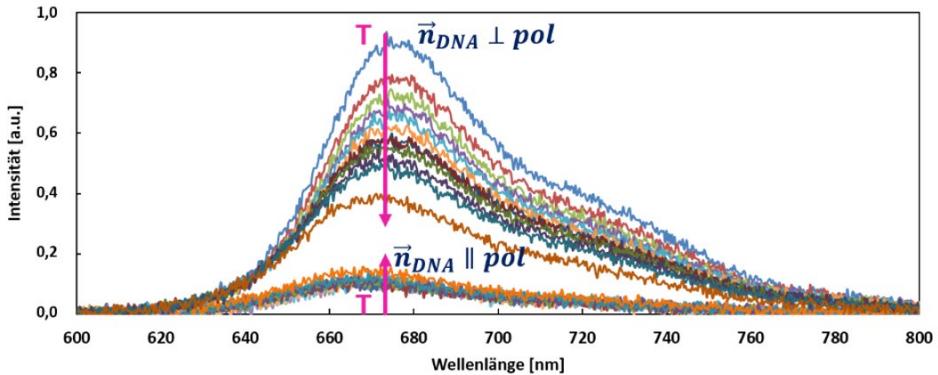


Abb. 4.14: Polarisierte Fluoreszenzspektren des thermotropen Flüssigkristalls ZLI-1993 bei unterschiedlichen Temperaturen in einer 10 μm dicken Zelle mit einem einheitlich orientierten DNA-Film als Ausrichtungsschicht.

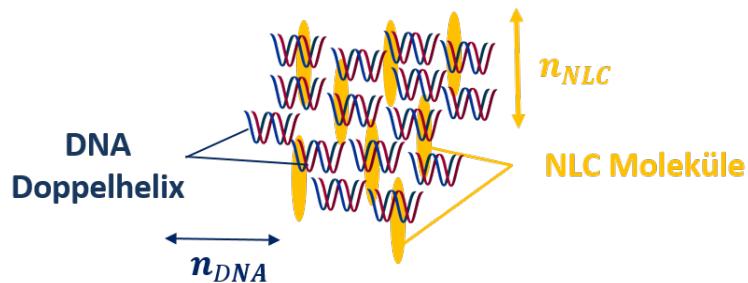


Abb. 4.15: Skizze der ausgerichteten ZLI-1993 Moleküle in Bezug auf die einheitlich orientierten DNA-Doppelhelices.

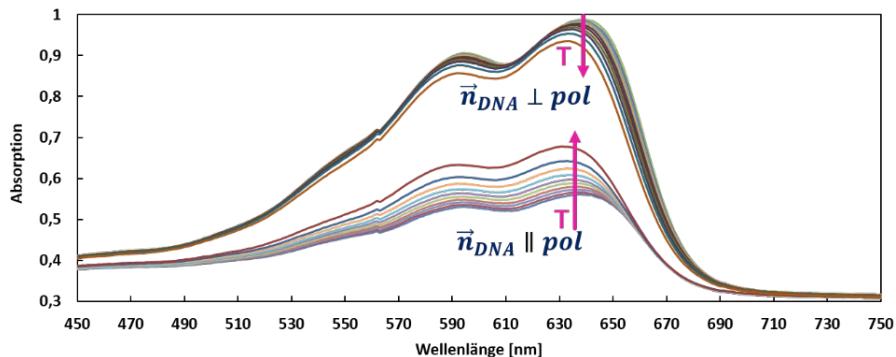


Abb. 4.16: Polarisierte Absorptionsspektren von ZLI-1993 bei verschiedenen Temperaturen in einer 10 μm dicken, mit DNA beschichteten Zelle. Die jeweiligen Temperaturen T sind in den berechneten Werten $S(T)$ in Abb. 4.17 dargestellt (mit grünen Punkten markiert).

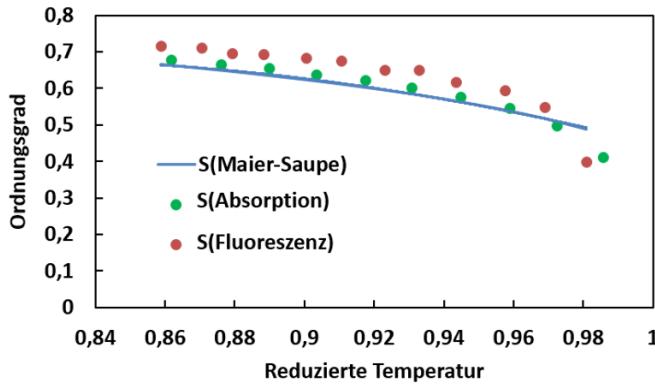


Abb. 4.17: Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades der mit ZLI-1993 gefüllten und mit DNA beschichteten Zellen.

Während der Ordnungsgrad S die Qualität der Ausrichtung der Moleküle oder Molekül-Aggregate in Bezug auf die durchschnittliche lokale Ausrichtung (Direktor) beschreibt, ist die Gleichmäßigkeit der Direktororientierung auf große Bereiche der Probe erwähnenswert. Abweichungen des Direktors von einer einzigen Ausrichtungssachse reduziert das Kontrastverhältnis, was für praktische Anwendung sehr wichtig ist. Um diese mögliche praktische Einschränkung zu charakterisieren, wurde eine Methode übernommen, die in letzter Zeit zur Beschreibung der Ausrichtung von lyotropen chromonischen Flüssigkristallen vorgeschlagen wurde [104]. Zu diesem Zweck wurde die durch die Probe transmittierte Intensität mit parallelen Polarisatoren (Intensität I_{\parallel}) und gekreuzten Polarisatoren (Intensität I_{\perp}) gemessen, während die Proben parallel zur Polarisationsebene des einfallenden Lichts ausgerichtet sind. Das Intensitätsverhältnis I_{\parallel}/I_{\perp} wird durch den Dunkelzustand (I_{\perp}) begrenzt und beschreibt das Kontrastverhältnis. Beim Testen der Probenflächen ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) mit Polarisatoren weisen diese ein Extinktionsverhältnis von mehr als 5200 auf. Es wurden Intensitätsverhältnisse von $(I_{\parallel}/I_{\perp}) = 650 \pm 130$ für einen orientierten, getrockneten DSCG-Film und $(I_{\parallel}/I_{\perp}) = 22,7 \pm 3,3$ für den thermotropen Flüssigkristall ZLI-1993 in einer $10 \mu\text{m}$ dicken, einheitlich mit DSCG beschichteten Zelle beobachtet. Das erste Ergebnis beweist die hohe Ausrichtungsqualität der DSCG-Ausrichtungsschicht auch auf einer Fläche von 1 cm^2 , und das zweite Ergebnis zeigt, dass das Kontrastverhältnis der thermotropen Flüssigkristall-Probe kleiner ist. Das bei ZLI-1993 beobachtete Intensitätsverhältnis von $(I_{\parallel}/I_{\perp}) = 22,7 \pm 3,3$ ist jedoch ähnlich dem Ergebnis, welches für lyotrope Flüssigkristalle ausgerichtet auf anisotropen Oberflächen mit $(I_{\parallel}/I_{\perp}) \approx 50$ gefunden wurde [104].

4.1.5 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Polymerfolie, die mit einem LCLC verwendet wird, einen Ausrichtungseffekt auf diesen Flüssigkristall aufweist, wenn die Polymerfolie durch Schälen ($\psi = 0^\circ$, 45° oder 90°) oder Scheren ($\psi = 180^\circ$) entfernt wird. Wenn das Lösungsmittel verdampft wird, entsteht ein uniaxial ausgerichteter Feststofffilm, der sich aus den organischen Komponenten des LCLCs zusammensetzt. Zu diesem Zweck können sowohl DSCG als auch DNA verwendet werden. Der jeweilige getrocknete Film kann als Ausrichtungsschicht für einen thermotropen Flüssigkristall verwendet werden. Der lineare Dichroismus der Fluoreszenz des thermotropen Flüssigkristalls zeigt eine einheitlich parallele Ausrichtung. Die Temperaturabhängigkeit des Ordnungsgrades stimmt mit den Erwartungen der Mean-Field-Theorie (Maier-Saupe-Theorie) überein. Für die untersuchte Probe ist ein Temperaturbereich von 25 bis 72 °C erreichbar. Die bei einer Fläche von ca. 1 cm² beobachteten Kontrastverhältnisse beweisen eine einheitlich nematische Ausrichtung durch die organischen Schichten. Diese Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen von Yoon und Mitarbeitern [106-108]. Das Scherexperiment zeigt denselben Mechanismus, der zuvor ausführlich beschrieben wurde. Eine Ausrichtung des LCLC-Direktors senkrecht zur Scherrichtung wurde von Yoon und Mitarbeiter bei langsamer Schergeschwindigkeit ($v < 100 \mu\text{m/s}$) und eine parallele Ausrichtung zur Scherrichtung wurde bei schneller Schergeschwindigkeit ($v > 300 \mu\text{m/s}$) beobachtet. Bei Schergeschwindigkeiten im Bereich von $100 \mu\text{m/s} < v < 300 \mu\text{m/s}$ konnte für die Proben, welche im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, immer eine Ausrichtung des Direktors parallel zur Scherrichtung beobachtet werden. Die Abb. 4.6 und 4.9 zeigen, dass eine einheitliche Ausrichtung auf Flächen von mindestens einigen cm² erreicht werden kann. Der Dunkelzustand zwischen gekreuzten Polarisatoren muss in diesem Fall noch verbessert werden. Leider sind getrocknete DSCG- oder DNA-Filme wahrscheinlich nicht geeignet, um wasserbasierte lyotrope Flüssigkristalle auszurichten, da die Ausrichtungsschicht (DSCG- oder DNA-Film) in der wässrigen Lösung ebenfalls gelöst werden kann. Ausrichtungsschichten aus DSCG oder DNA sind jedoch eine nützliche Option zum Ausrichten hydrophober Verbindungen, was für die meisten thermotropen Flüssigkristalle zutrifft. Basierend auf der Arbeit von Yoon zeigen die vorliegenden Beobachtungen, dass die Ausrichtungstechnik auf die Verwendung einer flexiblen Folie als Substrat erweitert werden kann.

4.2 Erfahrungen bei der DNA-Origami-Synthese

4.2.1 Herstellung und Reinigung von DNA-Origami

Nach der Herstellung können überschüssige Klammerstränge durch drei Reinigungsmethoden entfernt werden. Die Konzentration und die Reinheit der gereinigten Origami-Nanopartikel wurden mit Hilfe eines Spektralphotometers Nanodrop 2000c bestimmt. Zur Qualitätskontrolle wurden die Proben mittels TEM oder AFM abgebildet.

Um die Reinigungseffekte der drei Reinigungsmethoden zu vergleichen, wird 18HB als Beispiel verwendet. Dieselbe Probe wurde mit drei verschiedenen Methoden gereinigt. Anschließend wurden die Ausbeute und die Reinheit verglichen, um die beste Methode auszuwählen.

Die Molmasse von dsDNA mit 7560 Basenpaaren kann über die Anzahl der Basenpaare des DNA-Moleküls sowie die durchschnittliche molekulare Masse der einzelnen Basenpaare nach der Gleichung 4.1 umgerechnet werden [173].

$$M_{dsDNA} = [(Anzahl\ der\ Nukleotide \cdot 607,4) + 157,9] \frac{g}{mol} \quad (4.1)$$

Die TEM-Aufnahme (Abb. 4.18) zeigt, dass die mittels Gel-Elektrophorese gereinigten DNA-Origami gut voneinander getrennt sind und als einzelne DNA-Origami vorliegen. Allerdings werden mit dieser Methode Origami mit einer Konzentration von nur 0,9 nM und einer Ausbeute von 9,0 % erhalten.

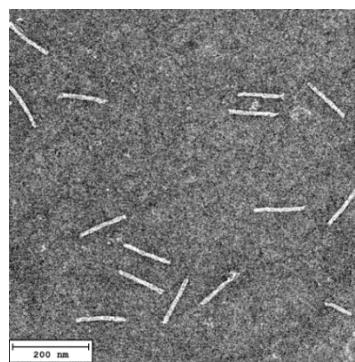


Abb. 4.18: TEM-Aufnahme von gefalteten und durch Gel-Elektrophorese gereinigten 18HB. Die Maßstabskala beträgt 200 nm.

Ein wichtiger Nachteil der Reinigung durch Agarose-Gel-Elektrophorese ist die niedrige Ausbeute bei der Rückgewinnung. Diese Verfahren führen immer zu einer verdünnten Lösung, die das gereinigte Origami in Konzentrationen im niedrigen nanomolaren Bereich enthalten.

Die mit PEG-Fällung gereinigten 18HB hatten eine Konzentration von 9,37 nM, und für einen 100 µl Faltungsansatz betrug die Ausbeute 62,4 %.

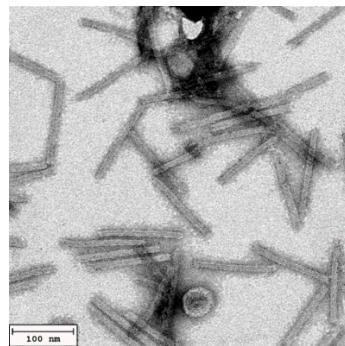


Abb. 4.19: TEM-Aufnahme von gefalteten und mit PEG-Fällung gereinigten 18HB. Die Maßstabskala hat eine Länge von 100 nm.

Abb. 4.19 zeigt gefaltete 18HB-Origami-Nanostäbchen. Die Länge jedes Stäbchens beträgt 140 nm. Die unerwünschte Aggregation der Origamis wurde im ganzen Bereich des TEM-Grids beobachtet. Die dunklen Stellen in der TEM-Aufnahme können aller Wahrscheinlichkeit nach auf das überschüssige PEG zurückgeführt werden.

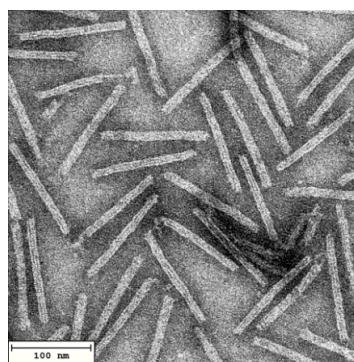


Abb. 4.20: TEM-Aufnahme von gefalteten und mittels Amicon-Filter filtrierten 18HB-Nanostäbchen. Die Maßstabskala hat eine Länge von 100 nm.

Die mittels Amicon-Filter filtrierten 18HB-Origami konnten mit einer Ausbeute von 60 % und einer Konzentration von 15,64 nM erhalten werden. Wie aus der TEM-Aufnahme (Abb. 4.20) ersichtlich ist, enthält die Probe nur eine geringe Menge an Verunreinigungen. Die meisten 18HB sind voneinander getrennt und nur einige überlappen sich noch. Das gut erkennbare Streifenmuster entsteht durch die Überlagerung von angeordneten DNA-Doppelhelices. Im Vergleich zu den beiden anderen Reinigungsmethoden ist die Filtration mittels Amicon-Filter im experimentellen Betrieb einfacher und erreicht die höchste Ausbeute und Konzentration. Deshalb wurde in den meistens Fällen ein Amicon-Filter verwendet, um die DNA-Proben zu reinigen.

Nach der Synthese wurden 1LS-, 2LS-, 24HB-, 18HB-, 14HB- und 6HB-Origami-Nanopartikel durch Schleuderfiltration (Amicon® Ultra 0.5 ml, Ultracel 100k, Merck) gereinigt. 6HB wurde mit Wasser und die anderen Proben wurden mit 11 mM MgCl₂ - 1x TE-Puffer gewaschen, um überschüssige Klammerstränge zu entfernen.

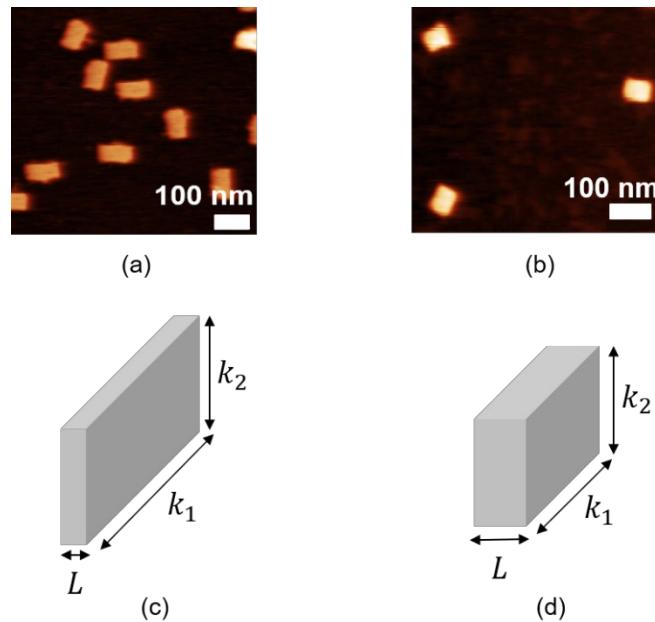


Abb. 4.21: Synthetisierte scheibenförmige Origami-Nanopartikel und die Formmodelle. (a)-(b) AFM-Aufnahmen von 1LS und 2LS, (c)-(d) rechteckige Formmodelle von 1LS und 2LS mit k_1 : lange Kante, k_2 : kurze Kante und L : Länge.

1LS (Abb. 4.21 (a, c)) ist eine einschichtige rechteckige Struktur mit 24 Doppelhelices, welche parallel auf einer nahezu ebenen Fläche angeordnet sind. Die im AFM gemessene lange Kantenlänge beträgt $k_{1,exp} = 98,41$ nm, die kurze Kantenlänge $k_{2,exp} = 61,45$ nm und die Länge $L_{exp} = 1,99$ nm. Für einen späteren Vergleich mit dem zylindrischen Origami mit Helixbündeln kann die Fläche des in einen Kreis umgewandelt und der äquivalente Durchmesser berechnet werden. Für 1LS beträgt der äquivalente Durchmesser $D_{exp} = 87,76$ nm. 2LS (Abb. 4.21 (b, d)) ist eine doppelschichtige rechteckige Struktur mit elf Doppelhelices, welche parallel in jeder Schicht angeordnet sind. Die mittels AFM gemessenen Dimensionen betragen $k_{1,exp} = 68,13$ nm, $k_{2,exp} = 55,50$ nm und $L_{exp} = 3,23$ nm. Der äquivalente Durchmesser dieser Scheibe ist $D_{exp} = 69,40$ nm. Die Länge der DNA-Scheiben wird unter der Annahme eines Radius $r = 1,0$ nm für eine einzelne doppelsträngige DNA-Helix und eines Abstands von $a = 2,6$ nm zwischen den Zentren zweier miteinander verbundener Helices berechnet. Daraus kann ermittelt werden, dass die theoretische Länge von 1LS $L_{th} = 2,0$ nm und von 2LS $L_{th} = 4,6$ nm betragen sollte. Theoretisch beträgt der Abstand zwischen benachbarten Basenpaaren $0,34$ nm. Die 24 Doppelhelices von 1LS, welche parallel zueinander angeordnet sind, werden durch die Faltung von 7249 Basenpaaren gebildet. Jede Doppelhelix sollte etwa 302 Basenpaare aufweisen. Daraus kann geschlossen werden, dass die theoretische lange Kantenlänge von 1LS $k_{1,th} = 102,70$ nm beträgt. Die kurze Kantenlänge entspricht dem 23-fachen Abstand von a bzw. dem doppelten Abstand von r , was eine theoretische Länge von $k_{2,th} = 61,8$ nm entspricht. Daraus kann der theoretische äquivalente Durchmesser von $D_{th} = 89,92$ nm berechnet werden. Nach der gleichen Methode beträgt die theoretische lange Kantenlänge von 2LS $k_{1,th} = 62,31$ nm, die theoretische kurze Kantenlänge $k_{2,th} = 28$ nm und der theoretische äquivalente Durchmesser $D_{th} = 47,14$ nm. Tab. 4.1 enthält eine Zusammenfassung aller Parameter für 1LS und 2LS, die mittels AFM gemessen oder theoretisch berechnet wurden.

Tab. 4.1: Zusammenfassung der Parameter für 1LS und 2LS. L_{exp} , L_{th} sind die durch das AFM gemessenen und theoretisch berechneten Scheibenlängen; $k_{1,\text{exp}}$, $k_{2,\text{exp}}$ sind die durch das AFM gemessenen langen und kurzen Kantenlängen; $k_{1,\text{th}}$, $k_{2,\text{th}}$ sind die theoretisch berechneten langen und kurzen Kantenlänge; D_{exp} , D_{th} sind die durch das AFM gemessenen und theoretisch berechneten äquivalenten Durchmesser.

DNA-Origami-Design	L_{exp} [nm]	L_{th} [nm]	$k_{1,\text{exp}}$ [nm]	$k_{2,\text{exp}}$ [nm]	D_{exp} [nm]	$k_{1,\text{th}}$ [nm]	$k_{2,\text{th}}$ [nm]	D_{th} [nm]
1LS	1,99	2,00	98,41	61,45	87,76	102,70	61,80	89,92
2LS	3,23	4,60	68,13	55,50	69,40	62,31	28,00	47,14

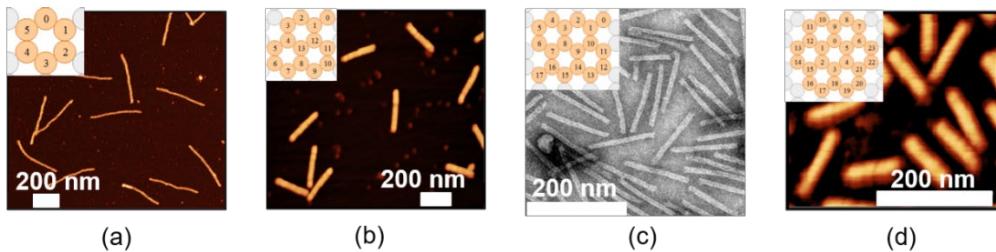


Abb. 4.22: Alle synthetisierten Origami-Nanostäbchen und deren Strukturen.

(a)(b)(d) AFM - Aufnahmen und (c) TEM-Aufnahme von (a) 6HB, (b) 14HB, (c) 18HB, (d) 24HB.

Abb. 4.22 zeigt AFM- und TEM-Aufnahmen der gefalteten DNA-Origami-Nanostäbchen. 6HB, 14HB, 18HB und 24HB sind quasi-zylindrische Strukturen mit verschiedenen doppelsträngigen Helixbündeln. In Abb. 4.23 sind die Querschnitte der DNA-Origami-Strukturen 6HB, 14HB, 18HB und 24HB dargestellt. Theoretisch beträgt der Abstand zwischen den Helices $a = 2,6$ nm, welche mit einem doppelsträngigen DNA-Radius von $r = 1,0$ nm und einem Spalt zwischen den Helices von 0,6 nm berechnet wurde. Darauf basiert das Modell von 6HB mit einem Radius von $R_{6HB} = a + r$, 14HB mit einem Radius von $R_{14HB} = \sqrt{3}a + r$, 18HB mit einem Radius von $R_{18HB} = (\sqrt{3} + \frac{1}{2})a + r$ und 24HB mit einem Radius von $R_{24HB} = \sqrt{7}a + r$. Tab. 4.2 enthält eine Zusammenfassung aller Parameter für 6HB-, 14HB-, 18HB- und 24HB-Origami, die durch AFM/TEM gemessen oder theoretisch berechnet wurden.

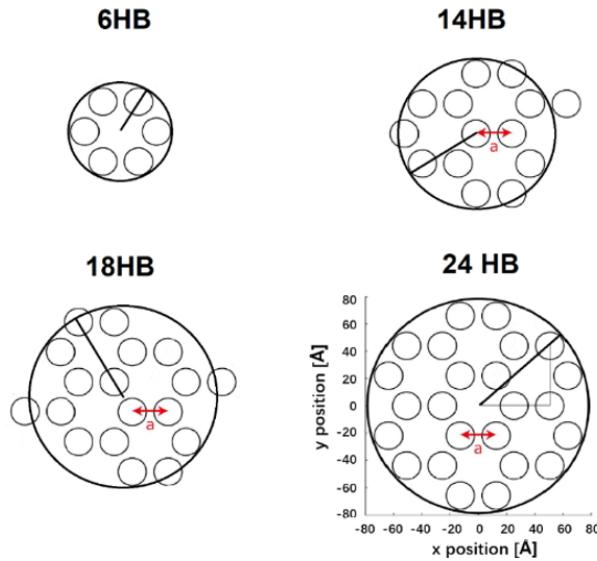


Abb. 4.23: Querschnitt der stäbchenförmigen DNA-Origami-Struktur mit 6HB, 14HB, 18HB und 24HB.

Tab. 4.2: Länge und Durchmesser von verschiedenen DNA-Origami-Nanostäbchen mit 6, 14, 18 und 24 Helixbündeln.

DNA-Origami-Design	L_{th} [nm]	L_{exp} [nm]	D_{th} [nm]	D_{exp} [nm]
6HB	410,78	405,00	7,20	1,58
14HB	209,68	237,00	11,00	4,09
18HB	142,80	139,78	13,60	4,46
24HB	107,10	105,00	16,76	4,66

Die mittels AFM gemessene Länge L_{exp} stimmt im Wesentlichen mit dem theoretischen Wert L_{th} überein, aber der gemessene Durchmesser D_{exp} ist kleiner als der theoretische Wert D_{th} . Dies kann auf die Empfindlichkeit der AFM-Sonde zurückführt werden. Wenn die Sondenspitze erheblich größer als die abgetasteten feinen Nanostrukturen ist, kann die Spitze die genaue Kante der Nanostruktur nicht präzise darstellen, wodurch solch ein Fehler bei der Messung verursacht werden kann.

4.2.2 Herstellung von 18HB-Multimeren und 18HB-Dimeren

Zunächst wurde die Verbindungsmethode mit Brückensträngen getestet, um das 18HB-Multimer zu erhalten. Im ersten Versuch wurden bei der Synthese von 18HB nur rechts (oder nur links) Brückenstränge hinzugefügt. Aus der TEM-Aufnahme ist ersichtlich, dass die 18HB-Monomere bereits miteinander verbunden werden können, um ein Multimer zu bilden (Abb. 4.24 (a-b)). Das heißt, die neun Brückenstränge auf der rechten Kante (oder auf der linken Kante), die sich jeweils über zwei ungepaarte Basen erstrecken, sind mit der linken Seite des anderen 18HB verbunden. Dennoch sind während der Bildung der Multimere immer noch viele nicht verknüpfte 18HB-Monomere vorhanden. Darüber hinaus ist der Multimerisationsgrad nicht hoch und die gebildeten Strukturen sind meist Dimere, Trimere und Tetramere. In einem zweiten Versuch wurden Brückenstränge auf der rechten und linken Kante von 18HB gleichzeitig hinzugefügt. Mit Hilfe von 18 Brückensträngen wurden 18HB-Multimere erfolgreich synthetisiert (Abb. 4.24 (c)). Die Länge eines einzelnen 18HB-Monomers beträgt ca. 139,78 nm. Aus dem Vergleich der verknüpften Struktur in der Abb. 4.24 kann festgestellt werden, dass der Multimerisationsgrad des Multimers beim Verbindungsverfahren mittels 18 Brückensträngen signifikant höher ist als der mit nur 9 Brückensträngen. Darüber hinaus existieren fast keine 18HB-Monomere, woraus gefolgert werden kann, dass fast alle Monomere an der Verbindung beteiligt sind.

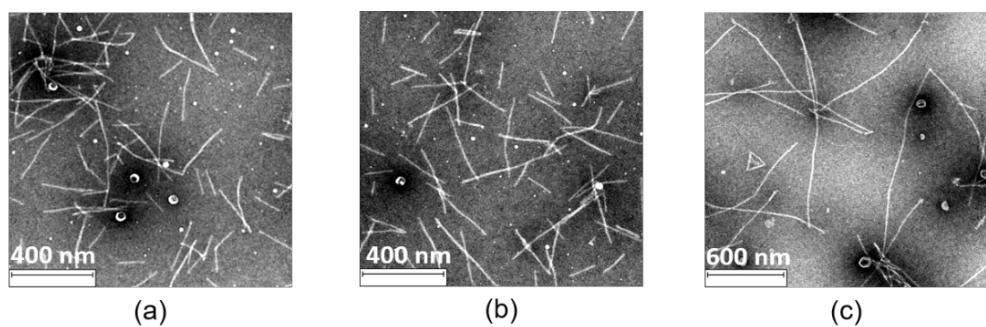


Abb. 4.24: (a) TEM-Aufnahme des verknüpften 18HB-Multimers unter Verwendung des Monomer-Bausteins „Brückenstränge rechts“. (b) TEM-Aufnahme des verknüpften 18HB-Multimers unter Verwendung des Monomer-Bausteins „Brückenstränge links“. (c) TEM-Aufnahme von 18HB-Multimeren, deren rechte und linke Kante mit Brückensträngen funktionalisiert wurden.

Um Dimere zu erzeugen, wurde eine Verbindungs methode getestet, die die unspezifischen Wechselwirkungen zwischen legoartige Stumpf-Enden von Origami-Monomeren verwendet. Beim 18HB-Design ohne die Brückenstränge wurden in TEM-Aufnahmen nur Monomere beobachtet. Um die Selbstdimerisierung und Selbstmultimerisierung zu vermeiden, wurde eine Kante von 18HB mit CCCC-Oligomeren funktionalisiert. Dies wirkt der Multimerbildung entgegen, da zwei CCCC-Enden nicht komplementär zueinander sind. An der anderen Kante befinden sich Stumpf-Enden, welche die Bildung der Dimere fördern können. Das heißt, es wurden zwei 18HB-Monomere getrennt synthetisiert und dann zusammengemischt. An der linken Kante sind 18HB-Links-Monomere mit den CCCC-Enden-Strängen funktionalisiert, und an der rechten Kante enthalten sie die Stumpf-Ende-Stränge. Im Gegensatz dazu tragen 18HB-Rechts-Monomere an der rechten Kante CCCC-Enden, und an der linken Kante sind sie mit dem Stumpf-Ende versehen. Dieser Ansatz ergab jedoch kein reines Dimer. Aus der TEM-Aufnahme ist ersichtlich, dass es neben den überwiegend vorkommenden Dimeren gleichzeitig auch eine kleine Menge an Monomeren und Multimeren mit unterschiedlichen Multimerisationslängen gibt (Abb. 4.25 (a)). Das Vorhandensein der Monomere kann damit erklärt werden, dass die Stumpf-Ende-Oligonukleotide nicht erfolgreich an einer Kante der 18HB-Monomere angebunden sind, so dass sich kein Dimer bilden kann. In Bezug auf die Entstehung von Multimeren kann vermutet werden, dass im ersten Schritt, wenn die rechte Kante des 18HB-Links-Monomers erfolgreich mit dem Stumpf-Ende-Oligonukleotid verbunden wurde, die linke Kante nicht mit dem CCCC-Ende-Oligonukleotid funktionalisiert ist, und umgekehrt. Beim Zusammengeben von 18HB-Links und 18HB-Rechts können nun die verbleibenden Stumpf-Ende-Oligonukleotide, die in der 18HB-Links-Lösung zur linken Kante komplementär waren, mit der nicht besetzten linken Kante des 18HB-Rechts-Monomers verbunden werden. In ähnlicher Weise können die in der 18HB-Rechts-Lösung verbliebenen Stumpf-Ende-Oligonukleotide, die zur rechten Kante komplementär sind, mit der ungepaarten rechten Kante der 18HB-Rechts-Monomeren verbunden werden. Viele solcher 18HB-Monomere, die an beiden Kanten mit Stumpf-Ende-Oligonukleotiden funktionalisiert sind, können zu Multimeren verknüpft werden.

Überraschenderweise sind Homodimere und Homomultimere unterschiedlicher Länge aufgetreten, wenn nur 18HB-Links (Abbildung 4.25 (b)) oder nur 18HB-Rechts vorhanden war. Neben dem Monomer enthält die Reaktionslösung dann überwiegend Homodimere. Dies zeigt, dass zwei

gleiche 18HB-Monomere, deren Kanten nicht legoartig zueinander passen, auch durch unspezifische Wechselwirkungen zwischen stumpfen Enden miteinander verbunden werden können.

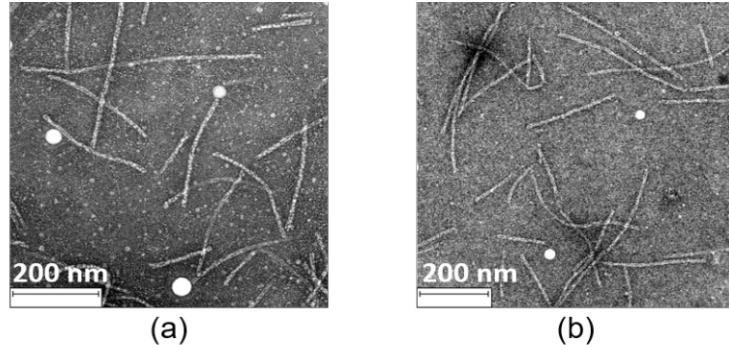


Abb. 4.25: (a) TEM-Aufnahme der unter Verwendung des Stumpf-Enden und CCCC-Enden synthetisierten Origamis. (b) TEM-Aufnahme der Produkte von 18HB-Links Bausteinen, deren linke Kante mit CCCC-Enden und rechte Kante mit Stumpf-Enden funktionalisiert sind.

Es wurde auch versucht, die Reihenfolge der hinzufügten funktionellen Gruppen zu ändern, um die Herstellung von Homodimeren zu unterdrücken und die Ausbeute des Heterodimers zu verbessern. Zunächst wurde das 18HB-Monomer hergestellt, bei dem jeweils nur an einer Kante CCCC-Enden, aber noch keine Stumpf-Ende-Gruppen vorhanden sind. Erst im zweiten Schritt wurden die zwei Monomere-Teile, sowie ihre komplementären Stumpf-Ende-Oligonukleotide zusammengegeben. Dennoch hat dieser Versuch die Erwartungen noch nicht erfüllt können. Neben dem gewünschten Dimer weist die synthetisierte Origami-Struktur noch eine große Anzahl an Multimeren auf (Abb. 4.26 (a)). Der Grund dafür könnte darin liegen, dass auch nach dem Mischen viele 18HB-Monomere vorhanden sind, die an beiden Kanten mit Stumpf-Ende-Oligonukleotiden funktionalisiert sind, was zum Auftreten von Multimeren führt.

Wenn die Zugabe von Stumpf-Ende-Oligonukleotiden die Ursache für die Bildung von Homodimeren und Multimeren ist, sollte keine Multimerisation des 18HB-Monomers auftreten, wenn die Stumpf-Ende-Oligonukleotide in der Synthese nicht zugesetzt werden. Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden die beiden 18HB-Monomer-Teile im ersten Schritt nur mit dem CCCC-Ende getrennt funktionalisiert, und im zweiten Schritt ohne die Stumpf-Enden 1:1 gemischt. Das erwartete reine Monomer wurde jedoch nicht erhalten. In diesem Fall erschienen jedoch im

ersten Schritt, neben dem nur mit CCCC-Enden funktionalisierten 18HB-Monomeren schon Homodimere und Homomultimere mit unterschiedlicher Länge (Abb. 4.26 (b)). Die beiden Monomere, die das Dimer bilden, sind nicht nahtlos und glatt miteinander verbunden. In den meisten Fällen haben sich die Monomere nicht linear verbunden, sondern haben einen Verbindungswinkel zwischen den beiden Monomeren aufgespannt. Diese Verbindung ist vermutlich noch schwächer als die Verbindung durch die Wechselwirkung zwischen stumpfen Enden.

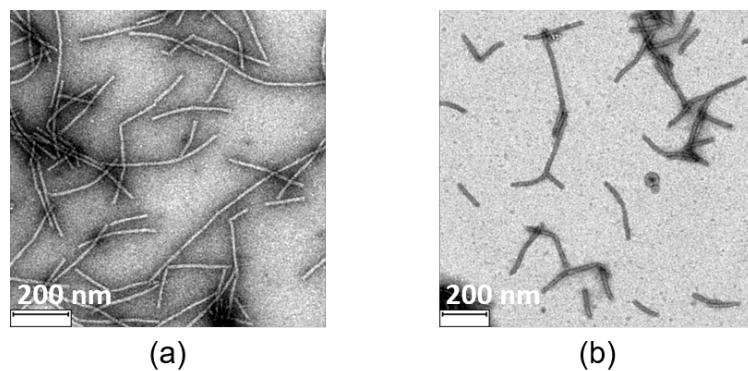


Abb. 4.26: (a) TEM-Aufnahme des synthetisierten 18HB-Multimers unter Verwendung des Stumpf-Enden- und CCCC-Enden-Designs. (b) TEM-Aufnahme von 18HB-Origami, deren rechte Kanten mit CCCC-Enden funktionalisiert wurden.

4.2.3 Herstellung von 18HB mit Gold Nanostäbchen (AuNR)

Nach der Reinigung mittels Gelelektrophorese ist der größte Teil des 18HB mit den Gold-Nanostäbchen verbunden. Wie aus Abb. 4.27 (a-b) ersichtlich, wurden fast alle AuNRs eher parallel als senkrecht mit 18HB verbunden, da diese Art von Verbindung die stärkste und auch energiegunstigste ist. Dennoch gibt es ein paar wenige AuNRs, die senkrecht zu 18HB ausgerichtet wurden (Abb. 4.27 (c)). In den TEM-Aufnahmen konnte auch beobachtet werden, dass ein AuNR mit einer parallelen Anordnung zwei 18HB verbinden kann (Abb. 4.27 (d)). Dies bestätigt, dass die gesamte Oberfläche der AuNRs mit vielen ssDNA-Oligonukleotiden bedeckt ist. Daher können Gold-Nanostäbchen an verschiedenen Positionen mit einem DNA-Origami-Partikel oder gleichzeitig mit mehr als einem DNA-Origami-Partikel verbunden sein.

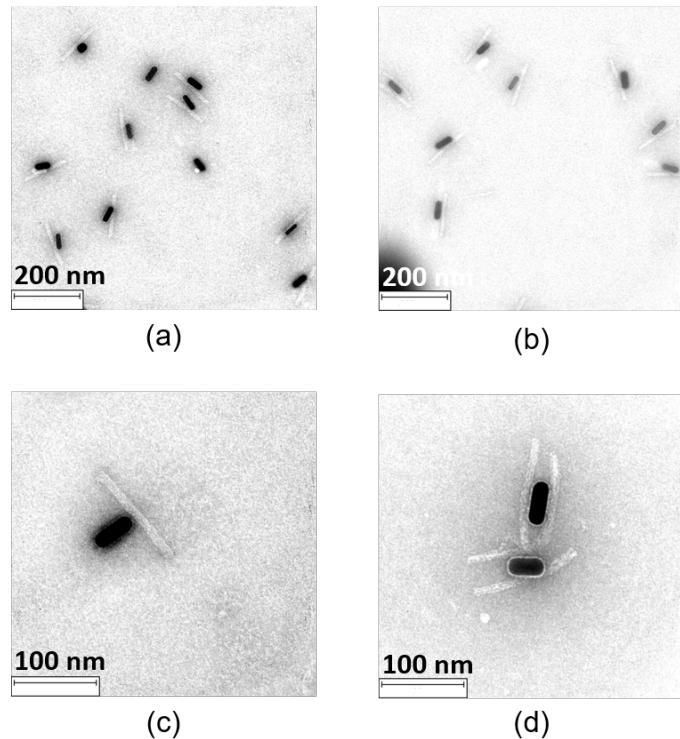


Abb. 4.27: TEM-Aufnahmen von mit 18HB dekorierten AuNRs. AuNRs neigen dazu, mit ihren langen Achsen parallel zur Längsachse der DNA-Origami-Nanostäbchen angeordnet zu sein.

4.3 Selbstorganisierte lytrop chromonische Flüssigkristalle in wässriger Lösung

In den durchgeführten Untersuchungen wurde DSCG als mesogenes Lösungsmittel für DNA-Origami-Nanopartikel verwendet [118]. DNA-Nanostrukturen in einem Flüssigkristall zu dispergieren, bietet eine Möglichkeit, ihre Ausrichtung zu steuern, wodurch anisotrope Metamaterialien mit ungewöhnlichen Eigenschaften möglich werden. Dieser ehrgeizige Traum stellt jedoch einige Anforderungen an das flüssigkristalline Lösungsmittel, um die Stabilität der DNA-Nanostrukturen sicherzustellen. Es ist bekannt [27], dass die DNA-Nanostrukturen nur in einer leicht alkalischen TE-/TAE-Pufferlösung stabil sind. Zusätzlich ist eine ausreichende Konzentration an Metallkationen erforderlich, um die abstoßende Wechselwirkung der negativ geladenen Phosphatgruppen der DNA zu kompensieren [27, 120]. Typischerweise wird zu diesem Zweck Magnesiumchlorid in Konzentrationen von 10 – 20 mM zugesetzt. Dabei musste festgestellt werden, dass ein stabiles homogenes DSCG-Gemisch mit $MgCl_2$ Konzentrationen von 10 – 20 mM nicht hergestellt werden konnte [118]. Der Einfluss monovalenter Kationen auf LCLC-Phasendiagramme wurde bereits untersucht [57, 121–124]. Detaillierte Untersuchungen zum Einfluss divalerter Kationen auf das Phasendiagramm fehlen jedoch. Daher werden in diesem Kapitel zunächst das Phasenverhalten und die ausgeprägten optischen Texturen von DSCG in reinem Wasser analysiert. Dann wird die Stabilität der nematischen und kolumnaren Phasen gegenüber dem Ersatz von Wasser durch eine Pufferlösung und mit verschiedenen Konzentrationen von Magnesiumkationen untersucht.

4.3.1 Phasendiagramm von DSCG in Wasser

Wässrige DSCG-Lösungen in deionisiertem Wasser zeigen das bekannte binäre Phasendiagramm. Bei DSCG-Konzentrationen bis zu 22 % tritt bei Raumtemperatur eine nematische (N) Phase auf (Abb. 4.28), die eine charakteristische Schlierentextur aufweist (Abb. 4.29 (b)). Frühere Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass die N-Phase durch gleichmäßig ausgerichtete, kurze kolumnare Aggregate der DSCG-Moleküle (Länge ~ 8 nm, ~ 23 Moleküle) gebildet wird [17]. Bei

Konzentrationen von 25 % und mehr tritt bei Raumtemperatur eine kolumnare (M) Phase auf und zeigt eine band- oder fächerartige Textur (Abb. 4.29 (d)). Es wurde zuvor festgestellt, dass die M-Phase aus größeren kolumnaren Aggregaten besteht, die in einer zweidimensionalen hexagonalen Anordnung vorliegen [67]. Das gesamte Phasendiagramm enthält große Bereiche, in denen beide Phasen koexistieren. Bei Raumtemperatur koexistieren die N- und M-Phasen im Bereich der DSCG-Konzentrationen zwischen 22 % und 25 % (Abb. 4.29 (c)). In der Nähe der Klärtemperatur treten breite Koexistenzbereiche zwischen der isotropen (I) Phase und der N-Phase (Abb. 4.29 (a)) oder zwischen der I-Phase und der M-Phase (Abb. 4.29 (e)) auf. Die Übergangstemperatur der jeweiligen Mesophase zur isotropen flüssigen Phase steigt mit zunehmender DSCG-Konzentration gleichmäßig an. Diese Beobachtungen stimmen mit früheren Ergebnissen überein [40, 41, 51, 52, 60, 122, 123].

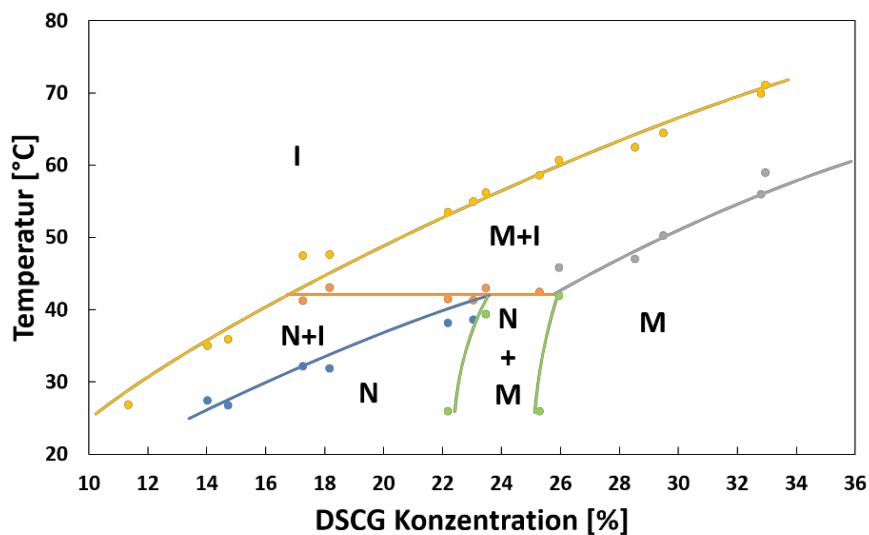


Abb. 4.28: Phasendiagramm von DSCG/Wasser im DSCG-Konzentrationsbereich von 10 - 36 % mit isotroper Phase (I), nematischer Phase (N) und kolumnarer Phase (M).

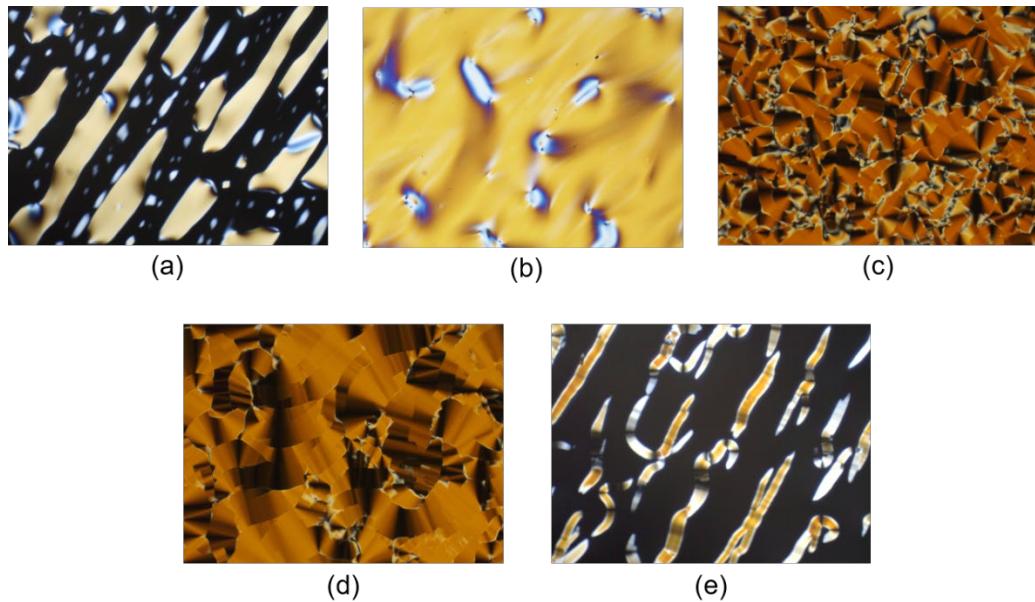


Abb. 4.29: Texturen der Mesphasen, die in einem Polarisationsmikroskop beobachtet wurden: (a) Koexistenz von I- und N-Phasen, (b) N-Phase, (c) Koexistenz von N- und M-Phasen, (d) M-Phase und (e) Koexistenz von I- und M-Phasen.

4.3.2 Absorption von DSCG in Wasser

DSCG wurde in Wasser mit verschiedener Konzentration gelöst und im Absorptionsspektrometer Nanodrop 2000c untersucht. Die Beobachtungen werden in Abb. 4.30 und 4.32 dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Konzentration einen starken Einfluss auf das Absorptionsverhalten hat. Mit steigender Konzentration bis 5 % wird ein Absorptionsmaximum bei kleiner Wellenlänge ($\lambda \approx 296$ nm) schrittweise gelöscht, und ein zweites Absorptionsmaximum bei größerer Wellenlänge ($\lambda \geq 357$ nm) wird mit zunehmender Konzentration rotverschoben.

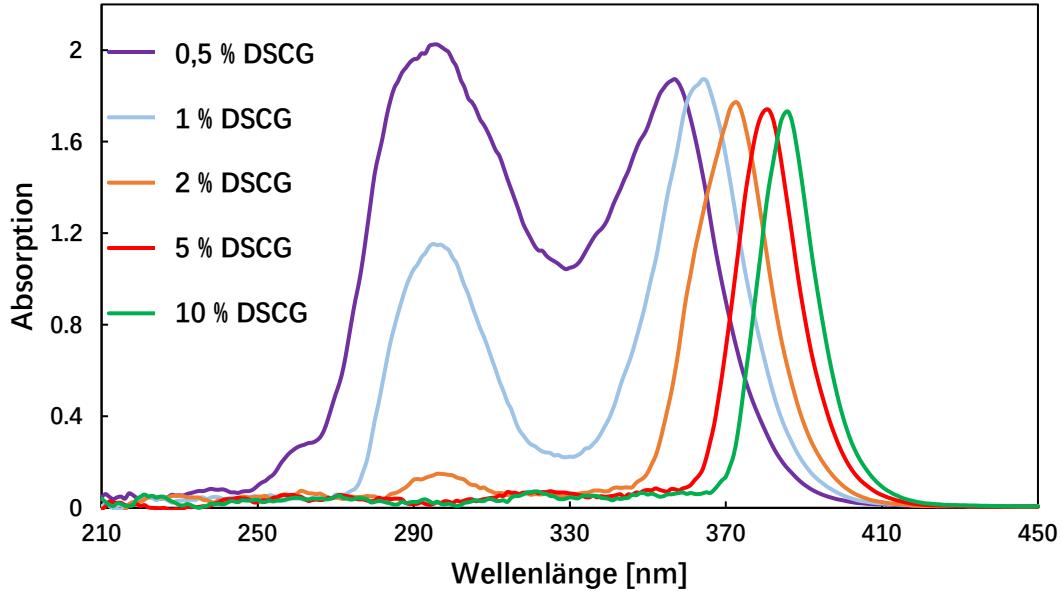


Abb. 4.30: Absorptionsspektren von DSCG/Wasser-Dispersionen bei verschiedenen Konzentrationen. Die Konzentrationen betragen 0,5 %, 1 %, 2 %, 5 % und 10 %.

Das Absorptionsspektrum der DSCG-Lösung mit einer Konzentration von 0,5 % hat zwei Maxima bei 296 nm und 357 nm, aber nur ein Maximum bei 381 nm für eine Konzentration von 5 %. Für solche chromonischen DSCG/Wasser-Dispersionen ist das Absorptionsspektrum stark abhängig von ihrem Aggregatzustand. Die Absorptionsmaxima stammen entweder von einzelnen DSCG-Molekülen oder von Molekül-Aggregaten. Die DSCG-Aggregatbildung kann durch das isodesmische Wachstumsmodell erklärt werden [126]. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die Bindungskonstante für jeden Wachstumsschritt gleich groß und unabhängig von der Länge des bereits gebildeten DSCG-Aggregats ist. Dadurch gibt es keine kritischen Temperaturen oder Konzentrationen, die für die Selbstorganisation der DSCG-Aggregate notwendig sind. Das bedeutet, dass die Bildung von DSCG-Aggregaten ein kontinuierlicher Prozess ist. In verdünnter Lösung bildet eine kleine Menge Moleküle ein kleines Aggregat, wobei die meisten Moleküle als einzelne DSCG-Moleküle vorliegen. Die Menge und Größe der DSCG-Aggregate nehmen mit steigender Konzentration zu, und der Anteil einzelner DSCG-Moleküle wird immer kleiner. Dazwischen gibt es keine kritische Konzentration, bei der die Selbstorganisation stattfindet. Wahrscheinlich entspricht das Absorptionsmaximum bei kleiner Wellenlänge dem Signal aus einzelnen DSCG-

Molekülen, welche mit zunehmender Konzentration schrittweise verschwinden. Die maximale Absorption bei höheren Wellenlängenbereich sollte sich aus der charakteristischen Absorption des gebildeten DSCG-Aggregats im Stapel ergeben.

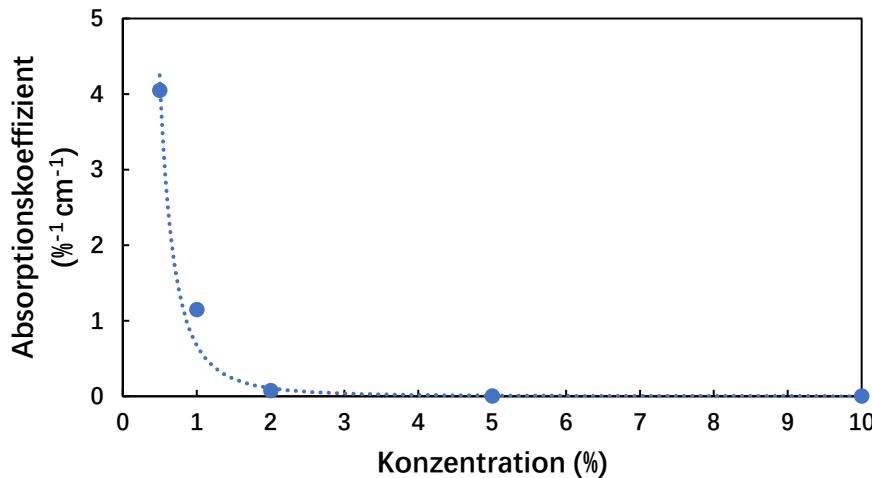


Abb. 4.31: Absorptionskoeffizienten der DSCG/Wasser-Dispersionen bei 296 nm für unterschiedliche Konzentrationen. Die Konzentrationen betragen 0,5 % bis 10 %.

In Abb. 4.31 sind die Absorptionskoeffizienten der einzelnen DSCG-Moleküle bei 296 nm in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Ab 1 % ist das Maximum nicht mehr bei 296 nm. Der Absorptionskoeffizient bei dieser Wellenlänge fällt steil ab, wenn die DSCG-Konzentration von 0,5 % auf 2 % steigt. Bei einer Konzentration von 5 % ist der Absorptionskoeffizient nahezu 0.

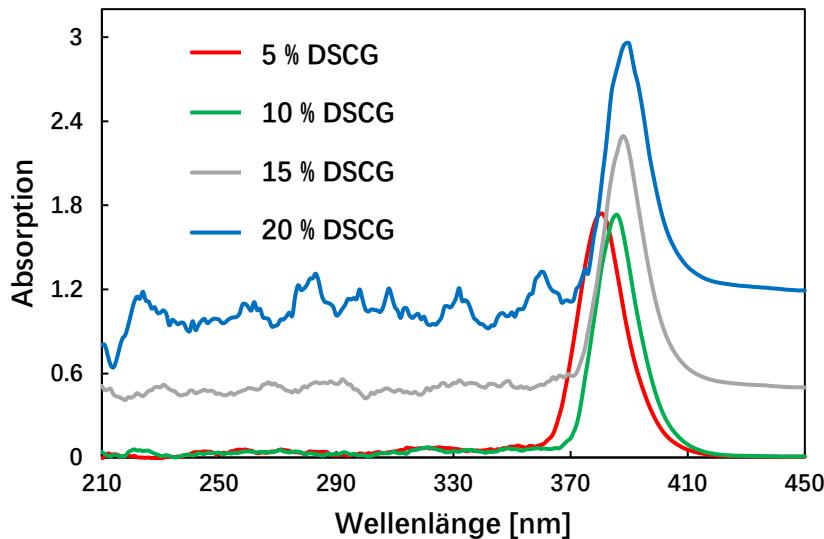


Abb. 4.32: Absorptionsspektren von DSCG/Wasser-Dispersionen bei verschiedenen Konzentrationen. Die Konzentrationen betragen 5 %, 10 %, 15 % und 20 %.

In Abb. 4.32 sind die Absorptionsspektren für die Konzentrationsbereiche von 5 bis 20 % zusammengefasst. Das Absorptionsmaximum bei kleiner Wellenlänge ist in diesem Bereich bereits verschwunden. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Absorptionsmaximum von DSCG-Aggregaten mit zunehmender DSCG-Konzentration auch leicht zu größeren Wellenlängen verschiebt. Diese Rotverschiebung (auch bathochromer Effekt) lässt sich vielleicht über die Struktur des DSCG-Aggregats erklären.

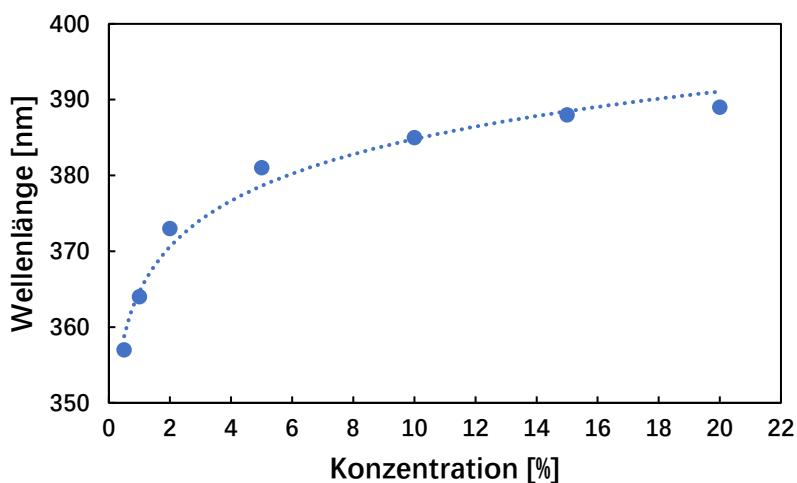


Abb. 4.33: Rotverschiebung (bathochromer Effekt) des Absorptionsmaximums von DSCG/Wasser-Dispersionen bei verschiedenen Konzentrationen.

Abb. 4.33 zeigt, dass das Absorptionsmaximum der DSCG-Aggregate bei hohen Konzentrationen (z. B. 20 %) im Vergleich mit den Spektren bei kleinen Konzentrationen (z. B. 0,5 %) rotverschoben ist, worin sich der bathochrome Effekt der selbstorganisierten Aggregate bemerkbar macht. Chromonische Kolumnen bestehen typischerweise aus gestapelten Molekülen mit einer „face-to-face“-Anordnung [52, 98]. Trotz des scheinbar einfachen Stapelaggregationsmodus gibt es auch die Aggregation zwischen den Kolumnen. Die maximale Absorption bei längeren Wellenlängenbereichen entspricht der charakteristischen Absorption des gebildeten DSCG-Aggregats im Stapel. Nach der Kasha-Regel weist eine Rotverschiebung der Absorption der Aggregate gegenüber dem Einzelmolekül typischerweise auf Aggregate von Typ J hin [127, 128], bei denen die Moleküle Kopf-zu-Schwanz nebeneinander angeordnet sind. Aufgrund der Rotverschiebung kann davon ausgegangen werden, dass bei höheren Konzentrationen J-Aggregate von DSCG-Stapeln ausgebildet werden (Abb. 4.34).

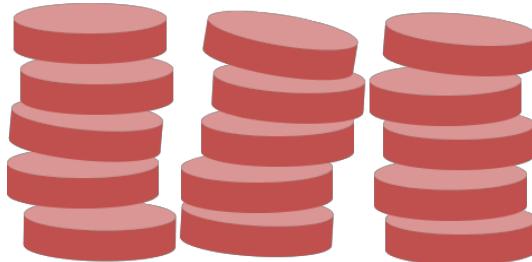


Abb. 4.34: J-Aggregation von DSCG-Stapel in der nematischen Phase.

DSCG-Moleküle bestehen aus vielen konjugierten Doppelbindungen ($C=C$ und $C=O$) bzw. π -Bindungen. Dabei beteiligen sich alle parallelen p-Orbitale an der Überlappung. Die π -Elektronen in solchen Orbitalen werden daher von ihren Atomzentren geteilt. Die Größe des Aggregats entscheidet, wie weit die π -Elektronen delokalisieren können. Die Elektronen werden durch Anregung von ihrem stabilen Grundzustand in einen angeregten Zustand überführt. Je größer die π -Elektronendelokalisierung ist, desto kleiner ist die Energiedifferenz zwischen dem Grund- und dem Anregungszustand, da alle π -Elektronen aufgrund der Delokalisierung immer schwächer an dem Atomkern gebunden sind. Das bedeutet, dass bei zunehmender Ausdehnung des konjugierten π -Systems der DSCG-Aggregate die Absorptionsbande des $\pi - \pi^*$ -Übergangs stärker in den langwelligen Bereich verschoben wird.

DSCG/Wasser-Dispersionen mit Konzentrationen von 15 % und 20 % sind nicht mehr transparent. Je größer die Konzentration des DSCG ist, desto länger sind die DSCG-Aggregate. In diesem Fall ist die Lösung bei Raumtemperatur trüb und das hindurchgelassene Licht ist wegen seiner geringen Intensität schwer zu detektieren. Dies bedeutet, dass hochkonzentrierte DSCG-Lösungen für das Spektrometer auch eine große scheinbare Absorption im nicht charakteristischen Absorptionswellenlängenbereich aufweisen. In Abb. 4.32 zeigen die DSCG-Proben mit den Konzentrationen von 15 % und 20 % in einem Wellenlängenbereich von 210 – 370 nm und 410 – 450 nm große Signale, die vermutlich auf Streuung zurückzuführen sind.

4.3.3 Linearer Dichroismus von DSCG

Durch die einheitliche Orientierung der DSCG-Moleküle werden auch die Übergangsdipolmomente der Absorption entsprechend angeordnet. Zur Messung des Absorptionsdichroismus wurde das Spektrometer mit einem linearen Polarisator umgerüstet, wodurch das Messlicht linear polarisiert wurde. Anschließend wurde die DSCG-Probe mit ihrer optischen Achse entweder parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene des polarisierten Lichts ausgerichtet und bestrahlt. Als Polarisationsebene wird im Folgenden die Ebene bezeichnet, die aus der Ausbreitungsrichtung und der elektrischen Feldstärke des Lichts gebildet wird (vgl. Seite 70).

Dabei sind 10 μm dicke orientierte Zellen mit 15 % DSCG/Wasser Dispersion gefüllt worden. Es wurde dann der Polarisationszustand des absorbierenden Lichts analysiert, indem die Zelle mit ihrer Reibrichtung parallel und senkrecht zum Polarisationszustand ausgerichtet wurde.

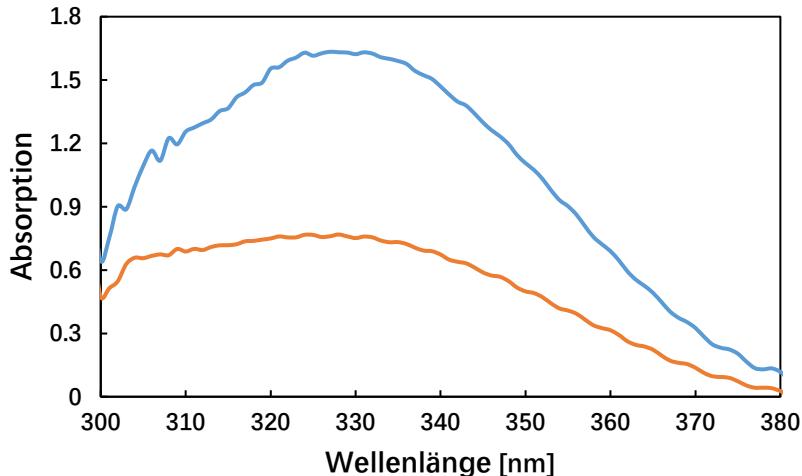


Abb. 4.35: Linear polarisierte Absorptionsspektren von 15 %ige DSCG/Wasser-Dispersionen in einer 10 μm Zelle bei verschiedenen Einstellungen. Blaue Linie: Reibrichtung senkrecht zur Polarisationsebene, orange Linie: Reibrichtung parallel zur Polarisationsebene.

Entsprechend der Absorptionsspektren aus Abb. 4.35 beträgt das dichroitische Verhältnis R für die 15 %ige DSCG/Wasser-Dispersion $R \approx 0,46$ im Wellenlängenbereich von 320 bis 360 nm. Daraus ergibt sich ein „mittlerer“ Ordnungsgrad von 0,44.

4.3.4 Einfluss des pH-Werts und der Salzkonzentration auf das DSCG-Phasendiagramm

Der Einfluss der Protonenkonzentration auf das Phasendiagramm wässriger DSCG-Lösungen wurde in einem Konzentrationsbereich von 11 – 33 % DSCG untersucht. Der pH-Wert wurde durch Pufferlösungen auf Natriumhydroxidbasis (Fluka) gesteuert, welche Zitronensäure (pH 5,0 oder 6,0), Natriumtetraborat (pH 10,0) oder Dinatriumhydrogenphosphat (pH 12,0) enthielten. Für einen pH-Wert von 8,0 wurde ein TAE-Puffer (Tris/Essigsäure/EDTA) („Rotiphorese“, Carl Roth) verwendet, der ein übliches Lösungsmittel für DNA ist.

Es überrascht nicht, dass das binäre Phasendiagramm unverändert bleibt, wenn deionisiertes Wasser durch eine neutrale Pufferlösung (pH 7,0) ersetzt wird. Die Verwendung einer sauren Pufferlösung

kann jedoch das Phasenverhalten erheblich verändern. Abb. 4.36 zeigt einen Vergleich der Phasenübergangstemperaturen für pH 7,0 und 5,0. Bei niedrigen DSCG-Konzentrationen wurden die Übergangstemperaturen erhöht. Aus den veränderten Phasenübergangstemperaturen lässt sich schließen, dass kurze kolumnare Aggregate bei mäßiger Säure thermisch stabiler sind.

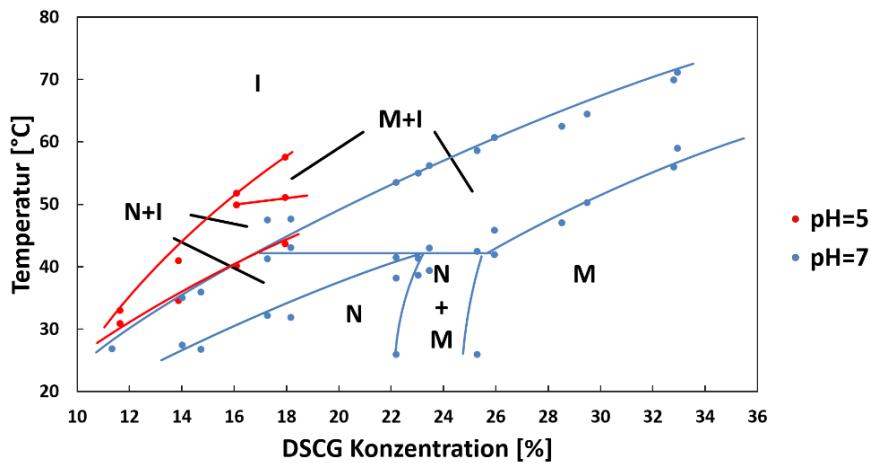


Abb. 4.36: Einfluss saurer Pufferlösungen auf das Phasendiagramm DSCG/Wasser. Übergangstemperaturen gegen die DSCG-Konzentration für pH 7,0 (blaue Punkte) und pH 5,0 (rote Punkte).

DSCG fällt jedoch bei höheren Konzentrationen aus, und kann folglich keine Mesophase bilden. Abb. 4.37 zeigt den Einfluss der pH-Werte im Bereich von 5,0 bis 7,0 auf die kritische Konzentration, bei der DSCG beginnt auszufallen. Diese kritische Konzentration nimmt mit zunehmender Protonenkonzentration von > 42 % bei pH 7,0 auf 18 % bei pH 5,0 ab. Gleichzeitig verschiebt sich der Übergang von der N-Phase zur M-Phase mit zunehmender Protonenkonzentration (abnehmender pH-Wert) zu einer höheren DSCG-Konzentration. Die beobachtete Ausfällung von DSCG mit zunehmender Azidität kann durch die Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration des Säurerestanions erklärt werden, da die zunehmende Protonenkonzentration die Bildung der nicht dissoziierten Cromoglicinsäure unterstützt. Während das Säurerestanion und seine ionischen Konglomerate in Wasser leicht löslich sind, zeigt die bei niedrigen pH-Werten gebildete nichtionische Säure eine begrenzte Löslichkeit und fällt somit aus.

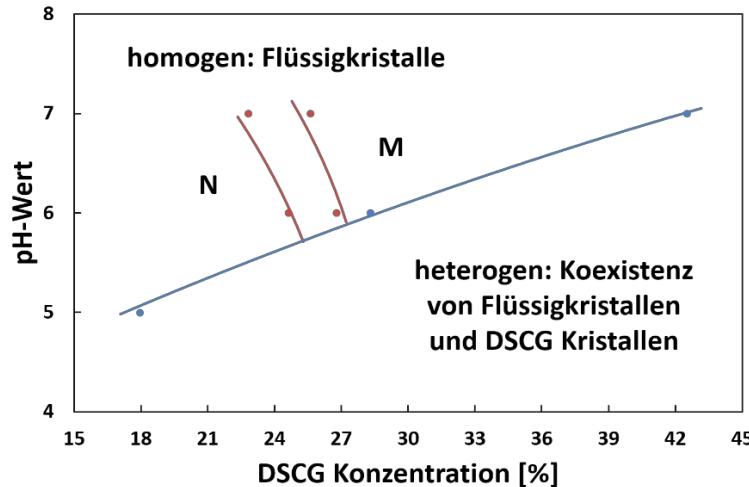


Abb. 4.37: Einfluss des pH-Wertes auf die kritischen Konzentrationen für die Übergänge $N \rightarrow (N + M)$ und $(N + M) \rightarrow M$ (dunkelrote Kurven) und den Beginn der Ausfällung von DSCG-Kristallen (blaue Kurve).

Im Gegensatz zum großen Einfluss saurer Puffer haben alkalische Puffer nur einen geringen Einfluss auf die thermische Stabilität der DSCG-Mesophasen (Abb. 4.38). Bei einem Anstieg des pH-Wertes von 7,0 auf 12,0 ändert sich die Übergangstemperatur von der jeweiligen Mesophase in den Zweiphasenbereich oder vom Zweiphasenbereich in die homogene isotrope Phase nicht signifikant.

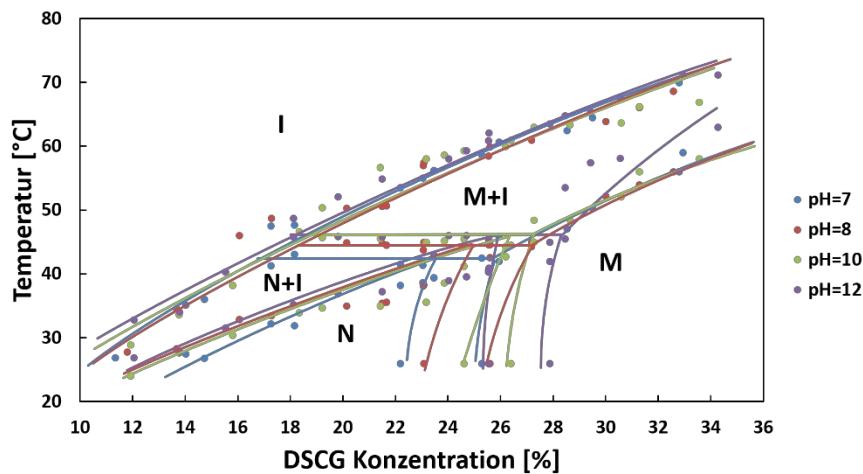


Abb. 4.38: Einfluss alkalischer Pufferlösungen auf das DSCG/Wasser-Phasendiagramm. Übergangstemperaturen gegen die DSCG-Konzentration für pH 7,0 (blaue Punkte), pH 8,0 (dunkelrote Punkte), pH 10,0 (grüne Punkte) und pH 12,0 (lila Punkte).

Es zeigt sich, dass eine Verringerung der Protonenkonzentration unter 10^{-7} M einen geringen Einfluss auf die Mesophasenbildung von DSCG hat. Die relative Stabilität der beiden Mesophasen (N- und M-Phase) ändert sich bei einer mittleren DSCG-Konzentration nur geringfügig. Die maximale DSCG-Konzentration für das Auftreten der N-Phase verschiebt sich von 23 % bei pH 7,0 auf > 25 % bei pH 12,0, während sich die minimale DSCG-Konzentration für das Auftreten der M-Phase von > 25 % bei pH 7,0 auf > 28 % bei pH 12,0 verschiebt (Abb. 4.39). In Bezug auf die relative Stabilität der N- und M-Mesophasen zeigen die Ergebnisse aus Abb. 4.37 und 4.39, dass eine neutrale wässrige Lösung dazu neigt, die Bildung regelmäßiger zweidimensionaler Anordnungen der kolumnaren Aggregate und damit die Bildung der M-Phase zu unterstützen, während jede Abweichung von der neutralen Umgebung ($\text{pH} \neq 7$), die getrennten kolumnaren Aggregate der Moleküle stabilisiert und damit eine N-Phase begünstigt.

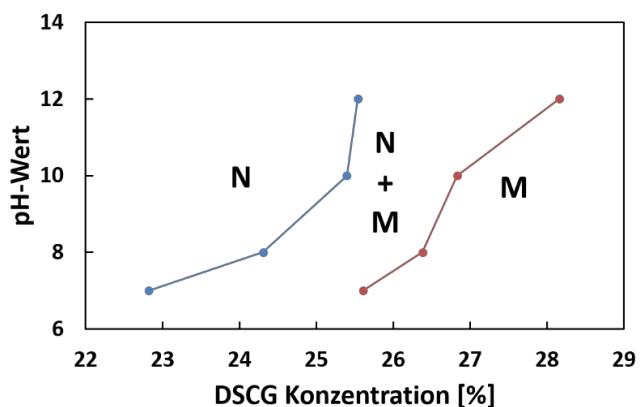


Abb. 4.39: Einfluss des pH-Wertes auf die kritischen Konzentrationen für die Übergänge $\text{N} \rightarrow (\text{N} + \text{M})$ (blaue Linien) und $(\text{N} + \text{M}) \rightarrow \text{M}$ (dunkelrote Linien).

Schließlich wurde getestet, ob DSCG-Lösungen als „Wirt“ für DNA-Origami-Nanopartikel geeignet sind. Dafür wurde der Einfluss divalenter Mg^{2+} -Ionen auf die Mesophasenbildung untersucht. DNA-Nanopartikel wurden üblicherweise in einer TE-Pufferlösung (Tris/ EDTA) (pH 8,0) hergestellt und in einer TAE-Pufferlösung (Tris/Essigsäure/EDTA) mit Magnesiumchlorid in Konzentrationen von 10 bis 20 mM gelagert, wodurch eine erforderliche Ionenstärke bereitgestellt wird, um die Entfaltung der DNA-Nanostruktur zu verhindern. Um die Mesophasenstabilität unter ähnlichen Bedingungen zu testen, wurde ein TAE-Puffer als Lösungsmittel verwendet und das

Phasenverhalten bei verschiedenen Konzentrationen von DSCG und $MgCl_2$ wurde untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe einer beliebigen Konzentration von $MgCl_2$ über 1 mM eine Ausfällung von DSCG verursacht (Abb. 4.40) und somit die Herstellung eines homogenen flüssigkristallinen Gemisches behindert.

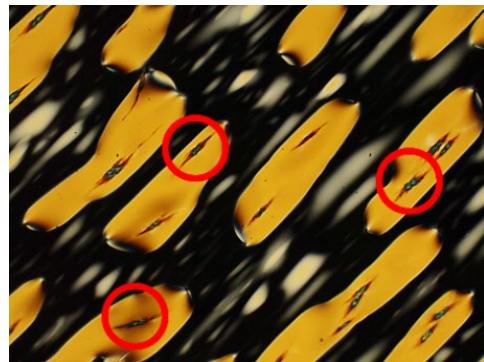


Abb. 4.40: DSCG fällt aus, wenn die Konzentration von Magnesiumchlorid 1 mM entspricht. Rot markierte Bereiche: DSCG-Kristalle.

Um die Grenzen der Löslichkeit zu testen, wurden verschiedene Gemische mit $MgCl_2$ -Konzentrationen unter 1 mM hergestellt. Eine Ausfällung wurde bei Konzentrationen von 0,725 mM und höher beobachtet. Die höchste Konzentration, bei der eine homogene flüssigkristalline Mischung erreicht wurde, betrug 0,599 mM. Abb. 4.41 zeigt den Einfluss des $MgCl_2$ auf das DSCG-Phasendiagramm mit den Konzentrationen von weniger als 0,6 mM. Bei diesen niedrigen Konzentrationen verschiebt die Zugabe von $MgCl_2$ die Phasengrenze um einige Grad Celsius zu höheren Temperaturen.

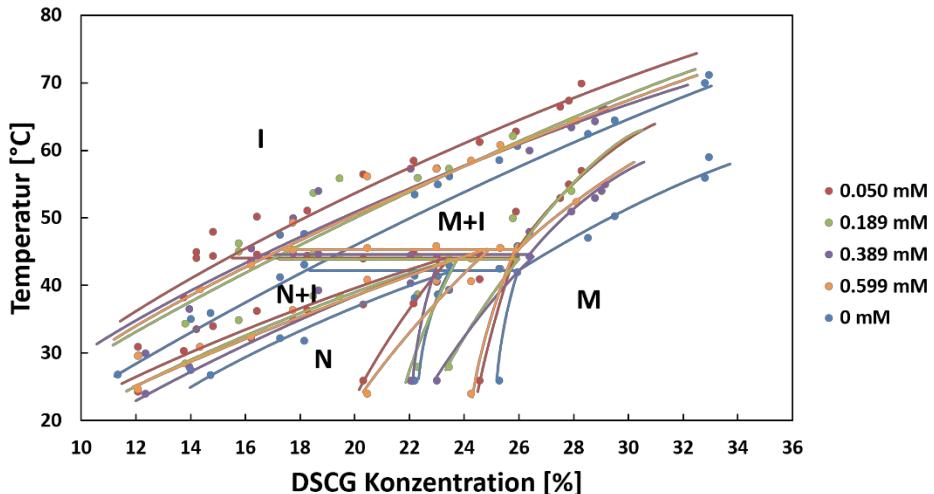


Abb. 4.41: Übergangstemperatur gegen die DSCG-Konzentration in einer TAE-Pufferlösung für verschiedene Konzentrationen von Magnesiumchlorid. Blaue Punkte: DSCG in TAE-Puffer, kein MgCl_2 . Dunkelrote Punkte: 0,050 mM MgCl_2 . Grüne Punkte: 0,189 mM MgCl_2 . Lila Punkte: 0,389 mM MgCl_2 . Orange Punkte: 0,599 mM MgCl_2 .

4.3.5 Zusammenfassung

Die Aggregation von DSCG-Molekülen führt zum Auftreten verschiedener Phasenzustände, welche durch die Temperatur und die Konzentration gemeinsam gesteuert wurden. Die charakteristische Absorptionswellenlänge eines einzelnen DSCG-Moleküls liegt bei ca. 296 nm, während der maximale Absorptionspeak des DSCG-Aggregats je nach Länge zwischen 355 und 390 nm erscheint. Mit der selbst hergestellten Testzelle wurde der Dichroismus einer DSCG-Lösung in der N-Phase gemessen und daraus der Ordnungsgrad mit dem Wert von 0,44 ermittelt.

Die Untersuchungen des Einflusses vom pH-Wert und der Salzkonzentration auf das DSCG-Phasendiagramm veranschaulichen, dass die Bildung einer homogenen flüssigkristallinen Mesophase in wässriger DSCG-Lösung sowohl durch hohe Konzentrationen an Wasserstoffkationen ($c > 10^{-5} \text{ M}$) als auch durch hohe Konzentrationen an Magnesiumkationen ($c > 0,6 \text{ mM}$) behindert wird. Ein Vergleich von DSCG-Mischungen in verschiedenen Pufferlösungen weist darauf hin, dass DSCG in saurer Lösung ausfällt.

Dies kann durch die Bildung von nichtionischer Cromoglicinsäure erklärt werden, welche in Wasser schlechter löslich ist als die Säurerestanionen und ihre kolumnaren Aggregate. Im Gegensatz dazu verändert die Anwendung von alkalischen Pufferlösungen die Stabilität von Mesophasen oder die Übergangstemperatur nicht wesentlich, mit Ausnahme einer Verschiebung der DSCG-Konzentration, bei der die M-Phase zu erscheinen beginnt. In einer neutralen Lösung erscheint die Anordnung der kolumnaren Aggregate von DSCG-Molekülen in der zweidimensionalen Ordnung in der M-Phase bei einer Konzentration, die niedriger ist als in saurer oder alkalischer Lösung. Die Zugabe von Magnesiumchlorid in eine DSCG-Mischung hat einen großen Effekt auf die Löslichkeit von DSCG. Bei niedriger Konzentration ($0,05 \text{ mM} \leq c_{MgCl_2} \leq 0,6 \text{ mM}$) können die Phasenübergangstemperaturen im Vergleich zur DSCG-Mischung ohne Salzzusatz leicht ansteigen. DSCG fällt jedoch bei Konzentration größer als $0,599 \text{ mM}$ bis $0,725 \text{ mM}$ aus, sodass keine homogene flüssigkristalline Mischung bei millimolaren Mg^{2+} -Konzentration erhalten werden kann. Dieses Verhalten unterscheidet sich stark von dem Einfluss der monovalenten Kationen wie z. B. alkalischer Metallionen [122, 123]. Es wurde keine Ausfällung bei einer Na^+ -Konzentration von 1 M oder höher, dafür jedoch bei einer Mg^{2+} -Konzentration unter 1 mM beobachtet.

Während die Menge an Magnesiumchlorid, die eine niedrige kritische Konzentration überschreitet, die Bildung einer homogenen flüssigkristallinen Phase verhindert, wird bei einer Menge von Magnesiumchlorid unterhalb der kritischen Konzentration ein Anstieg der Übergangstemperatur von $N+I \rightarrow I$ mit steigender $MgCl_2$ Konzentration beobachtet. Dieser Befund zeigt, dass die nematische Phase in Bezug auf die isotrope Phase stabilisiert ist. Eine ähnliche Konkurrenz zwischen stabilisierenden und destabilisierenden Effekten wurde jedoch auch in anderen Systemen und mit unterschiedlichen Zusammensetzungen beobachtet. Beispielsweise wurde eine stabilisierende Wirkung der Salzzugabe für Alkali- und Ammoniumsalze in Lösungen von DSCG [123], Indanthron Derivat Blue 250 [129] und SSY [44] gefunden. Ein Vergleich verschiedener Salze, die der DSCG-Lösung zugesetzt wurden, hat gezeigt, dass die Verschiebung der Übergangstemperaturen entweder positiv oder negativ sein kann und durch die Art der Kationen und das Verhältnis zwischen der Kationenkonzentration und der DSCG-Konzentration bestimmt wird, während die Anionen nur eine kleine Rolle spielen [123]. Kleinwinkel-Neutronenstreuung und Kryo-Transmissionselektronenmikroskopie zeigten nicht nur eine Verbesserung der Bildung kolumnarer Aggregate, sondern auch die Bildung von Aggregatbündeln bei Zugabe von

Alkalosalzen [123]. Ähnlich wie bei den hier berichteten Ergebnissen, konnte von anderen Autoren ein Anstieg der Übergangstemperaturen bei moderaten Konzentrationen (in diesem Fall von 10^{-3} auf 10^{-2} M), eine Verbreiterung des zweiphasigen Temperaturbereichs und ein Verschwinden der nematischen Phasen bei höheren Konzentrationen (von 10^{-2} auf 10^{-1} M) bei Zugabe von LiI, Na_2SO_4 oder $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in Lösungen von Blue 250 [129] beobachtet werden. Dieses Verhalten könnte auf eine Zunahme der Aggregatlänge und der Polydispersität der Aggregate zurückgeführt werden. Während die Aggregatlänge die Bildung der nematischen Phase fördert, kann die Zunahme der Polydispersität zu einer Verbreiterung der zweiphasigen Region führen [130, 131]. Die untersuchten Lösungen von Sunset Yellow (SSY) zeigen einige Ähnlichkeiten, aber auch einen bemerkenswerten Unterschied im Vergleich zu den DSCG-Lösungen.

Es wurde festgestellt, dass eine Verringerung des pH-Werts durch Zugabe von HCl zu einer SSY-Lösung zu einer Verringerung der Aggregatlänge und einer Destabilisierung der Mesphasen führt [132]. Ein Anstieg der Übergangstemperaturen bei Zugabe monovalenter Salze wurde auf eine zunehmende Aggregatdichte (verringerte elektrostatische Abstoßung der Aggregate) [133] und kollektive Bewegungen der Moleküle in der isotropen Phase zurückgeführt [134]. Allerdings können nicht nur NaCl , sondern auch MgCl_2 und MgSO_4 die Übergangstemperatur $\text{N+I} \rightarrow \text{I}$ in einer SSY-Lösung bei Konzentrationen über 500 mM bzw. 1 M erhöhen [44]. Dieser stabilisierende Effekt auf die nematische Phase von Mg^{2+} -Ionen ist dabei größer als der von Na^+ -Ionen [44].

In Bezug auf die vorgeschlagene Verwendung der durch DSCG gebildeten LCLCs als anisotropes Lösungsmittel für anisometrische DNA-Origami-Nanopartikel [118] kann folgendes geschlossen werden. Das DSCG-Phasendiagramm bleibt im Wesentlichen unverändert, wenn anstelle von deionisiertem Wasser eine alkalische Pufferlösung verwendet wird. Daher besteht kein Hindernis für die Anwendung des leicht alkalischen TAE- oder TE-Puffers (pH 8,0), der üblicherweise in der DNA-Origami-Technik verwendet wird. Die Konzentrationen von Magnesiumchlorid (c_{MgCl_2}) von 1×10^{-2} bis 2×10^{-2} M), die typischerweise zur Stabilisierung gefalteter DNA-Nanopartikel verwendet werden, überschreiten die kritische Konzentration, bei der DSCG ausfällt (c_{MgCl_2} von ca. 0,6 bis 0,7 mM) um mehr als eine Größenordnung. Daher muss Magnesiumchlorid durch ein anderes Salz (z. B. Natriumchlorid) ersetzt werden.

4.4 Lichtstreuung von DNA-Origami in einer isotropen Lösung

In einer Studie über die Verbesserung der Stabilität von DNA-Origami-Strukturen wurden die DNA-Origami in eine schützende Silica-Hülle eingekapselt [135]. Bei hochkonzentrierten DNA-Origami-Proben wickelt die Silica-Hülle gelegentlich nicht nur ein einzelnes DNA-Origami ein, sondern viele Origami werden zusammen von Silica umhüllt. Das lässt den Schluss zu, dass bei hoher Konzentration eine molekulare Aggregation von DNA-Origami-Nanopartikeln auftreten kann. Um die Dispergierbarkeit der DNA-Origami-Nanopartikel in TAE-Puffer-Lösung mit 11 mM MgCl₂ zu überprüfen, wurden Lichtstreuungsexperimente durchgeführt.

Historisch gesehen wurde die Lichtstreuung durch die Pionierarbeiten von Rayleigh [136], Mie [137], Smoluchowsk [138], Einstein [139], Debye [140], und Zimm [141] inspiriert. Es wird zwischen statischer Lichtstreuung und dynamischer Lichtstreuung unterschieden. Statische Lichtstreuungsmessungen (SLS) sind nützlich, um die Masse von Makromolekülen zu bestimmen und deren molekulare Aggregation zu ermitteln. Dynamische Lichtstreuungsmessungen (DLS) eignen sich zur Qualitätskontrolle und zur Beurteilung der Probenhomogenität, zur Bestimmung der Partikelgröße und zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen.

SLS und DLS sind schnell, nicht invasiv und erfordern nur geringe Mengen an Probenlösung. SLS nutzt die Beziehung zwischen der Intensität des gestreuten Lichts und der Konzentration des Moleküls, um die gewichtsmittlere Molmasse zu bestimmen [141, 142]. DLS zeichnet die Schwankungen des von den Molekülen gestreuten Lichts als Folge der Brown'schen Bewegung auf und leitet ihre Größe ab [143-145]. DLS ist ideal für die Suche nach langsam diffundierenden Partikeln oder Aggregaten und gibt innerhalb von Sekunden die Größenverteilung in einem Mikroliter Lösung an [146].

4.4.1 Ergebnisse der statischen Lichtstreuung für 18HB- und 24HB-Lösungen

Das einfallende Licht wird in alle Raumrichtungen gestreut (Abb. 4.42). Die Intensität des gestreuten Lichts hängt von der Polarisierbarkeit ab, welche wiederum vom Molekulargewicht abhängt. Diese Eigenschaft macht es zu einem wertvollen Werkzeug zur Messung des Molekulargewichts. Neben der Molekulargewichtabhängigkeit besitzt die Lichtstreuung auch eine direkte Abhängigkeit von der Partikelgröße. Basierend auf dieser Größenabhängigkeit kann der Trägheitsradius des Partikels gemessen werden.

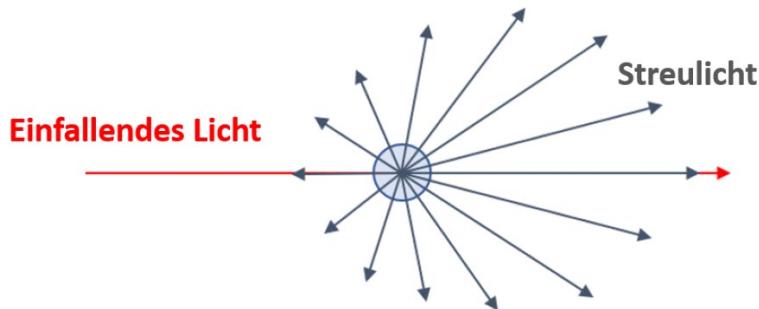


Abb. 4.42: Lichtstreuung bei verdünnten Lösungen mit einer Partikelgröße $d > \lambda/20$.

Für größere Partikel ist die Streuintensität abhängig vom Streuwinkel. Der sogenannte Streuvektor \vec{q} , der experimentell durch den Streuwinkel θ und die Wellenlänge des Laserlichts λ bestimmt wird. Abb. 4.43 zeigt, wie der Wert von \vec{q} aus einer Streugeometrie abgeleitet wird.

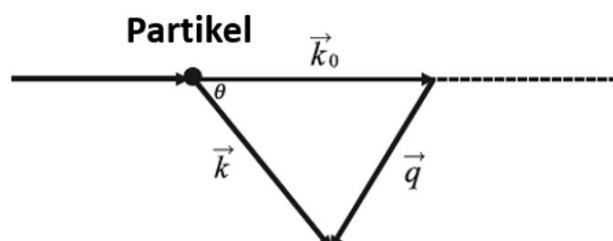


Abb. 4.43: Skizze der Definition des Streuvektors $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$.

\vec{k}_0 und \vec{k} sind die Wellenvektoren des einfallenden und des gestreuten Lichtstrahls, θ ist der Streuwinkel. Der Streuvektor \vec{q} ist die Differenz der beiden Wellenvektoren, d. h. $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$. Für einen elastischen Streuprozess ist $|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$, und daher ist $|\vec{q}| = q = \frac{4\pi n_0 \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$ mit dem Brechungsindex des Lösungsmittels (Wasser) $n_0 = 1,332$ bei $T = 25^\circ\text{C}$

Die Zimm-Gleichung [141] der SLS von Molekülen (Durchmesser $d > \lambda/20$) in Lösung lautet:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M \cdot P(q)} + 2A_2 \cdot c \quad (4.2)$$

R_θ gibt das Rayleigh-Verhältnis der summierten Streuintensität zur einfallenden Lichtintensität an, ΔR_θ die Nettostreuintensität der gelösten Moleküle ($\Delta R_\theta = R_{\theta, \text{Lösung}} - R_{\theta, \text{Lsg. Mittel}}$), M die Masse der Partikel, c die Konzentration und A_2 ist der zweite Virialkoeffizient, der die Wechselwirkungen zwischen Partikeln charakterisiert. K ist eine optische Konstante und definiert als $K = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \cdot (n_0 \cdot \frac{\partial n}{\partial c})^2$, wobei λ_0 die Wellenlänge im Vakuum, N_A die Avogadro-Konstante und $\frac{\partial n}{\partial c}$ das Brechungsindexinkrement mit einem Wert von 0,17 ml/g für DNA sind [148]. Der Formfaktor $P(q)$ [147] hängt mit der Partikelgröße zusammen und kann durch eine Reihenentwicklung zu $P(q) = 1 - \frac{R_g^2}{3} \cdot q^2$ angenähert werden. Die Größe R_g^2 ist der quadratische Trägheitsradius der Streuelemente. Dies ist der gemittelte quadratische Abstand aller N Streusegmente eines Moleküls von dessen Massenmittelpunkt und kann durch $R_g^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N r_i^2$ ausgedrückt werden. Durch Einfügen von $P(q)$ in Gleichung 4.2 und unter Annahme der Näherung $\frac{1}{1-x} \approx 1 + x$ wurde die wichtige Darstellung der Zimm-Gleichung abgeleitet:

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M} + \frac{R_g^2}{3M} \cdot q^2 + 2A_2 \cdot c \quad (4.3)$$

Aus den Lichtstreuungsexperimenten können die gewichtsmittlere Molmasse M_w und der z-gemittelte quadratische Trägheitsradius $\langle R_g^2 \rangle_z$ erhalten werden. Mit der zuvor getroffenen Annahme ergibt sich die Zimm-Gleichung für polydisperse Systeme, und es wird vorausgesagt,

dass in einem Zimm-Diagramm $\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta}$ in q^2 linear ist.

$$\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{\langle R_g^2 \rangle_z}{3M_w} \cdot q^2 + 2A_2 \cdot c \quad (4.4)$$

Die Reihe von Lichtstreuungsexperimenten besteht aus der Messung unterschiedlicher Konzentrationen bei verschiedenen Streuwinkeln. Abb. 4.44 zeigt das Zimm-Diagramm von 24HB-Proben mit 3 verschiedenen Konzentrationen. Für Proben mit hohen Konzentrationen (97 nM und 65 nM) entsprechen die gemessenen Punkte nicht genau einer linearen Beziehung. Dies ist wahrscheinlich auf die schlechte Verteilung der Partikel in hochkonzentrierten Proben zurückzuführen. Mit anderen Worten könnte es sein, dass die Partikel in der Lösung nicht mehr monodispers sind, weil auch Aggregate vorliegen.

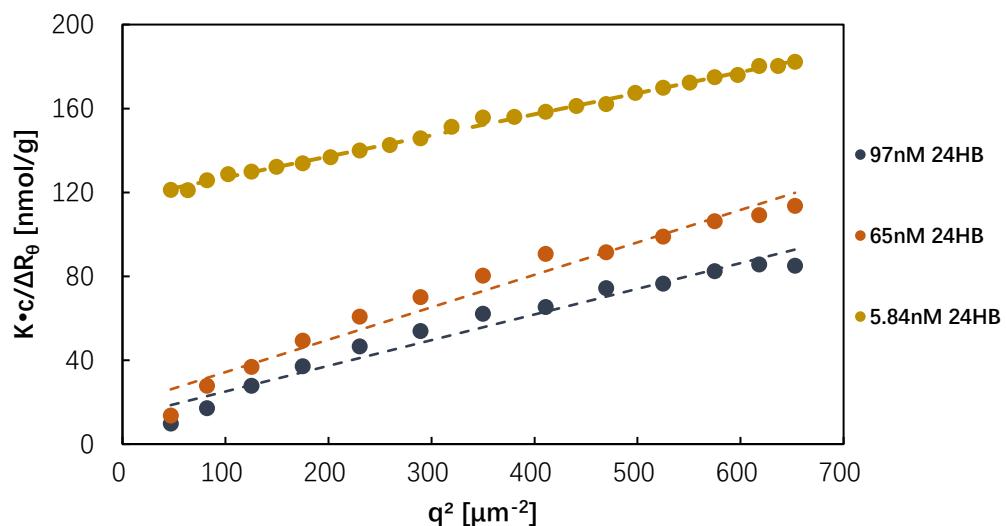


Abb. 4.44: Zimm-Diagramm der SLS-Daten für 24HB-Origami-Nanostäbchen mit verschiedenen Konzentrationen im TAE-Puffer mit einer MgCl_2 -Konzentration von 11 mM bei 25 °C.

Der Achsenabschnitt im Zimm-Diagramm kann verwendet werden, um die gewichtsmittlere Molmasse M_w von dispergierten Partikeln in der Lösung bei verschiedenen Konzentrationen zu berechnen. Dies ist auch ein wichtiger Beweis dafür, ob die Partikel monodispers sind. Tab. 4.3 zeigt die durch SLS berechnete gewichtsmittlere Molmasse und den Trägheitsradius

von 24HB-Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die theoretische Molmasse der durch den Gerüststrang P8064 gefalteten 24HB-Origami-Struktur beträgt $4,89 \cdot 10^6$ g/mol. Die berechneten Molmassen der Proben mit Konzentrationen von 97 nM und 65 nM sind zwei bzw. eine Größenordnung größer als die theoretischen Werte. 24HB sind steife zylindrische Partikel mit einer theoretischen Länge von 114,24 nm, und einem theoretischen Durchmesser von 16,76 nm. Der Trägheitsradius für ein zylindrisches Stäbchen mit der Länge L und dem Radius R (bzw. $\frac{D}{2}$) ist gegeben durch $R_g = \sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}}$. Das heißt, der theoretische Trägheitsradius beträgt $R_{g,24HB} = 33,51$ nm. Die durch SLS erhaltenen Werte des Trägheitsradius R_g der beiden hochkonzentrierten 24HB-Proben sind viel größer als der theoretische Wert. Basierend auf den beiden Werten (M_w und R_g) kann festgestellt werden, dass 24HB-Partikel in der Lösung mit hoher Konzentration stark agglomerieren, was zu einer großen Abweichung zwischen der berechneten Werte und dem theoretischen Wert führt. In diesem Fall wird das Signal von aus mehreren Partikeln gebildeten Aggregaten detektiert. Die Agglomeration der Partikel wird mit zunehmender Konzentration schwerwiegender, so dass die Abweichung immer größer wird.

Der zweite Virialkoeffizient A_2 in der Zimm-Gleichung kann die Wechselwirkung zwischen den Partikeln beschreiben. Dabei erlaubt er eine Aussage über die Qualität eines Lösungsmittels. Positive Werte für A_2 ergeben sich bei abstoßender Wechselwirkung, d. h. es kann Lösungsmittel in das Molekül eindringen und demzufolge liegt ein gutes Lösungsmittel vor. Ist A_2 negativ, herrschen anziehenden Wechselwirkungen bzw. es handelt sich um ein schlechtes Lösungsmittel. Dies steht im Einklang mit der Vermutung über die Partikelaggregation, d. h. die Agglomeration der Origami-Partikel in hohen Konzentrationen verursacht einen negativen Virialkoeffizient.

Tab. 4.3: Die durch SLS berechneten Molekulargewichte M_w und Trägheitsradien R_g von 24HB mit unterschiedlichen Konzentrationen.

Konzentration [nM]	M_w [g/mol]	R_g [nm]
97	$1,81 \cdot 10^8$	239
65	$7,66 \cdot 10^7$	190
5,84	$8,50 \cdot 10^6$	50

Des Weiteren wurde die Dispergierbarkeit von DNA-Origami-Nanostäben in verdünnten Lösungen untersucht. Mit einer Konzentration kleiner als 5,84 nM ergibt die Auftragung von $\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta}$ gegen q^2 nahezu eine Gerade bei jeder gemessenen 24HB (aus dem Gerüststrang P7560) -Konzentration. Bei 18HB (aus dem Gerüststrang P7560) hingegen weichen einige Messpunkte von der linearen Beziehung ab (Abb. 4.45). Da diese Abweichungen nicht schwerwiegend sind, wurden ebenfalls auch eine Gerade für 18HB verwendet, um die Beziehung zwischen $\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta}$ und q^2 zu beschreiben. Daraus wurde der Zusammenhang zwischen den Messpunkten mittels einer linearen Regression verbessert, die auch für SLS im Zimm-Regime erwartet wird. Abb. 4.45 zeigt das Zimm-Diagramm für 18HB und 24HB bei jeweils vier verschiedenen Konzentrationen.

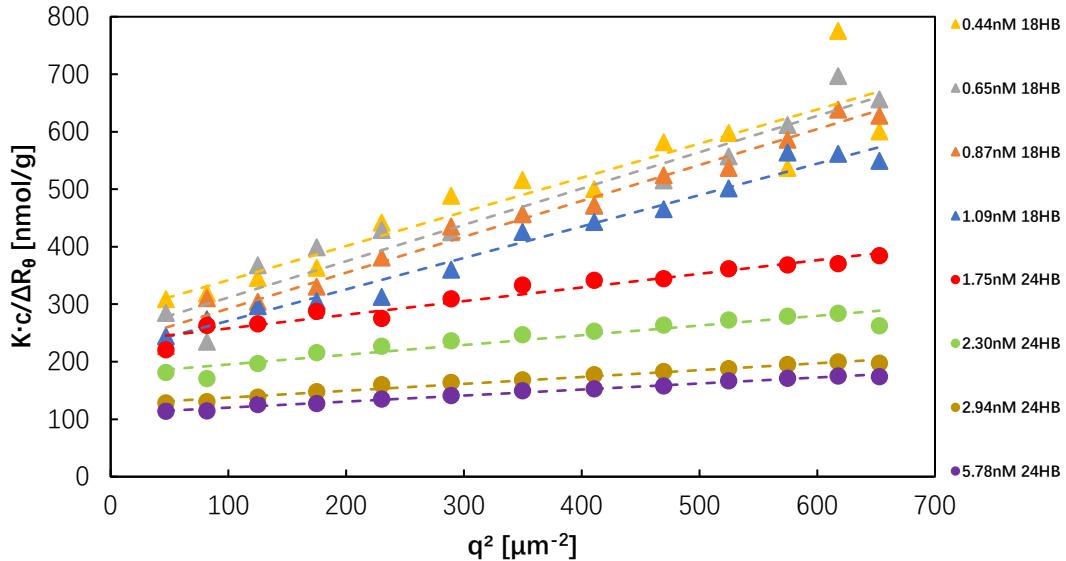


Abb. 4.45: Zimm-Diagramm der SLS-Daten für 18HB- und 24HB-Origami-Nanostäbchen im TAE-Puffer mit einer MgCl_2 -Konzentration von 11 mM bei 25 °C.

Der Achsenabschnitt $\frac{1}{M_w} + 2A_2 \cdot c$ ergibt das Molekulargewicht, wenn die Wechselwirkung zwischen die Partikel vernachlässigt werden, und die Steigung $\frac{\langle R_g^2 \rangle_Z}{3M_w}$ enthält den Trägheitsradius. Es muss erwähnt werden, dass die erhaltenen Werte für M_w und R_g als „scheinbar“ angesehen werden müssen, da die Messung noch konzentrationsabhängig ist. Die untersuchten Konzentrationen waren extrem niedrig und der Effekt von Interpartikelwechselwirkungen konnte vernachlässigt werden. Das bedeutet, dass in der Zimm-Gleichung 4.4 der Teil $2A_2 \cdot c$ nicht in den Achsenabschnitt einbezogen werden kann. Um das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w und den durchschnittlichen Trägheitsradius R_g zu erhalten, wurden zwei Extrapolationen in der Zimm-Auswertung durchgeführt.

Aus den Messdaten wird $\frac{K \cdot c}{\Delta R_\theta}$ als Funktion von q^2 dargestellt. Dabei ist ein Korrekturverfahren mit einer Extrapolationstechnik verknüpft, welche die Lichtstreuungsintensität auf den Streuwinkel Null extrapoliert. Basierend auf dieser Methode wurden zunächst die zugehörigen Werte $\frac{1}{M_{w,app}}$ und $R_{g,app}$ für jede Konzentration berechnet, da sich die gemessene Lösung nicht in einem idealen Zustand befindet. Eine Analyse von dem erhaltenen scheinbaren

Achsenabschnitt $\frac{1}{M_{w,app}}$ und der scheinbaren Steigung $R_{g,app}$ erfordert eine weitere Extrapolation auf eine Konzentration von Null. Der y-Achsenabschnitt in den Abb. 4.46 und Abb. 4.47 gibt das gewichtsmittlere Molekulargewicht M_w und den mittleren quadratischen Trägheitsradius R_g in Abhängigkeit von der Konzentration wieder.

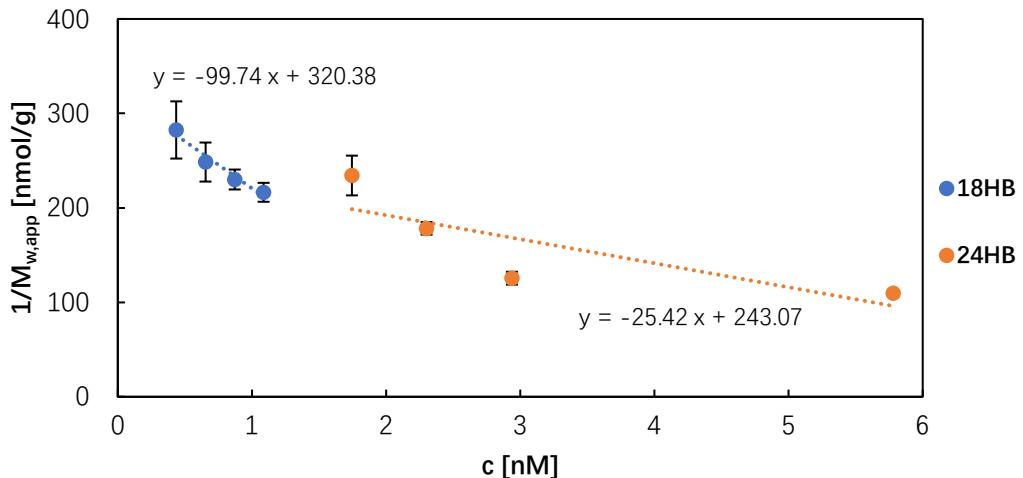


Abb. 4.46: Der Wert $\frac{1}{M_{w,app}}$ von 18HB und 24HB ändert sich mit der Konzentration c . Im Vergleich zu 24HB entspricht für 18HB eher einer linearen Beziehung.

Die Auftragung von $\frac{1}{M_{w,app}}$ gegen c für 18HB stimmt mehr mit einer linearen Regressionsbeziehung überein als für 24HB. Durch Extrapolation auf eine Konzentration von Null kann der Wert M_w ausgerechnet werden. Dies ergab das durch SLS ermittelte M_w mit einem Wert von $3,12 \cdot 10^6$ g/mol für 18HB und von $4,11 \cdot 10^6$ g/mol für 24HB. Diese Werte müssen mit theoretischen Daten verglichen werden, welche $M_{w,18HB} = 4,59 \cdot 10^6$ g/mol für 18HB mit 7560 Basenpaare und $M_{w,24HB} = 4,89 \cdot 10^6$ g/mol für 24HB mit 8064 Basenpaare entsprechen (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Die durch SLS berechneten gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 18HB und 24HB und ihre entsprechenden theoretischen Werte.

	18HB	24HB
$M_{w,exp.}$ [g/mol]	$3,12 \cdot 10^6$	$4,11 \cdot 10^6$
$M_{w,theo.}$ [g/mol]	$4,59 \cdot 10^6$	$4,89 \cdot 10^6$
Abweichung [%]	32%	16%

Obwohl die experimentellen Werte in der Größenordnung der theoretisch erwarteten Werte liegen, ist das durch SLS gemessene M_w von 18HB 32 % kleiner als der theoretische Wert, und von 24HB 16 % kleiner. Diese bestimmte M_w sind nur dann realistisch, wenn die Intensität linear mit der Konzentration variiert. Es gibt jedoch eine große Abweichung bei den gemessenen Daten. Ein anderer möglicher Grund dafür ist, dass die für die Auswertung verwendete Konzentration nicht korrekt ist bzw. die Konzentration nicht der tatsächlichen Konzentration in der gefilterten Lösung entspricht. In Bezug auf die Konzentration war die ursprüngliche Idee, dass nach Abschluss der SLS-Messung die Konzentration der letzten verdünnten Probe mit dem Absorptionsspektrometer bestätigt wird, um die anderen drei Konzentrationen vor der Verdünnung umzurechnen und diese Konzentration dann für die Datenauswertung zu verwenden. Die Konzentration der Lösung nach drei Verdünnungen kann jedoch nicht mehr mit Absorptionsspektrometer bestimmt werden, da sie sich in diesem Fall bereits unter der niedrigsten Nachweisgrenze befindet. Deshalb konnte die Konzentration nicht durch den charakteristischen Absorptionspeak der dsDNA abgeleitet werden, wodurch die Konzentrationen vor dem Filtern in dem obigen Zimm-Diagramm verwendet wurden. Erfahrungsgemäß tritt während des Filtrationsprozesses oft ein gewisser Materialverlust auf. Viele Partikel wurden auf der inneren Oberfläche der Poren in der Membran adsorbiert, bis die innere Oberfläche bedeckt ist. Wenn ein Filter mit einer geeigneten Porengröße ausgewählt wird, verursacht dies keinen großen Konzentrationsverlust. In einen Folgeexperiment könnte versucht werden, die dritten und vierten Tropfen der gefilterten Lösung zu nehmen, um die Konzentration nach der Filtration im Absorptionsspektrometer erneut zu bestimmen, da ein Teil der Partikel im ersten und zweiten entnommenen Tropfen sehr wahrscheinlich noch in den

Poren adsorbiert ist, so dass die daraus gemessene Konzentration niedriger als die Konzentration der endgültig gefilterten Lösung ist.

Der Messpunkt mit der niedrigsten Konzentration weist eine relative große Abweichung auf.

Wenn die Lösung nicht genug Streuzentren enthalten (z. B. stark verdünnte Lösung), welche das Streusignal erhöhen. Dies erzeugt einen experimentellen Fehler, der Einfluss auf die Konzentration oder auf die Intensität hat, was zu Fehlern bei M_w führen kann.

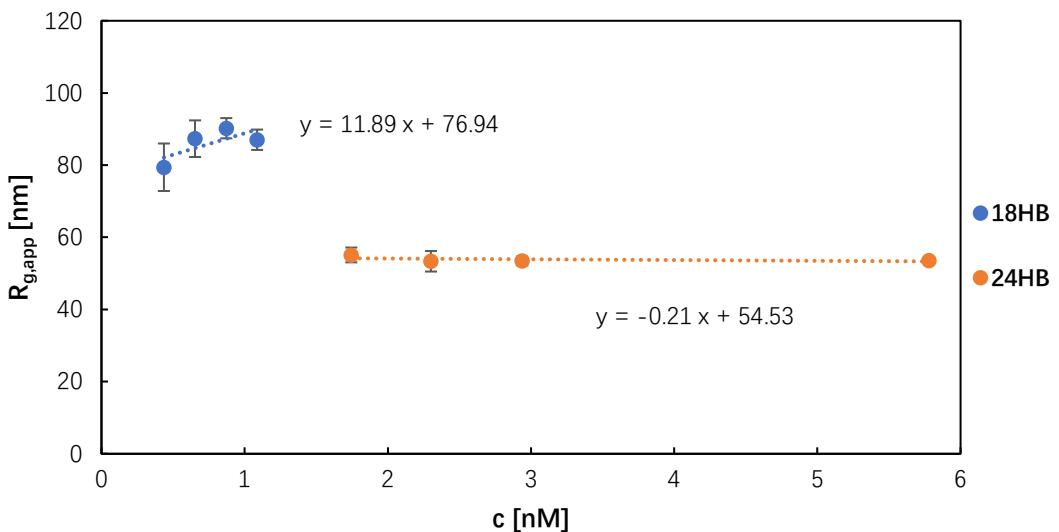


Abb. 4.47: Der Wert $R_{g,app}$ von 18HB und 24HB ändert sich mit der Konzentration c . Der experimentelle Trägheitsradius kann direkt aus dem y-Achsenabschnitt abgeleitet werden.

18HB und 24HB sind steife zylindrische Partikel mit jeweils einer theoretischen Länge L von 142,80 nm und 107,10 nm, und einem theoretischen Durchmesser D von 13,60 nm und 16,76 nm. Der Trägheitsradius für ein zylindrisches Stäbchen mit der Länge L und dem Radius R (bzw. $\frac{D}{2}$) ist gegeben durch $R_g = \sqrt{\frac{R^2}{2} + \frac{L^2}{12}}$. Das heißt, der theoretische Trägheitsradius beträgt jeweils $R_{g,18HB} = 41,50$ nm und $R_{g,24HB} = 31,48$ nm. Der durch SLS erhaltene Trägheitsradius R_g von 18HB ist 76,94 nm und der von 24HB ist 54,53 nm (Abb. 4.47, Tab. 4.5). Es zeigt sich, die experimentellen Werte beider Proben fast doppelt so hoch wie die theoretischen Werte sind.

Eine Kombination des durch SLS untersuchten Trägheitsradius und des durch DLS gewonnenen

hydrodynamischen Radius liefert einen struktursensitiven Parameter ρ . Er ist definiert als $\rho = R_g/R_h$. Der Quotient ρ ist eine experimentelle Größe und liefert einen wichtigen Hinweis auf die Streupartikeltopologie. Über den Wert von ρ können einige Vorhersagen bezüglich der Partikelform getroffen werden. Für eine dünne stäbchenförmige Struktur hat dieses strukturempfindliche Verhältnis einen typischen Wert von 2 [149, 150]. Mit abnehmender Steifigkeit der Struktur sinkt der Wert ab. Ein extremes Beispiel für diesen Fall ist ein sphärisches Polymer-Knäuel mit einem Wert von $\rho \approx 1,2$ bis 1,6 [151, 152].

Für stäbchenförmige 18HB- und 24HB-Origami sollte unter idealen Bedingungen der entsprechende Wert $\rho = 2$ sein. Durch Kombinieren der aus der Zimm-Gleichung berechneten Größe von $R_{g,exp}$ bzw. der theoretischen Größe von $R_{g,theo}$ kann der erwartete Wert von $R_{h,exp,erwartet} = R_{g,exp}/2$ bzw. $R_{h,theo,erwartet} = R_{g,theo}/2$ für 18HB und 24HB berechnet werden (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Der durch SLS berechnete Trägheitsradius von 18HB und 24HB, die entsprechenden theoretischen Werte und der erwartete hydrodynamische Radius für die stäbchenförmige Struktur.

	18HB	24HB
$R_{g,exp}$ [nm]	76,94	54,53
$R_{g,theo}$ [nm]	41,50	31,48
$R_{h,exp,erwartet}$ [nm]	38,47	27,27
$R_{h,theo,erwartet}$ [nm]	20,75	15,74

Es wird die angenäherte Formel $L_{Stab} = \sqrt{12 \cdot R_g^2}$, die Länge von der stäbchenförmigen Struktur aus dem Trägheitsradius geschlossen werden kann, verwendet. Dazu kann geschätzt werden, dass die Länge von 18HB $L_{18HB} = 266,53$ nm und von 24HB $L_{24HB} = 188,90$ nm beträgt. Für beide Proben zeigt das Experiment ungefähr 1,8-mal höhere Werte für L als der theoretische Wert.

Eine Vermutung war, dass während des Filtrationsprozesses einige Klammerstränge vom Gerüststrang durch Basenpaarung gefalteten Origami-Struktur aufgrund einer bestimmten

Wechselwirkung abgefallen sind. Die ursprünglich kompakte Struktur begann sich zu lockern und die Strukturlänge wurde länger. Diese Änderungen können eine Abnahme des gewichtsmittleren Molekulargewichts M_w und eine Zunahme der Länge verursachen. Um die DNA-Origami-Struktur derselben Probe vor und nach der Filtration zu überprüfen, wurden 18HB als Beispiel mittels AFM untersucht.

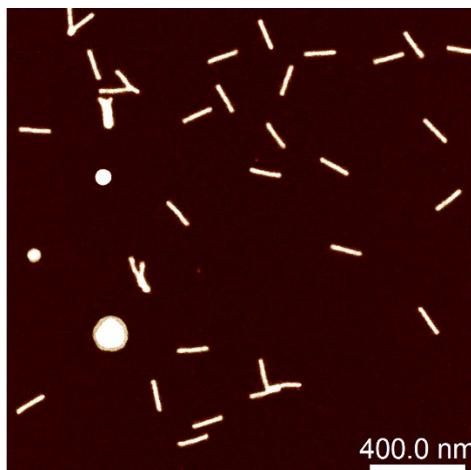


Abb. 4.48: AFM-Aufnahme der 18HB-Struktur nach dem Filtern. Die Länge beträgt ungefähr 136,98 nm und der Durchmesser beträgt ungefähr 6,17 nm, was sich nicht von der Größe vor der Filtration ($L = 139,78$ nm und $D = 4,46$ nm) unterscheidet.

Wie aus der AFM-Aufnahme (Abb. 4.48) ersichtlich ist, änderte sich die Größe der 18HB-Origami-Nanostäbchen nach der Filtration nicht signifikant, was bedeutet, dass der Filtrationsprozess die Origami Struktur nicht beschädigte. Diese Spekulation wurde somit entkräftet.

4.4.2 Ergebnisse der dynamischen Lichtstreuung für 18HB- und 24HB-Lösungen

Da sich aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung die Orientierung und der Abstand der Teilchen mit der Zeit ändern, kommt es zu einer Fluktuation der Intensität des Streulichts. Je kleiner die Partikel in der Lösung sind, umso schneller ist diese Fluktuation. In der DLS werden

diese Fluktuationen im Streulicht als Funktion der Zeit bei einem festen Streuwinkel beobachtet. Aus zeitlichen Schwankungen der Streulichtintensität wird eine Intensitäts-Zeit-Korrelationsfunktion $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{T=0}^T I(t) \cdot I(t + \tau) dt$ gemessen, die die Bewegung der untersuchten Moleküle beschreibt und als Integral des Produkts der Intensitäten zum Zeitpunkt t und zum verzögerten Zeitpunkt $t + \tau$ ausgedrückt wird. Dabei ist τ die Verzögerungszeit zwischen den beiden Zeitpunkten. Diese Intensität-Zeit-Korrelationsfunktion kann als $g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$ normiert werden [153]. Die Klammern bedeuten die Mittelung der Eigenschaften über die Dauer des Experiments. Es ist nicht möglich, aus $g_2(\tau)$ zu wissen, wie sich jedes Teilchen in der Lösung bewegt. Die Bewegung von Partikeln relativ zueinander kann jedoch mittels der elektrischen Feld-Zeit-Korrelationsfunktion $g_1(\tau)$ korreliert werden, welche die korrelierte Partikelbewegung darstellt und als $g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle^2}$ definiert werden kann.

Bei kurzen Verzögerungszeiten ist die Korrelation hoch. Die Partikel können sich weitgehend nicht aus ihrem jeweiligen Initialzustand bewegen. Daher bleiben die beiden Streusignale nach einem sehr kurzen Zeitintervall im Wesentlichen unverändert. Wenn die Zeitverzögerungen länger werden, nimmt die Korrelation ab. Nach einer ausreichend langen Zeit besteht keine Korrelation mehr zwischen der Streuintensität des Anfangs- und Endzustands. Dieser Zerfall hängt mit der Bewegung der Partikel und dem Diffusionskoeffizienten der Partikel zusammen. Die Funktionen $g_1(\tau)$ und $g_2(\tau)$ können durch die Siegert-Beziehung $g_2(\tau) = 1 + [g_1(\tau)]^2$ miteinander gekoppelt werden [154]. Für monodisperse Teilchen fällt $g_1(\tau) = e^{-\Gamma\tau}$ exponentiell ab und hängt von einer Zeitkonstante Γ für Moleküle ab. Die Zeitkonstante Γ steht in Zusammenhang mit dem Diffusionsverhalten von Molekülen, wie in der Gleichung $\Gamma = D \cdot q^2$ ausgedrückt wird. D ist der translatorische Diffusionskoeffizient der Teilchen. Er ist von der Teilchen-Konzentration c und von q abhängig. Daher wird er auch als scheinbarer Diffusionskoeffizient D_{app} bezeichnet, ähnlich dem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) bei der SLS. Der wahre durchschnittliche Diffusionskoeffizient D_0 wird durch Extrapolation des scheinbaren Diffusionskoeffizienten zum Streuvektor $q = 0$ bestimmt. Diese Extrapolation in Analogie zur Zimm-Gleichung lautet $D_{app} = D_0 \cdot (1 + k_D \cdot c + C \cdot R_g^2 \cdot q^2)$ [155, 156]. Die Konstante C hängt sowohl von der Polydispersität der Probe als auch

von der Partikeltopologie ab und k_D beschreibt die Konzentrationsabhängigkeit von Γ . Die Auftragung von D_{app} gegen q^2 kann zu einer linear ansteigenden Funktion führen, deren Schnittpunkt mit $q=0$ dem durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten D_0 entspricht (Abb. 4.49).

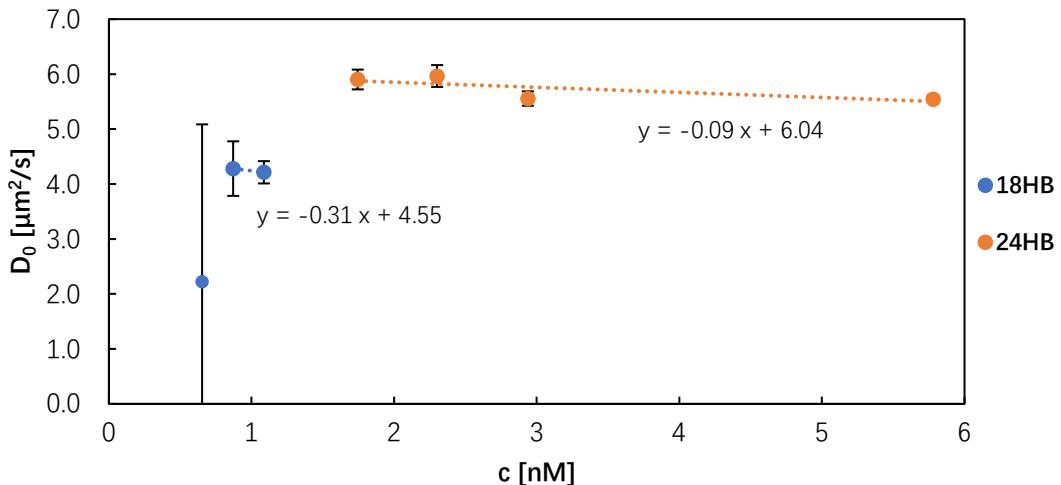


Abb. 4.49: Die Änderung des Translationsdiffusionskoeffizienten D_0 bei verschiedenen Konzentrationen. In der 18HB-Probe mit einer Konzentration von 0,65 nM liegt ein großer Messfehler vor. Bei der linearen Regressionsanalyse des Messpunkts wurde dieser Messpunkt nicht berücksichtigt.

Die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte D_0 von 24HB zeigen kaum eine Veränderung. Mit zunehmender Konzentration nimmt D_0 nur geringfügig ab. Um den konzentrationsunabhängigen Wert D_0 zu erhalten, wurde eine lineare Regression durchgeführt und die Konzentration auf unendliche Verdünnung extrapoliert. Die Intensität-Zeit-Korrelationsfunktion der Probe mit einer Konzentration kleiner als 0,65 nM kann während einer zeitabhängigen DLS nicht detektiert werden. Bei sehr stark verdünnten Lösungen kann der Detektor nur ein sehr schwaches Signal der Pufferlösung erfassen, wodurch bei der DLS Messung der 0,65 nM 18HB-Probe ein großer Messfehler aufgetreten ist. Dieser Fehler wird an D_0 weitergegeben. Daher wurde dieser Messpunkt bei der linearen Regressionsanalyse der 18HB-Proben verworfen.

Zudem ist D_0 bei der Bestimmung des wichtigen hydrodynamischen Radius (R_h) nützlich, der als Radius einer hypothetischen Kugel definiert wird, welche mit der gleichen Geschwindigkeit wie das untersuchte Teilchen diffundiert. R_h kann durch die Stokes-Einstein-Gleichung $R_h = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta} \cdot \frac{1}{D_0}$ aus D_0 erhalten werden [157]; k_B ist die Boltzmann Konstante, T ist die Temperatur und η ist die Viskosität der Lösung.

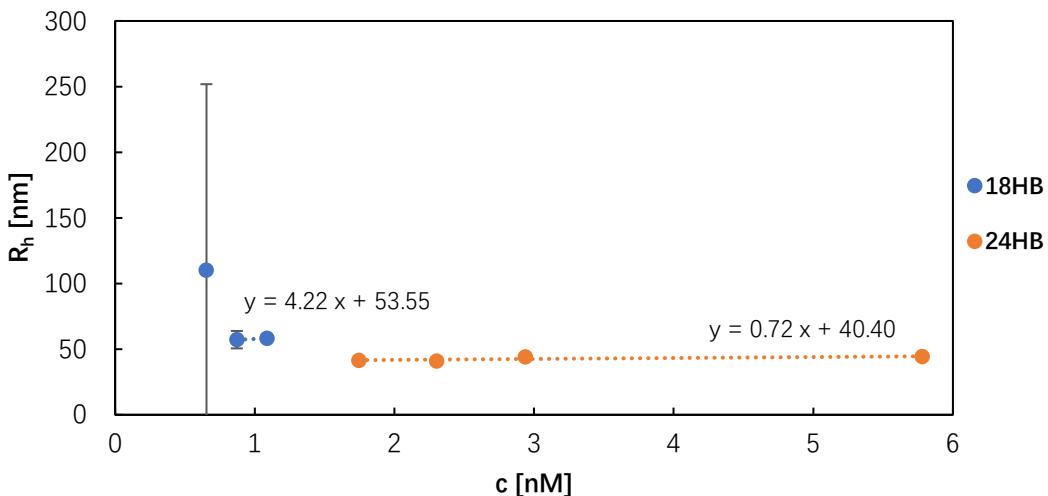


Abb. 4.50: Änderungen des hydrodynamischen Radius R_h von 18HB und 24HB in Abhängigkeit von den Konzentrationen. Da die Konzentration 0,65 nM von 18HB zu niedrig ist, weist das von der DLS erfasste Signal einen großen Fehler auf. In der linearen Regressionsanalyse wurde dieser Messpunkt nicht berücksichtigt.

Was durch DLS gemessen und berechnet wird, ist nicht die tatsächliche Größe der Nanopartikel, sondern der hydrodynamische Radius der Nanopartikel in der Lösung, welcher größer ist als die mit dem TEM oder AFM gemessenen Daten. Die DLS-Messung ergibt einen Translationsdiffusionskoeffizienten. Aus diesem kann der Radius R_h eines (eventuell hypothetischen) kugelförmigen Teilchens berechnet werden, das denselben Translationsdiffusionskoeffizienten besitzt. Für nicht-sphärische Nanopartikel ist der Zusammenhang zwischen diesem hydrodynamischen Radius R_h und den Abmessungen der Teilchen kompliziert und kann nur einen Größenbereich angeben oder einen Trend beschreiben.

Tab. 4.6: Die durch DLS berechneten hydrodynamischen Radien $R_{h,exp}$ von zylindrischen 18HB und 24HB und die erwarteten hydrodynamischen Radien $R_{h,exp,erwartet}$ für 18HB- und 24HB-Origami mit $R_{g,exp}$ von 76,94 nm bzw. 54,53 nm (Tab. 4.5).

	18HB	24HB
$R_{h,exp}$ [nm]	53,55	40,40
$R_{h,exp,erwartet}$ [nm]	38,47	27,27

Der experimentelle hydrodynamische Radius von 18HB ist etwa 1,4-mal größer als sein erwarteter Wert, während der experimentelle Wert von 24HB 1,5-mal größer ist (Tab. 4.6). Aus den tatsächlich gemessenen Daten und ihren Abweichungen ist der hydrodynamische Radius von 24HB zuverlässiger als der von 18HB. 18HB mit nur zwei zuverlässigen Messpunkten erzeugt einen größeren Fehler als 24HB mit 4 Messpunkten (Abb. 4.50).

4.4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen von 18HB und 24HB in wässriger Lösung vorgestellt. Es sollte erwartet werden, dass die Origami-Nanopartikel mit steifer stäbchenförmiger Form ein gut geeignetes Modellsystem für die statische und dynamische Lichtstreuungsmessung sind. Wichtig ist, dass alle Partikel in Größe und Form identisch sind, was zu einer genau definierten monodispersen Lichtstreuungsprobe führt, falls die Aggregation in Lösung vernachlässigt werden kann. Die SLS ist eine sehr geeignete Technik zur Bestimmung der Masse und Struktur von Filamentartigen-Partikeln in verdünnter Lösung mit Trägheitsradien R_g im Bereich von 10 – 200 nm und Molmassen M_w im Bereich von 5×10^3 – 1×10^8 g/mol [158]. Anhand der berechneten R_g und M_w kann ihre Dispersion oder Aggregation bestimmt werden. Mit der DLS kann die Verteilung der Relaxationszeiten in Lösung gemessen werden [159, 160], aus denen die Diffusionskoeffizienten bzw. hydrodynamische Radien extrahiert werden können.

Bei hochkonzentrierten 24HB-Proben ($c = 97$ nM und 65 nM) liegen die aus dem Zimm-Diagramm berechnete Molmasse und der Trägheitsradius nicht in der gleichen Größenordnung

wie der theoretische Wert, da sie viel größer sind. Dies zeigt, dass die Lösung Agglomerate von 24HB-Origami-Nanopartikeln enthält.

Das Zimm-Diagramm zeigt ein besseres Ergebnis für 18HB- und 24HB-Nanostäbchen bei niedrigen Konzentrationen. Wie erwartet, ergibt die Datenanpassung für 18HB eine kleinere Molmasse und einen größeren Trägheitsradius als für 24HB. Diese beiden Werte weichen jedoch leicht vom theoretischen Wert ab. Während die Molmasse offensichtlich kleiner als der theoretische Wert ist, ist der Trägheitsradius offensichtlich größer als der theoretische Wert. Eine Erklärung dafür ist, dass die in der Berechnung verwendete Konzentration zu hoch ist. Im Zimm-Diagramm sollten sich alle linearen Beziehungen um eine bestimmte Strecke nach unten bewegen, wodurch alle erhaltenen Ordinatenabschnitte kleiner als der in dem Zimm-Diagramm gezeigte Wert sind. Daher ist sein Kehrwert, d. h. die Molmasse, größer als der berechnete Wert. Unkorrekte Konzentrationen können leicht zu einem Fehler um den Faktor zwei und damit zu fehlerhaften Interpretationen des molekularen Gewichts (M_w) führen.

Es ist sehr kompliziert, den theoretischen hydrodynamischen Radius von DNA-Origami-Nanopartikeln genau abzuschätzen, aber die vorhandenen theoretischen Daten können verwendet werden, um einen theoretischen hydrodynamischen Radius abzuleiten. Für eine stäbchenförmige Struktur mit einem strukturempfindlichen Verhältnis ρ von 2 beträgt ihr theoretischer Trägheitsradius $R_{g,18HB(theo)} = 41,50$ nm und $R_{g,24HB(theo)} = 31,48$ nm. Daraus ergibt sich der entsprechende theoretische, hydrodynamische Radius von $R_{h,18HB(theo),erwartet} = 20,75$ nm und $R_{h,24HB(theo),erwartet} = 15,74$ nm. Beim Vergleich dieses Wertes mit den durch DLS berechneten hydrodynamischen Radien $R_{h,18HB(exp)} = 53,55$ nm und $R_{h,24HB(exp)} = 40,40$ nm, konnte festgestellt werden, dass die experimentellen Werte der beiden Proben etwa 2,57 - mal größer als die theoretische erwartete Werte sind.

Die Agglomeration der DNA-Origami-Nanopartikel bei hoher Konzentration ist für die Untersuchung des Einflusses von DNA-Origami-Nanopartikel mit wohl-definierter Form auf die Orientierung von DSCG ungünstig. Um die Wechselwirkung zwischen den DNA-Nanopartikeln und der DSCG-Aggregate genauer zu analysieren, wurden die DNA-Origami-Proben mit niedriger Konzentration ($c < \approx 10$ nM) zum Mischen mit der DSCG-Lösung verwendet.

4.5 Einbetten von DNA-Origami in einen lyotropen chromonischen Flüssigkristall

Es ist bekannt, dass der Ordnungsgrad von der Temperatur und vom Aspektverhältnis der Einheiten (Moleküle, Moleküllaggregate oder kolloidale Partikel), die den Flüssigkristall bilden, abhängt [39]. In einem Flüssigkristall-Nanokomposit mit niedriger Nanopartikeldichte können sich stäbchenförmige oder scheibenförmige Nanopartikel lokal parallel oder senkrecht zum Direktor $\mathbf{n}(r)$ ausrichten. Bei höheren Konzentrationen können auch benachbarte Partikel miteinander wechselwirken, was durch die komplexe Topologie des verzerrten Direktorfelds in ihrer Nähe vermittelt wird. Dieser Effekt kann zur Bildung von Ketten oder regelmäßigen Gittern der Partikel führen. Es muss betont werden, dass sich diese Dispersionen von Nanopartikeln in einem flüssigkristallinen Lösungsmittel von kolloidalen Flüssigkristallen unterscheiden, welche meistens aus anisometrischen Partikeln bestehen, die in einem isotropen Lösungsmittel dispergiert sind [167-169].

Das mesogene Verhalten von DNA wurde häufig in verschiedenen Arten von Systemen untersucht [20, 37, 162-165]. Wässrige DNA-Lösungen können einen LCLC bilden [37, 162-163], Gemische von DNA und geeigneten Tensiden können einen thermotropen Flüssigkristall bilden [165] und Nanopartikel mit genau definierter Form, welche unter Verwendung der DNA-Origami-Methode hergestellt werden, können kolloidale Flüssigkristalle bilden, wenn sie bei hohen Nanopartikelkonzentrationen in einem isotropen Lösungsmittel dispergiert werden [20, 167]. In der vorliegenden Arbeit wird eine vierte Art von System untersucht, nämlich eine stark verdünnte Dispersion von DNA-Nanopartikeln mit genau definierter Form in einem LCLC, welcher ein anisotropes Lösungsmittel darstellt. Hier wird der Einfluss stäbchenförmiger oder scheibenartiger Nanopartikel auf den Ordnungsgrad des LCLC im Bereich kleiner Konzentrationen untersucht, wo die Wechselwirkung der Nanopartikel vernachlässigt werden kann. Die DNA-Origami-Technik wurde verwendet, um Nanopartikel mit präziser Form zu synthetisieren. Flüssigkristall-Nanopartikel-Komposite (LC-NP-Komposite) haben auch das Potenzial für die Entwicklung komplexer Systeme, da die durch die DNA-Origami-Technik erhaltenen hochpräzisen maßgeschneiderten NPs durch LC-NP Wechselwirkung in größerem Maßstab geordnet werden

können. Dadurch wird die Lücke zwischen NP-Synthese und NP-Assemblierung geschlossen und es können schließlich die makroskopischen Materialeigenschaften gesteuert werden. Die gefaltete Form kann sehr vielfältig sein. Die Genauigkeit der NP-Struktur wird durch den Abstand benachbarter Nukleotide ($\approx 0,34$ nm), den Durchmesser der DNA-Doppelhelix (≈ 2 nm) und den Helixabstand ($\approx 10,5$ Nukleotideabstände) bestimmt. Dieses Maß an Kontrolle führt zu einer nahezu atomaren Herstellung [169, 170]. Die Funktionalisierung mit Chromophoren, halbleitenden, plasmonischen oder magnetischen Partikeln und photo- oder biosensitiven molekularen Einheiten, der Einbau von molekularen Federn oder einzelsträngigen DNA-Handles und andere Modifikationen haben nicht nur die Herstellung sehr präziser statischer und dynamischer Nanostrukturen für die mikroskopische Grundlagenforschung erleichtert, sondern auch Anwendungen in den Bereichen Photonik, Materialwissenschaften, Biologie und Medizin ermöglicht [67, 79, 97, 99-101, 115, 117, 119, 125, 161, 166].

Während sich frühere Studien zu DNA-Origami-Nanostrukturen hauptsächlich auf isotrope Lösungen oder zweidimensionale Anordnungen auf den Oberflächen konzentrierten, wurde hier versucht, die DNA-Origami-Nanopartikel in einer einheitlich orientierten chromonischen flüssigkristallinen DSCG-Lösung zu analysieren.

4.5.1 Herstellung der Nanokomposite-Testzellen

Um dies zu untersuchen, wurden Proben hergestellt, die aus einem flüssigkristallinen Lösungsmittel mit 10 % DSCG und darin gelösten DNA-Origami (ca. 10 nM) bestehen. DSCG (Sigma-Aldrich) wurde gründlich mit Milli-Q Wasser durch wiederholtes Erhitzen, Rühren und Exponieren im Ultraschallbad gemischt, bis eine homogene 20 %ige DSCG-Mischung erhalten wurde.

Da $MgCl_2$ bereits bei geringer Konzentration eine Ausfällung von DSCG verursachen kann (Kapitel 4.3.4), wurden gefaltete DNA-Nanopartikel durch Dialyse vom Faltungspuffer (1x TE, 10 – 18 mM $MgCl_2$) auf eine Mg^{2+} -freie Pufferlösung (1x TE, 0,5 M NaCl) übertragen, um die Ausfällung von DSCG zu vermeiden. Die Konzentration der synthetisierten DNA-Nanopartikel wurde auf 20 nM verdünnt, und erneut unter Verwendung eines Spektralphotometers (Nanodrop 2000c) bestätigt. Nach diesem Salzaustausch wurde die jeweilige DNA-Origami-Probe mit einer

wässrigen Lösung von 20 % DSCG in einem Mischungsverhältnis von 1:1 (nach Volumen) gemischt. Die Ausbeuten der synthetisierten 1LS und 2LS sind sehr gering, daher ist die Konzentration dieser beiden DNA-Nanopartikel in dem Gemisch signifikant niedriger als die der anderen. Um die Ausrichtung der DNA-Origami-Nanopartikel zu untersuchen, wurde das Nanokomposit mit einem dichroitischen interkalierenden Fluoreszenzfarbstoff, Acridinorange (AO), mit einer Konzentration von 50 μM dotiert (Tab. 4.7).

Tab. 4.7: Endkonzentration von DNA-Nanopartikeln, DSCG, Acridinorange (AO), NaCl und Puffer in dem Gemisch.

DNA-Nanopartikel	Endkonzentration von DNA [nM]	Endkonzentration von DSCG [%]	Endkonzentration von AO [μM]	Endkonzentration von NaCl [M]	Endkonzentration vom Puffer
1LS	1,81	10	50	0,25	1 ×
2LS	3,88	10	50	0,25	1 ×
24HB	8,90	10	50	0,25	1 ×
18HB	12,00	10	50	0,25	1 ×
14HB	9,63	10	50	0,25	1 ×
6HB	12,28	10	50	0,25	1 ×

Flüssigkristall-Testzellen wurden aus zwei Glassubstraten hergestellt (von der Firma E.H.C. Co., LTD., Tokio, Japan), die mit antiparallel geriebenem Polyimid beschichtet waren. Die EHC-Substrate wurden ohne Reinigung verwendet und direkt im O₂-Plasma (Harrick Plasma Cleaner/Sterilizer Modell PDC-32G, 10 min Anregungszeit) behandelt, um alle Rückstände vollständig zu entfernen. Zwei Substrate wurde unter Verwendung von zwei 23 μm dicken Mylar-A-Folien zu einer Zelle zusammengesetzt.

Vor dem Zusammenbau der Gläser wurden 20 μl Nanokomposit-Lösung in die Mitte der unteren Substratoberfläche getropft. Anschließend wurden zwei Substrate mit Zweikomponenten-Epoxidkleber fixiert und während des Aushärtens mit einer Kunststoffnylonfederklemme festgeklemmt.

4.5.2 Charakterisierung der ausgerichteten Probe

Um die Ausrichtungsqualität einer mit Nanokomposit gefüllten Zelle zu charakterisieren, wurden zwei gekreuzte Polarisatoren verwendet. Eine räumlich gleichmäßige Helligkeit kann eine einheitliche Ausrichtung des DSCG-Direktors anzeigen. Das Drehen der Probe zwischen gekreuzten Polarisatoren führt zu einer periodischen Variation der Intensität des durchgelassenen Lichts I , was auf eine planare Ausrichtung hinweist, wobei $I = I_{max} \cdot \sin^2(2\varphi)$ erwartet wird (φ ist der Azimutwinkel der optischen Achse bzw. des Direktors). Eine λ -Verzögerungsplatte erster Ordnung bei $\varphi = 45^\circ$ wurde eingesetzt, um die Ausrichtung des Direktors eindeutig zu testen. Zu diesem Zweck werden die bekannten Interferenzfarben von uniaxial doppelbrechenden Proben untersucht, die im bekannten Michel-Lévy-Diagramm (vgl. Abb. 4.2 auf Seite 77) zu finden sind. Die Ausrichtung des dichroitischen Fluoreszenzfarbstoffs, Acridinorange (AO), wurde durch Messung ihres linearen Dichroismus mittels des in Kapitel 4.1.4 gezeigten Fluoreszenzaufbaus untersucht.

4.5.3 Die Änderung der Orientierungsordnung

Basierend auf früheren Erfahrungen mit Dispersionen kolloidaler Partikel in DSCG-Lösung [5, 66, 112, 118] wurde eine nematische Lösung von 10 % DSCG in Wasser mit DNA-Nanopartikeln unterschiedlicher gestreckter und abgeflachter Form dotiert [Abb. 4.51 (a-f)]. Die Synthese folgte dem Standardverfahren der DNA-Origami-Technik [27, 172-176]. Details zum Design und zum Protokoll sind in Kapitel 3.1.2, Kapitel 4.2.1 und im Anhang 7.1 angegeben.

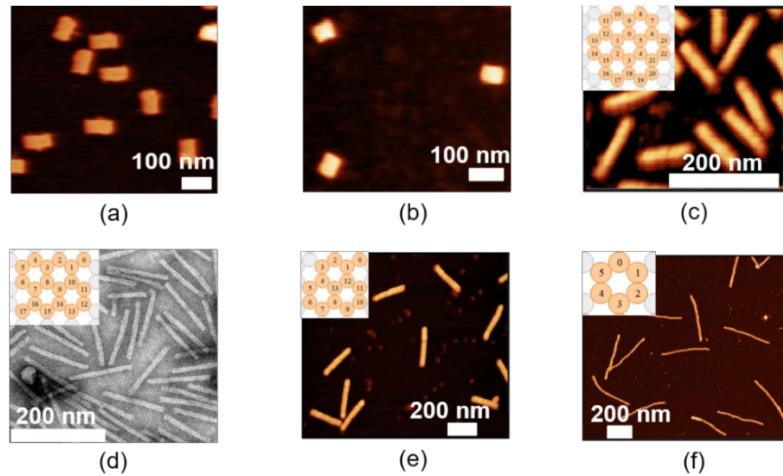


Abb. 4.51: Alle verwendeten Nanopartikel und ihre Strukturen. (a)-(c) AFM-Aufnahmen und (d) TEM-Aufnahmen von (a) 1LS, (b) 2LS, (c) 24HB, (d) 18HB, (e) 14HB und (f) 6HB.

Der skalare Ordnungsgrad S kann durch Untersuchung des linearen Dichroismus gemessen werden.

Wenn die Übergangsdipolmomente fluoreszierender Farbstoffmoleküle eine bevorzugte Ausrichtung zeigen, sind die Fluoreszenzemissionsintensitäten parallel und senkrecht zu dieser Ausrichtung unterschiedlich. Die ursprüngliche Absicht war es, den Grad der Ausrichtung der im Flüssigkristall dispergierten anisometrischen DNA-Nanopartikel zu messen. Zu diesem Zweck wurden die Nanokomposite mit dem interkalierende Fluoreszenzfarbstoff Acridinorgange (AO) dotiert (Abb. 4.52).

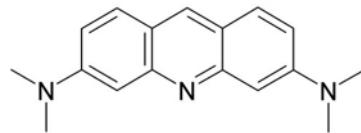


Abb. 4.52: Chemische Struktur eines AO Moleküls.

Interkalierende Farbstoffe können zwischen benachbarten Basenpaaren doppelsträngiger DNA binden und bei Interkalation normalerweise eine Verstärkung der Fluoreszenz erzeugen. AO ist ein dichroitischer fluoreszierender DNA-Marker aus stäbchenförmigen Molekülen. Es kann sich mit den Übergangsdipolmomenten senkrecht zum DNA-Rückgrat ausrichten, wie in Abb. 4.53 gezeigt [52]. Daher wurde erwartet, dass die Ausrichtung des DNA-Rückgrats anhand der Anisotropie der Fluoreszenzintensität nachweisbar ist.

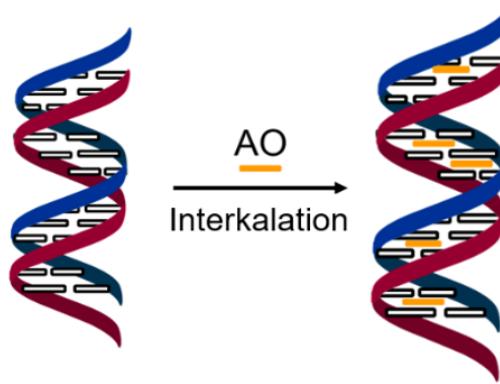


Abb. 4.53: Intercalation des dichroitischen Farbstoffs AO.

Die Nanokomposite, welche DSCG und DNA-Nanopartikel mit AO enthielten, wurden in einer Testzelle ausgerichtet. Wenn die Zelle zwischen gekreuzten Polarisatoren gedreht wird, erscheinen gleichmäßig dunkle und helle Zustände (Abb. 4.54 (a)). Wenn eine λ -Verzögerungsplatte mit einem Azimutwinkel von 45° eingesetzt wird, erscheinen Interferenzfarben (Abb. 4.54 (b)). Da bekannt ist, dass die Doppelbrechung von DSCG negativ ist, kann geschlossen werden, dass der Direktor der DSCG-Aggregate \vec{n}_{DSCG} horizontal in den Proben ist, wie in Abb. 4.55 gezeigt.

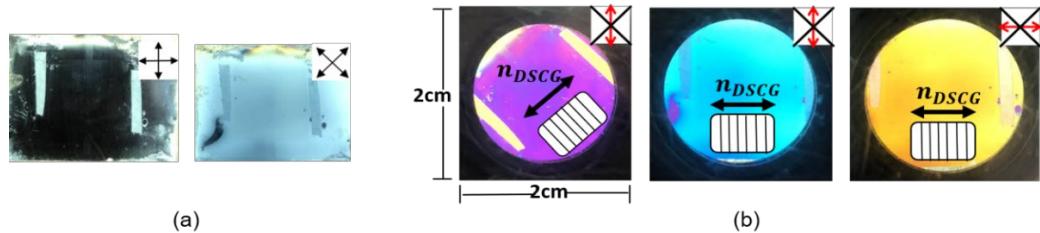


Abb. 4.54: Eine gleichmäßige Ausrichtung und Orientierungsordnung in chromonischen DSCG-Proben. (a) und (b) sind polarisierte optische Aufnahmen eines Nanokomposit, das DSCG und DNA-Nanopartikel enthält. Mit DSCG-Lösung gefüllte antiparallel geriebene Polyimid-Zelle, (a) zwischen gekreuzten Polarisatoren (obere rechte Ecke: Polarisationsebenen) und (b) zusammen mit einer λ -Verzögerungsplatte (langsame Achse rot markiert) zwischen gekreuzten Polarisatoren.

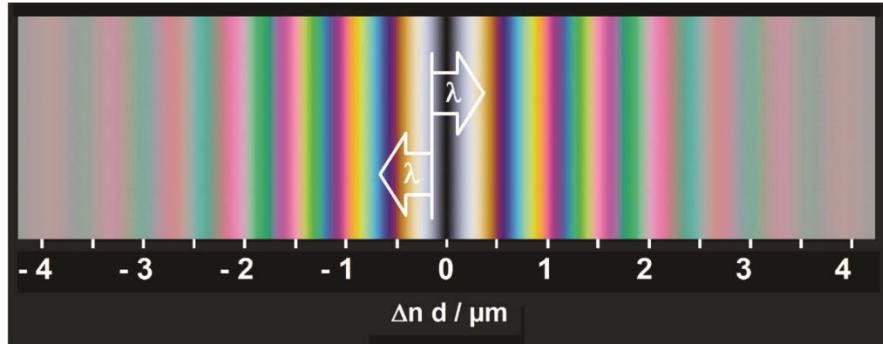


Abb. 4.55: Michel-Lévy-Diagramm der Interferenzfarben aus doppelbrechenden Proben.

Der Fluoreszenzintensitätsbeitrag I_{\perp} mit Polarisation senkrecht zum Direktor des DSCG (\mathbf{n}_{DSCG}) ist größer als der Intensitätsbeitrag I_{\parallel} parallel zu \mathbf{n}_{DSCG} (Abb. 4.56 (a)). Dieser Befund zeigt an, dass die Übergangsdipolmomente, bzw. die langen Achsen der AO Moleküle vorzugsweise senkrecht zu \mathbf{n}_{DSCG} ausgerichtet sind. Der skalare Ordnungsgrad S kann aus den Fluoreszenzintensitäten unter Verwendung der Beziehung $S = 2(I_{\perp} - I_{\parallel})/(2I_{\perp} + I_{\parallel})$ berechnet werden.

Überraschenderweise wurde ein dichroitisches Verhalten von AO auch in Gegenwart von nur 10 % DSCG, sogar ohne DNA gefunden (Abb. 4.56 (b)). Dies zeigt an, dass AO nicht nur in der DNA interkaliert, sondern auch mit den kolumnaren Aggregaten von DSCG wechselwirkt (Abb. 4.57). Darüber hinaus blieb die Verstärkung der Fluoreszenzintensität, die bei vielen interkalierten Farbstoffen auftritt, bei der Wechselwirkung von AO mit DNA in den verwendeten Konzentrationsbereichen aus. Es kann daraus gefolgt werden, dass die Messung des Fluoreszenzdichroismus der Nanokomposite, die nur einen kleinen Anteil an DNA-Nanopartikeln enthält, im Wesentlichen vom Ordnungsgrad des DSCG abhängt, nicht vom Ordnungsgrad der DNA-Nanopartikel.

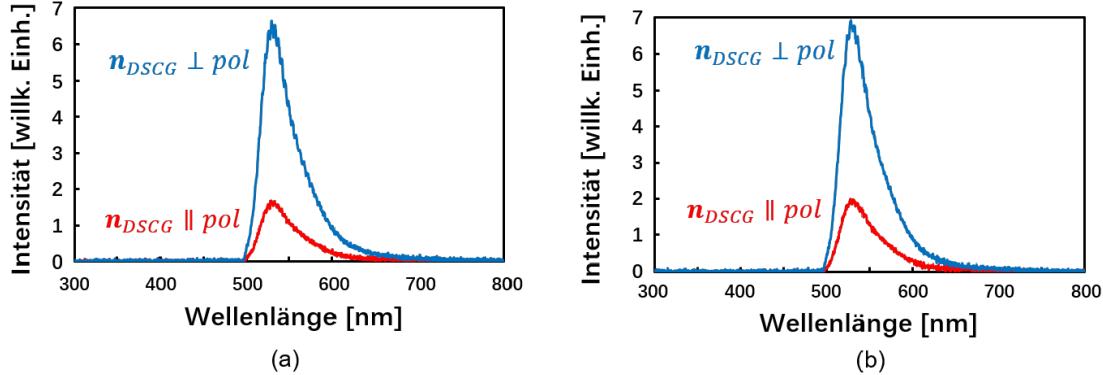


Abb. 4.56: (a) Polarisierte Fluoreszenzspektren von $50 \mu\text{M}$ AO in Gegenwart von 10 % DSCG und $8,9 \text{nM}$ 24HB. (b) Polarisierte Fluoreszenzspektren von $50 \mu\text{M}$ AO in Gegenwart von 10 % DSCG ohne DNA-Nanopartikel. Die auffallende Ähnlichkeit der Fluoreszenzintensität der DSCG-Proben (a) mit DNA-Nanopartikeln und (b) ohne DNA-Nanopartikel zeigt, dass der Fluoreszenzdichroismus die Ausrichtung der DSCG-Aggregate anzeigt (nicht die DNA-Ausrichtung).

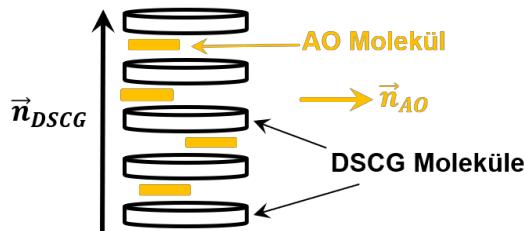


Abb. 4.57: Mögliche Wechselwirkung des Farbstoffs Acridinorange (AO) mit kolumnären DSCG-Aggregaten.

Um die Wechselwirkung zwischen AO, DNA-Origami und DSCG genauer zu untersuchen, wurde AO entweder mit verschiedenen DNA-Origami-Nanostäbchen oder 10 % DSCG dotiert. Untersuchungen der maximalen Fluoreszenzintensität bei 530 nm zeigten, dass die Fluoreszenz einer mit AO dotierten Lösung von 10 % DSCG stärker ist als die Fluoreszenz, welche von den mit AO dotierten DNA-Nanostäbchen stammt (Abb. 4.58). Somit zeigt der Fluoreszenzdichroismus von AO-dotierten Nanokompositen im Wesentlichen die Ausrichtung von DSCG (Abb. 4.57), nicht die Ausrichtung von DNA-Origami-Nanostäbchen.

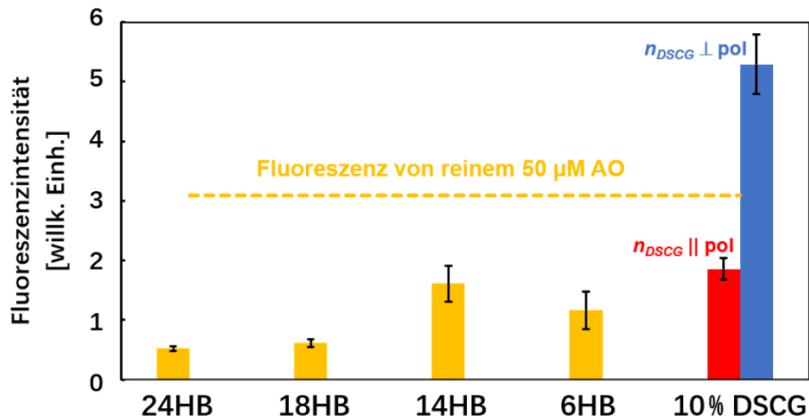


Abb. 4.58: Vergleich der Fluoreszenzintensität verschiedener Proben. Fluoreszenzintensität von AO gelöst in 24HB (6,9 nM), 18HB (11,0 nM), 14HB (9,5 nM), 6HB (5,9 nM) und DSCG (10 %).

Um die Beziehung zwischen der Orientierungsordnung und der Form der DNA-Origami-Nanopartikel aufzuklären, wurden n-Helixbündel (nHB, mit $n = 6, 14, 18$ und 24) und m-Schicht-Scheiben (mLS, mit $m = 1, 2$) (Abb. 4.51 (a-f)) untersucht, die unterschiedlich Länge-zu-Breite-Verhältnisse (L/D) aufweisen (Tab. 4.8). Die Ausrichtung der 10 % DSCG-Lösung wurde durch die Anwesenheit der DNA-Nanopartikel verringert (Abb. 4.59). Das Ausmaß dieser Senkung variiert mit der Form der Nanopartikel. Der Ordnungsgrad S nimmt mit zunehmendem Aspektverhältnis (L/D) zu. Dieser Befund zeigt, dass stäbchenförmige DNA-Nanopartikel mit hohem Aspektverhältnis sehr gut mit der parallelen Ausrichtung der stäbchenförmigen kolumnaren Aggregate von DSCG-Molekülen kompatibel sind, die die nematische Phase der flüssigkristallinen Matrix bilden. Im Gegensatz dazu stören scheibenförmige DNA-Nanopartikel die parallele Ausrichtung der DSCG Aggregate und reduzieren somit den Ordnungsgrad der N-Phase von DSCG.

Tab. 4.8: Ordnungsgrad von 10 %igen DSCG-Proben, die mit DNA-Origami-Nanopartikeln dotiert sind und unterschiedliche Aspektverhältnisse aufweisen.

DNA-Origami-Design	L_{th} [nm]	D_{th} [nm]	L_{th}/D_{th}	S
1LS	2,00	89,92	0,04	0,51
2LS	4,60	47,14	0,20	0,53
24HB	107,10	16,76	6,39	0,53
18HB	142,80	13,60	10,50	0,54
14HB	209,68	11,00	19,06	0,54
6HB	410,78	7,20	57,05	0,55

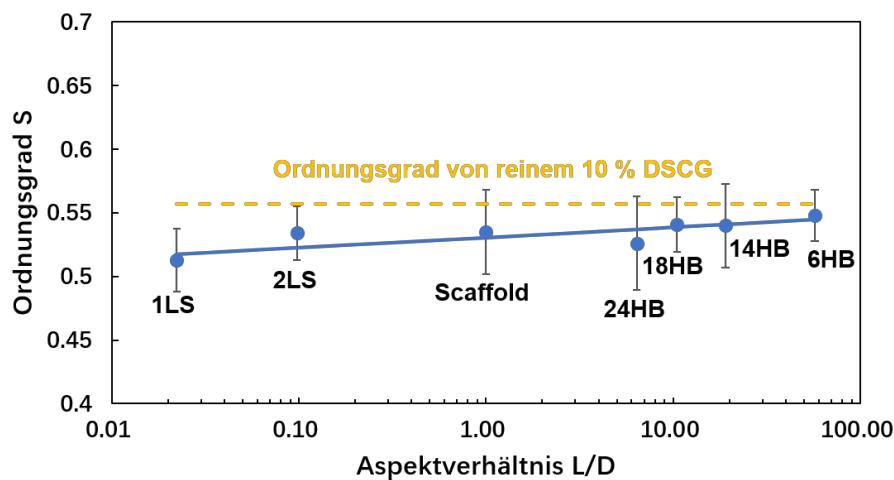


Abb. 4.59: Vergleich des Ordnungsgrades verschiedener Proben und die Abhängigkeit des DSCG-Ordnungsgrades vom Aspektverhältnis der hinzugefügten DNA-Nanopartikel.

Um diese interessanten Ergebnisse zu vervollständigen, sind weitere Untersuchungen notwendig, die die Ausrichtung der DNA-Nanopartikel unabhängig von der Ausrichtung der DSCG-Aggregate zeigen können. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, dass zu diesem Zweck komplexere Experimente als Messungen des makroskopischen Fluoreszenzdichroismus erforderlich sind. Durch die Beobachtungen wird ersichtlich, dass der interkalierende Farbstoff AO nicht nur mit DNA,

sondern auch mit DSCG wechselwirkt, wodurch solche Experimente behindert werden.

Das Einschließen der markierten DNA-Moleküle in eine Hülle, um das Auslaufen der fluoreszierenden Farbstoffmoleküle in die Flüssigkristall-Matrix zu verhindern, könnte eine Möglichkeit sein, dieses Problem zu umgehen. In diesem Fall muss die absolute Konzentration der Farbstoffmoleküle reduziert werden, da die gewünschte Emissionsverstärkung nur bei einem niedrigen Verhältnis von AO zu DNA-Basenpaarung stattfinden kann [65], während ein von dieser Interkalation abweichender Bindungsmodus stattfindet, wenn die AO-Konzentration ein Verhältnis von 0,2 - 0,3 Mol AO pro 1 Mol DNA-Phosphat überschreitet [55]. Bei diesen geringen Konzentrationen erfordert die Untersuchung der Ausrichtung der DNA-Nanopartikel hochempfindliche Bedingungen, die nahezu der Einzelmolekül-Fluoreszenzmikroskopie entsprechen. Ein anderer Ansatz könnte die Verwendung einer anderen Art der Kennzeichnung sein, wie z. B. die Bindung plasmonischer, metallischer Nanostäbchen an die DNA-Nanopartikel und die Messung der plasmonischen Resonanzen in einem Dunkelfeldmikroskop.

4.5.4 Zusammenfassung

Ergänzend zu früheren Studien über LCLCs aus DNA [37, 162-164], zu thermotropen LCs aus DNA [165] und zu kolloidalen Suspensionen von DNA-Nanopartikeln in einer isotropen Flüssigkeit [20, 167], konzentrierten sich die vorgestellten Experimente auf verdünnte Suspensionen von präzisen, maßgeschneiderten, anisometrischen DNA-Nanopartikeln in einem lytrop chromonischen Flüssigkristall. Es wurde festgelegt, dass der Ordnungsgrad durch das Einbetten von stäbchenförmigen Nanopartikeln nur geringfügig und von scheibenförmigen Nanopartikeln signifikant reduziert wurde. Steife Nanostäbchen mit einem großen Länge-zu-Breite-Verhältnis neigen dazu, die Orientierungsordnung beizubehalten. Kompakte Nanostäbchen und insbesondere Nanoscheiben reduzieren den Ordnungsgrad stärker. Obwohl es einen Unterschied zwischen der Größe der DNA-Nanopartikel und der stäbchenförmiger kolumnarer Aggregate von DSCG gibt, scheint die Ähnlichkeit zwischen den Formen der beiden besser mit der Orientierungsordnung des Flüssigkristalls vereinbar zu sein.

Der Einfluss der Nanopartikel auf die Orientierungsordnung des umgebenden nematischen DSCG

kann wie folgt erklärt werden. Der gemessene DSCG-Ordnungsgrad ist ein makroskopischer Durchschnittswert. Es wird erwartet, dass sein lokaler Wert in einem mikroskopischen Volumen bei konstanter Temperatur ebenfalls konstant ist. Aufgrund der Existenz von Nanopartikeln, kann die Abnahme des Durchschnittswerts auf die Abweichungen des Direktors von einer gleichmäßigen Ausrichtung zurückgeführt werden. Die Verzerrung des nematischen Direktorfeldes $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ kann von den konkurrierenden Einflüssen der elastischen Eigenschaften des LC und der Verankerung des Direktors an der Partikeloberfläche abhängen. Diese konkurrierenden Einflüsse von Elastizität und Verankerung können durch die Extrapolationslänge $\xi := K/W$ beschrieben werden, wobei K (Einheit: N) ein effektiver Mittelwert der Elastizitätskoeffizienten ist und W (Einheit: $J \cdot m^{-2}$) die Verankerungsenergie pro Oberfläche ist.

Ein kleiner (großer) Wert von ξ entspricht einer relativ starken (schwachen) Verankerung, die eine große (kleine) Verzerrung des Direktorfeldes verursachen kann. Kolloidale Partikel mit einer Größe, die viel kleiner als die Extrapolationslänge ist, beeinflussen die gleichmäßige Ausrichtung des Direktors nicht, während größere Partikel das Direktorfeld verformen können, wodurch topologische Defekte entstehen und die elastische freie Energie erhöht wird. Für eine nematische DSCG-Lösung ist ein Wert von $\xi \approx 2 \mu m$ zu erwarten [102], d. h. die verwendeten DNA-Nanopartikel befinden sich an der schwachen Verankerungsgrenze. In anderen Systemen wurde die Ausrichtung von stäbchenförmigen Partikeln sowohl für die tangentiale [54] als auch für die senkrechte Verankerung [53] untersucht. In beiden Fällen wurde die geringste Verzerrung des Direktorfelds festgestellt, wenn sich die Nanostäbchen entlang des Direktors ausrichten [53, 54]. Im vorliegenden Fall von DNA-Nanostäbchen können die beobachteten Auswirkungen auf den durchschnittlichen Ordnungsgrad qualitativ durch das Verhältnis zwischen dem Durchmesser der jeweiligen Stäbchen und der Extrapolationslänge erklärt werden. Längere Nanostäbchen stören das Direktorfeld in geringerem Maße, da ihr Durchmesser viel kleiner als die Extrapolationslänge ist. Der Fall von Nanoscheiben ist komplizierter. Erstens ist bekannt, dass 1-Schicht-Scheiben (1LS) hochflexibel sind und dazu neigen, sich zu verdrehen [46, 48], was zu komplizierteren Verzerrungen des Direktors führen kann. Zweitens wird erwartet, dass die Ausrichtung von scheibenförmigen Partikeln von der Oberflächenverankerung abhängt. Die Ausrichtung der Oberflächennormalen senkrecht zum Direktor \mathbf{n}_{DSCG} wird für die tangentiale Verankerung erwartet (wie in der Literatur [54] beobachtet), und die Ausrichtung der Oberflächennormalen entlang des Direktors \mathbf{n}_{DSCG} wird

für die senkrechte Verankerung erwartet. Für beide Verankerungen wird aufgrund der großen lateralen Ausdehnung der Nanoscheiben senkrecht zu \mathbf{n}_{DSCG} ein größerer Einfluss der Nanoscheiben auf das Direktorfeld erwartet als für die Nanostäbchen. Die in diesen Versuchen beschriebenen experimentellen Ergebnisse bestätigen diese Erwartungen.

5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Dissertation

Diese Arbeit handelt vom Einfluss von DNA-Schichten und von DNA-Nanopartikeln mit wohldefinierten Formen auf die Orientierung von Flüssigkristallen. Im ersten untersuchten wässrigen DNA- oder DSCG-System wurde eine neue Ausrichtungstechnik entwickelt, um einheitlich ausgerichtete Filme aus DNA oder DSCG ohne Reiben oder Bürsten herzustellen. Zwei Substrate mit diesen gut ausgerichteten DNA- oder DSCG-Schichten wurden wiederum verwendet, um thermotrope Flüssigkristallproben einheitlich auszurichten. Aus den Fluoreszenz- und Absorptionsspektren ist ersichtlich, dass der Ausrichtungseffekt der DNA- oder DSCG-Schicht sehr gut ist. Der Ordnungsgrad des thermotropen Flüssigkristalls bei verschiedenen Temperaturen liegt sehr nahe am jeweiligen theoretischen Wert, welcher sich aus der Maier-Saupe-Theorie ergibt.

Im zweiten System wurde die Dispergierbarkeit von gefalteten DNA-Origami-Nanopartikeln in einer wässrigen Pufferlösung mit Magnesiumchlorid (ohne die flüssigkristalline Matrix) mittels statischer und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Aus den erhaltenen Daten zur durchschnittlichen Molekülmasse und zum Trägheitsradius kann geschlossen werden, dass die Origami-Strukturen in höher konzentrierten Dispersionen Agglomerate bilden. Dies warf die Frage auf, unter welchen Bedingungen die DNA-Nanopartikel noch monodispers in der Lösung vorliegen. Daher wurde das Aggregationsverhalten von DNA-Nanopartikeln in Lösungen mit niedrigen Konzentrationen weiter untersucht. Wenn die DNA-Origami Konzentration auf etwa 6 nM abfällt, liegen die durchschnittliche Molekülmasse und der Trägheitsradius in der gleichen Größenordnung wie der theoretische Wert. Das bedeutet, dass bei geringer Konzentration die DNA-Origami-Nanopartikel in der Lösung monodispers sein sollten, und die mögliche Agglomeration in diesem Fall keine wichtige Rolle spielt.

Im dritten System sollte geklärt werden, ob DNA-Origami-Nanopartikel mit niedriger Konzentration in DSCG Lösung eingebettet werden können und ob sie die Orientierung von DSCG beeinflussen. Diese Aufgabe stellte jedoch einige Anforderungen an das Lösungsmittel, um die Stabilität der DNA-Nanopartikel sicherzustellen. Es ist bekannt, dass die DNA-Nanostrukturen nur in einer leicht alkalischen TE-/TAE-Pufferlösung (pH 8,0) stabil sind [27]. Zusätzlich ist eine ausreichende Konzentration an Metallkationen erforderlich, um die abstoßende Wechselwirkung

der negativ geladenen Phosphatgruppen der DNA zu kompensieren [27, 120]. Zu diesem Zweck wurde Magnesiumchlorid in Konzentrationen von 10 – 18 mM zugesetzt. Eine systematische Variation der Mg²⁺-Konzentration in DSCG Lösungen zeigte, dass die Konzentration nicht die Grenze von 0,6 mM überschreiten darf, um flüssigkristalline Phasen zu bilden. Ein Pufferaustausch durch Dialyse von MgCl₂-haltigem TE-Puffer, der für das DNA-Origami Faltungsverfahren verwendet wurde, zu NaCl-haltigem TE-Puffer, der für die Mesphasenbildung verwendet wurde, erwies sich als praktische Methode zur Herstellung stabiler Komposite von DNA-Nanopartikeln in gepufferter wässriger DSCG-Lösung. Für die Analyse der Orientierung wurde versucht, DNA-Origami-Nanopartikel mit einem Fluoreszenzfarbstoff zu markieren und durch Untersuchung des linearen Fluoreszenzdichroismus selektiv den Ordnungsgrad der Nanopartikel (unabhängig vom Ordnungsgrad des DSCG) zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden die dispergierten DNA-Nanopartikel mit einem interkalierenden Fluoreszenzfarbstoff aus stäbchenförmigen Molekülen - Acridine Orange (AO) - markiert. AO kann zwischen benachbarten Basenpaaren doppelsträngiger DNA binden und zeigt normalerweise eine starke Verstärkung der Fluoreszenz bei der Interkalation. Überraschenderweise konnte ein dichroitisches Verhalten von AO jedoch bereits ohne DNA in Gegenwart von DSCG beobachtet werden. Dies zeigt, dass AO nicht nur mit der DNA, sondern auch mit Aggregaten von DSCG wechselwirkt. Durch Experimente konnte herausgefunden werden, dass der Fluoreszenzdichroismus von AO-dotierten Nanokompositen im Wesentlichen die Ausrichtung von DSCG und nicht die Ausrichtung der DNA-Partikel zeigt. Um die Beziehung zwischen der Orientierungsordnung von DSCG und der Form der DNA mit verschiedenen Aspektverhältnissen (Länge/Breite = L/D) zu analysieren, wurden verschiedene DNA-Origami-Nanopartikel synthetisiert. Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die DNA-Nanopartikel den Ordnungsgrad des Flüssigkristalls nur geringfügig herabsetzen. Besitzen die DNA-Nanopartikel – ebenso wie die Aggregate der flüssigkristallinen DSCG Matrix – eine Stäbchenform, so ist dieser Effekt geringer, während scheibenförmige DNA-Nanopartikel den Ordnungsgrad von DSCG stärker herabsetzen. Diese neuen Erkenntnisse sind wichtig auf dem Weg zu einem besseren Verständnis und entscheidend für die Weiterentwicklung komplexer nanostrukturierter Materialien mit makroskopischer Orientierungsordnung.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die Änderung des Ordnungsgrads von flüssigkristallinen DSCG-Lösungen vom Aspektverhältnis der DNA-Origami-Nanopartikel abhängt. Um DNA-

Origami-Nanostrukturen zur Verfügung zu haben, bei denen das Aspektverhältnis noch stärker variiert werden kann, könnten stäbchenförmige DNA-Origami-Nanopartikel mit verschiedenen Multimerisationsgraden hergestellt werden und ihr Einfluss auf die DSCG-Anordnung könnte analysiert werden. Eigene Vorexperimente hierzu zeigten jedoch, dass die Ausbeute an Dimeren gering war und die Reinigung sehr schwierig ist. Diese Vorexperimente wurden daher nicht weitergeführt. Das größte Problem lag im Auftreten einer großen Anzahl von Multimeren. Für die selektive Verknüpfung von DNA-Origami-Monomeren zu monodispersen DNA-Origami-Dimer sollte besser auf die Verwendung derselben DNA-Origami verzichtet und von zwei grundsätzlich unterschiedlichen Monomer-Einheiten ausgegangen werden. Im nächsten Schritt kann versucht werden, zwei verschiedene DNA-Origami-Designs zu verwenden und diese über komplementäre überhängende Brückenstränge zu verbinden.

Eine weitere Herausforderung ist die Untersuchung der Orientierung der DNA-Origami-Nanopartikel in einem flüssigkristallinen Lösungsmittel. In Vorexperimenten wurden zu diesem Zweck DNA-Origami-Helixbündel mit Gold-Nanostäbchen parallel zum DNA-Stäbchen funktionalisiert. Es wurde erwartet, dass ausgerichtete Komposite einen ungewöhnlich hohen linearen Dichroismus aufgrund der Plasmonenresonanz von Gold-Nanostäbchen aufweisen. Aber die makroskopischen dichroitischen Absorptionsmessungen von Gold-Nanostäbchen mit Hilfe des UV-VIS-Spektrometers lieferten keine eindeutigen Ergebnisse. Der Grund hierfür dürfte die sehr geringe Konzentration der Gold-Nanostäbchen in den Proben sein. Im Hinblick auf eine Fortsetzung der Arbeiten sollte die Herstellungsmethode von DNA-Origami-Nanopartikeln, welche mit Gold-Nanopartikeln funktionalisiert sind, verbessert werden, so dass es möglich ist, eine höhere Ausbeute zu erhalten. Ebenfalls können andere, mikroskopische Detektionsmethoden in Betracht gezogen werden, die für Gold-Nanopartikel-Signale empfindlich sind, wie z. B. die Dunkelfeldmikroskopie.

6. Literaturverzeichnis

- [1] C. M. Tone, M. P. De Santo, M. G. Buonomenna, G. Golemme, F. Ciuchi, *Soft Matter* **2012**, *8*, 8478.
- [2] C. M. Tone, M. P. de Santo, F. Ciuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2013**, *576*, 2.
- [3] C. K. McGinn, L. I. Laderman, N. Zimmermann, H.-S. Kitzrow, P. J. Collings, *Phys. Rev. E* **2014**, *88*, 062513.
- [4] Y. Yi, N. A. Clark, *Liq. Cryst.* **2013**, *40*, 1736.
- [5] N. Zimmermann, G. Jünnemann-Held, P. J. Colling, H.-S. Kitzrow, *Soft Matter* **2015**, *11*, 1547.
- [6] N.C. Seeman, P.S. Lukeman, *Rep. Prog. Phy* **2005**, *68*, 237-270.
- [7] N. C. Seeman, *J Theor Biol* **1982**, *99*, 237-247.
- [8] T. J. Fu, N. C. Seeman, *Biochemistry* **1993**, *32*, 3211–3220.
- [9] E. Winfree, F. Liu, L. A. Wenzler, N.C. Seeman, *Nature* **1998**, *394*, 539-544.
- [10] H. Yan, S. H. Park, G. Finkelstein, J. H. Reif, T. H. LaBean, *Science* **2003**, *301*, 1882-1884.
- [11] Y. Liu, Y. Ke, H. Yan, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 17140-17141.
- [12] P. W. K. Rothemund, *Nature* **2006**, *440*, 297–302.
- [13] L. Qian, Y. Wang, Z. Zhang, J. Zhao, D. Pan, Y. Zhang, Q. Liu, C. Fan, J. Hu, L. He, *Chin Sci Bull* **2006**, *51*, 2973-2976.
- [14] E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, A. Lind-Thomson, W. Mandouh, K. V. Gothelf, F. Besenbacher, J. Kjems, *ACS Nano* **2008**, *2*, 1213-1218.
- [15] Z. Zhao, H. Yan, Y. Liu. *Angew Chem* **2010**, *49*, 1414-1417.
- [16] W. Liu, H. Zhong, R. Wang, N. C. Seeman, *Angew Chem* **2011**, *123*, 278-281.
- [17] C. Mao, *PLOS Biology* **2004**, *2* (12), 2036-2038.
- [18] Arbeitsgruppe von Prof. Tim Liedl, *DNA-Origami-Biophysik Fortgeschrittenenpraktikum Versuch L2B, SS2014*.
- [19] G. Tikhomirov, P. Petersen, L. Qian. *Nature* **2017**, *552*, 67-71.
- [20] S. M. Douglas, J. J. Chou, W. M. Shih. *Proc Nat Acad Sci* **2007**, *104* (16), 6644-6648.

- [21] E. S. Andersen, M. Dong, M. M. Nielsen, K. Jahn, R. Subramani, W. Mamdouh, M. M. Golas, B. Sander, H. Stark, C. L. Oliveira, J. S. Pedersen, V. Birkedal, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, J. Kjems, *Nature* **2009**, *459*, 73-76.
- [22] Y. Ke, J. Sharma, M. Liu, K. Jahn, Y. Liu, H. Yan, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2445.
- [23] S. M. Douglas, A. H. Marblestone, S. Teerapittayanon, A. Vazquez, G.M. Church, W. M. Shih, *Nucleic acids research* **2009**, *37*, 5001-5006.
- [24] S. M. Douglas, H. Dietz, T. Liedl, B. Hogberg, F. Graf, W. M. Shih, *Nature* **2009**, *459*, 414-418.
- [25] Y. Ke, S. M. Douglas, M. Liu, J. Sharma, A. Cheng, A. Leung, Y. Liu, W. M. Shih, H. Yan, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (43), 15903-15908.
- [26] D-N. Kim, F. Kilchherr, H. Dietz, M. Bathe, *Nucleic acids research* **2012**, *40* (7), 2862-2868.
- [27] C. E. Castro, F. Kilchherr, D-N. Kim, E. L. Shiao, T. Wauer, P. Wortmann, M. Bathe, H. Dietz, *Nature methods* **2011**, *8*, 221- 229.
- [28] H. Stegemeyer: *Liquid Crystals*, Springer **1994**, Darmstadt, New York.
- [29] I. Dierking: *Textures of Liquid Crystals*. Wiley-VCH **2003**, Weinheim.
- [30] P. J. Collings, A. J. Dickinson, E. C. Smith, *Liq Cryst* **2010**, *37*(6-7), 701-710.
- [31] J. Lydon, *Liq Cryst* **2001**, *38*(11-12), 1663-1681.
- [32] H. S. Park, O. D. Lavrentovich: *Lyotropic chromonic liquid crystals: emerging applications*, In: *Li Q (ed) Liquid crystal beyond displays: chemistry, physics, and applications*, Wiley **2012**, Hoboken, New Jersey, pp 449-484.
- [33] S-W. Tam-Chang, L. Huang, *Chem Commun* **2008**, *17*, 1957-1967.
- [34] A. S. Vasilevskaya, E. V. Generalova, S. S. Anatolii, *Russ Chem Rev* **1989**, *58*(9), 904.
- [35] M. Gao, Y.-K. Kim, C. Zhang, V. Borshch, S. Zhou, H.-S. Park, A. Jákli, O. D. Lavrentovich, M.-G. Tamba, A. Kohlmeier, G. H. Mehl, W. Weissflog, D. Studer, B. Zuber, H. Gnägi, L. Lin, *Microsc. Res. Tech.* **2014**, *77* (10), 754-772.
- [36] S. V. Shiyanovskii, T. Schneider, I. I. Smalyukh, T. Ishikawa, G. D. Niehaus, K. J. Doane, C. J. Wolverton, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **2005**, *71*, 020702-1-4.
- [37] M. Nakata, G. Zanchetta, B. D. Chpman, C. D. Jones, J. O. Cross, R. Pindak, T. Bellini, N. A. Clark, *Science* **2007**, *318*(5854), 1276-1279.

- [38] A.J. Dickinson, N. D. LaRacuente, C.B. McKitterick, P. J. Collings, *Mol Cryst Liq Cryst* **2009**, *509*, 751–762.
- [39] P.J. Collings, J. N. Goldstein, E. J. Hamilton, B. R. Mercado, K. J. Noeser, M. H. Regan, *Liq Cryst Rev* **2015**, *3*(1), 1–27.
- [40] N. H. Hartshorne, G. D. Woodard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *23*, 343–368.
- [41] V. R. Horowitz, L. A. Janowitz, A. L. Modic, P. A. Heiney, P. J. Collings, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 041710.
- [42] D. Goldfarb, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *126*, 225–246.
- [43] Y. A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. G. Nazarenko, R. Vasyuta, S. V. Shiyanovskii, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **2005**, *72*, 041711.
- [44] H.-S. Park, S.-W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar, O. D. Lavrentovich, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 16307–16319.
- [45] D. J. Edwards, J. W. Jones, O. Lozman, A. P. Ormerod, M. Sintyureva, G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14628–14636.
- [46] B. E. K. Snodin, J. S. Schreck, F. Romano, A. A. Louis, J. P. K. Doye, *Nucleic Acids Research* **2019**, *47* (3), 1585–1597.
- [47] A. Miyatake, M. Fujita, Y. Nagasaka, K. Fujita, M. Tamari, D. Watanabe, N. Nakano, K. I. P. J. Hidari, Y. Suzuki, *Allergol. Int.* **2007**, *56*, 231–239.
- [48] M. A. B. Baker, A. J. Tuckwell, J. F. Berengut, J. Bath, F. Benn, A. P. Duff, A. E. Whitten, K. E. Dunn, R. M. Hynson, A. J. Turberfield, L. K. Lee, *ACS Nano* **2018**, *12* (6), 5791–5799.
- [49] V. G. Nazarenko, O. P. Boiko, M. I. Anisimov, A. K. Kadashchuk, Y. A. Nastishin, A. B. Golovin, O. D. Lavrentovich, *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 263305–1–3.
- [50] S.-K. Park, S.-E. Kim, D.-Y. Kim, S.-W. Kang, S. Shin, S.-W. Kuo, S.-H. Hwang, S. H. Lee, M.-H. Lee, K.-U. Jeong, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2129–2139.
- [51] J. Lydon, *Liq. Cryst.* **2011**, *38*, 1663–1681.
- [52] J. Lydon, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 10071–10099.
- [53] R. M. Muhammed, K. P. Ravi, D. Surajit, *Nature Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4652.
- [54] Q. Liu, Y. Yuan, I. I. Smalyukh, Electrically and Optically Tunable Plasmonic Guest–Host Liquid Crystals with Long-Range Ordered Nano-particles. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 4071–4077.

- [55] R. W. Armstrong, T. Kurucsev, U. P. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3174-3181.
- [56] Y. Zakrevskyy, C. F. J. Faul, Y. Guan, J. Stumpe, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14* (9), 835–841.
- [57] L. Wu, J. Lal, K. Simon, E. Burton, Y.-Y. Luk, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7430–7443.
- [58] K. A. Simon, P. Sejwal, E. R. Falcone, E. A. Burton, S. Yang, D. Prashar, D. Bandyopadhyay, S. K. Narasimhan, N. Varghese, N. S. Gobalasingham, J. B. Reese, Y.-Y. Luk, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114* (32), 10357-10367.
- [59] L. Tortora, H.-S. Park, S.-W. Kang, V. Savaryn, S.-H. Hong, K. Kaznatcheev, D. Finotello, S. Sprunt, S. Kumar, O. D. Lavrentovich, *Soft Matter* **2010**, *6*, 4157–4167.
- [60] D. M. Agra-Kooijman, G. Singh, A. Lorenz, P. J. Collings, H.-S. Kitzerow, S. Kumar, *Phys. Rev. E* **2014**, *89* (062504), 1–6.
- [61] Y.-K. Kim, S. V. Shiyanovskii, O. D. Lavrentovich, *J. Phys.: Condens. Matter* **2013**, *25* (40), 1–19.
- [62] S. Zhou, Y. A. Nastishin, M. M. Omelchenko, L. Tortora, V. G. Nazarenko, O. P. Boiko, T. Ostapenko, T. Hu, C. C. Almasan, S. N. Sprunt, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 037801.
- [63] S. Zhou, K. Neupane, Y. A. Nastishin, A. R. Baldwin, S. V. Shiyanovskii, O. D. Lavrentovich, S. Sprunt, *Soft Matter* **2014**, *10*, 6571–6581.
- [64] A. Nych, U. Ognysta, I. Muševič, D. Seč, M. Ravnik, S. Žumer, *Phys. Rev. E* **2014**, *89*, 062502.
- [65] R. E. Boyle, S. S. Nelson, F. R. Dollish, M. I. Olson, *Arch. Biochem. Biophys.* **1962**, *96*, 47-50.
- [66] A. Atorf, T. Funck, T. Hegmann, S. Kempfer, T. Liedl, H. Martens, H. Mühlenbernd, T. Zentgraf, B. Zhang, H. Kitzerow, M. Urbanski, *Liquid Crystals* **2017**, *44* (12-13), 1929-1947.
- [67] J. Dong, C. Zhou, Q. Wang, *Topics in Current Chemistry* **2020**, *378*, 33.
- [68] D. Demus, L. Richter: *Textures of Liquid Crystals*. Verlag Chemie **1978**, Weinheim, New York.
- [69] Universität Münster, *Skript zum Praktikum: Orientierungsordnung in Flüssigkristallschichten, Materialphysik*, **2012**.
- [70] Z. Xu, *Journal of Optics* **2018**, *20*.
- [71] G. Heppke, H. Kitzerow, F. Oestreicher, S. Quentel, A. Ranft, *Mol Cryst Liq Cryst Lett* **1988**, *6*, 71.
- [72] G.W. Gray, P.A. Winsor, *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, Ellis Horwood Limited **1974**, Volumen 2, Chichester.

- [73] P. G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press **1993**, Oxford, UK.
- [74] J. W. Goodby, P. J. Collings, H. Gleeson, T. Kato, P. Raynes, C. Tschierske, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH **2014**, Weinheim, Germany.
- [75] D. S. Seo, H. Matsuda, T. Oh-ide, S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A* **1993**, 224, 13.
- [76] H. Vithana, D. Johnson, P. Bos, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, L320.
- [77] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, 31, 2155.
- [78] J.-H. Kim, M. Yoneya, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Nanotechnology* **2002**, 13, 133.
- [79] M. Endo, H. Sugiyama, *Molecules* **2018**, 23, 1766.
- [80] Technische Universität München Praktikumsanleitung, *Strukturelle DNA Nanotechnologie - Fortgeschrittenenpraktikum für Physiker*, **2016**.
- [81] H. Bui, C. Onodera, C. Kidwell, Y. Tan, E. Graugnard, W. Kuang, J. Lee, W.B. Knowlton, B. Yurke, W.L. Hughes, *Nano Lett* **2010**, 10 (9), 3367-3372.
- [82] M. Somma, M. Querci, *Agarose gel electrophoresis (Session 5)*, European Commission DG-JRC **2006**.
- [83] H. S. Chawla, *Basic techniques. Introduction to plant biotechnology*, 2nd edition, Science Publishers **2004**, Inc. Enfield, NH, USA.
- [84] T.C. Laurent, *Biochem. J.* **1963**, 89, 253.
- [85] C. Mülhardt, *Der Experimentator Molekularbiologie/Genomics*, Springer **2013**.
- [86] Merckmillipore.com, Amicon Ultra 0.5mL Centrifugal Filters for DNA and Protein Purification and Concentration.
- [87] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys Rev Lett* **1986**, 56, 930–933.
- [88] K. Douglas, *DNA Nanoscience-From Prebiotic Origins to Emerging Nanotechnology*, CRC Press **2017**, Taylor&Francis.
- [89] R. Reifenberger, *Fundamentals of Atomic Force Microscopy-Part I: Foundations*, World Scientific, **2016**.
- [90] M. Li, *Investigations of Cellular and Molecular Biophysical Properties by Atomic Force Microscopy Nanorobotics*, Springer **2018**.
- [91] *Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM)*, www.hzdr.de/db/Cm s?pOid=23344&pNid=0, Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf **2020**.

- [92] A. Rajendran, M. Endo, Y. Katsuda, K. Hidaka, H. Sugiyama, *ACS Nano* **2011**, *5*, 665 – 671.
- [93] M. Endo, T. Sugita , Y. Katsuda, K. Hidaka, H. Sugiyama, *Chemistry* **2010**, *16*, 5362 – 5368.
- [94] R. Jungmann, M. Scheible, A. Kuzyk, G. Pardatscher, C. E. Castro, F. C. Simmel, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 275301.
- [95] P. C. Robinson, *Introduction to Polarized Light Microscopy*, Department of Ceramic Technology, Staffordshire Polytechnic.
- [96] W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solution and Nanoparticle Dispersions*, Springer **2007**.
- [97] H. Ijäs, S. Nummelin, B. Shen, M. A. Kostiainen, V. L. Linko, *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19*, 2114.
- [98] S. W. Tam-Chang, L. M. Huang, *Chem Comm* **2008**, 1957-1967.
- [99] H. Bila, E. E. Kurisinkal, M. M. C. Bastings, *Biomater. Sci.* **2019**, *7*, 532–541.
- [100] A. Heuer-Jungemann, T. Liedl, *Trends in Chemistry* **2019**, *1* (9), 799-814.
- [101] X. Lu, J. Liu, X. Wu, B. Ding, *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2193 – 2202.
- [102] C. K. McGinn, L. I. Laderman, N. Zimmermann, H.-S. Kitzerow, P. J. Collings, *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 062513.
- [103] P. J. Collings, P. van der Asdonk, A. Martinez, L. Tortora, P. H. J. Kouwer, *Liq. Cryst.* **2017**, *44*, 1165.
- [104] P. van der Asdonk, P. J. Collings, P. H. Kouwer, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27*, 1701209.
- [105] J. Y. Kim, K. Nayani, H. S. Jeong, H. J. Jeon, H.-W. Yoo, E. H. Lee, J. O. Park, M. Srinivasarao, H.-T. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 10362.
- [106] Y. J. Cha, M.-J. Gim, K. Oh, D. K. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 13627.
- [107] Y. J. Cha, D. K. Yoon, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604247.
- [108] Y. J. Cha, M. J. Gim, H. Ahn, T. J. Shin, J. Jeong, D. K. Yoon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18355.
- [109] S. T. Wu, A. M. Lackner, *Appl. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 2047.
- [110] F. Sanaa, J. F. Palierne, M. Gharbia, *Opt. Mater.* **2016**, *57*, 193.
- [111] L. Blinov, V. G. Chigrinov, *Electro-optic Effects in Liquid Crystal Materials*, Springer-Verlag, New York **1993**.
- [112] B. Zhang, H.-S. Kitzerow, *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 3250.
- [113] B. E. Sorensen, *Eur. J. Mineral.* **2013**, *25*, 5.

- [114] S. A. L. Linge Johnsen, J. Bollmann, H. W. Lee, Y. Zhou, *J. Microsc.* **2018**, *269*, 321.
- [115] D. Balakrishnan, G. D. Wilkens, J. G. Heddle, *Nanomedicine* (London) **2019**, *14* (7), 911–925.
- [116] G. Baur, A. Stieb, G. Meier, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *22*, 261.
- [117] N. Liu, T. Liedl, *Chem Rev.* **2018**, *118* (6), 3032–3053.
- [118] K. Martens, T. Funck, S. Kempter, E.-M. Roller, T. Liedl, B. M. Blaschke, P. Knecht, J. A. Garrido, B. Zhang, H.-S. Kitzerow, *Small* **2016**, *12*, 1658–1666.
- [119] A. Kuzyk, R. Jungmann, G. P. Acuna, N. Liu, *ACS Photonics* **2018**, *5*, 1151–1163.
- [120] T. G. Martin, H. Dietz, *Nat. Commun.* **2012**, *3* (1103), 1658–1666.
- [121] K. A. Simon, G. S. Shetye, U. Englich, L. Wu, Y.-Y. Luk, *Langmuir* **2011**, *27* (17), 10901–10906.
- [122] L. J. Yu, A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, *80* (1–4), 129–134.
- [123] A. F. Kostko, B. H. Cipriano, O. A. Pinchuk, L. Ziserman, M. A. Anisimov, D. Danino, S. R. Raghavan, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (41), 19126–19133.
- [124] H.-S. Park, A. Agarwal, N. A. Kotov, O. D. Lavrentovich, *Langmuir* **2008**, *24*, 13833–13837.
- [125] F. Hong, F. Zhang, Y. Liu, H. Yan, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 12584–12640.
- [126] J. Lydon, *Chromonics*. In: D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H-W. Spiess, V. Vill, editors. *Handbook of liquid crystals*. Vol. 2B. New York (NY):Wiley-VCH **1998**.
- [127] M. Kasha, *Radiat. Res.* **1963**, *20*, 55–70.
- [128] M. Kasha, H. R. Rawls, M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371–392.
- [129] O. P. Boiko,; R. M. Vasyuta,; O. M. Semenyshyn,; Yu. A. Nastishin,; V. G. Nazarenko, *Ukr. J. Phys. Opt.* **2008**, *9* (4), 236–246.
- [130] A. Speranza, P. Sollich, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (11), 5421.
- [131] H. H. Wensink, G. J. Vroege, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (13), 6868–6882.
- [132] L. Joshi, S.-W. Kang, D. M. Agra-Kooijman, S. Kumar, *Phys. Rev. E* **2009**, *80* (4), 041703.
- [133] J. W. Jones, L. Lue, A. P. Ormerod, G. J. T. Tiddy, *Liq. Cryst.* **2010**, *37* (6–7), 711–722.
- [134] J. P. de Almeida Martins, F. V. Chavez, P. J. Sebastiao, *Magn. Reson. Chem.* **2014**, *52* (10), 540–545.
- [135] L. Nguyen, M. Döblinger, T. Liedl, A. H.-Jungemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 912–916.
- [136] J.W. Strutt, *Phil Mag.* **1871**, *41*, 107-120, 274-279, 447-454.

- [137] G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- [138] M. Smoluchowski, *Ann. Phy.* **1908**, 25, 205-226.
- [139] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1910**, 33, 1275-1292.
- [140] P. Debye, *Ann. Phys.* **1921**, 39, 789-838.
- [141] B. H. Zimm, *J. Chem. Phy* **1948**, 16 (12), 1093-1099.
- [142] P. Debye, *J. Phys. Colloid Chem.* **1947**, 51 (1), 18-22.
- [143] B. Chu, *Laser light scattering*, Academic Press, New York, **1974**.
- [144] R. Pecora, *Dynamic light scattering, Applications of photon correlation spectroscopy*, Plenum Press New York, **1985**.
- [145] K. S. Schmitz, *an introduction to Dynamic light scattering by macromolecules*, Academic Press New York, **1990**.
- [146] D. Oberthuer, E. Melero-Garcia, K. Dierks, A. Meyer, C. Betzel, A. Garcia-Caballero, J.A. Gavira, *PlosOne* 7, **2012**, e33545.
- [147] P. Debye, *Ann. Physik Leipzig* **1915**, 46, 809.
- [148] U. Nöbbmann, *refractive index increment dn/dc values*, Malvern Panalytical, **2013**.
- [149] W. Burchard, M. Schmidt, W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **1980**, 13, 580.
- [150] W. Burchard, M. Frank, E. Michel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 807.
- [151] W. Burchard, *Adv. Polym. Sci.* **1983**, 48, 1– 124.
- [152] M. Schmidt, *Macromolecules* **1984**, 17, 553–560.
- [153] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover Publications, Mineola, NY, **2000**.
- [154] E. O. Schulz-DuBois, *Photon Correlation*, Lecture given at Viana do Castelo, Portugal, July 23, **1984**.
- [155] W. H. Stockmayer, M. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 407.
- [156] W. H. Stockmayer, M. Schmidt, *Macromolecules* **1984**, 17, 509.
- [157] A. Einstein, *Ann. Physik Leipzig* **1905**, 17, 549.
- [158] C. G. Lopez, O. Saldanha, K. Huber, S. Köster, *PNAS* **2016**, 113 (40), 11152-11157.
- [159] J. Selser, *Macromolecules* **1979**, 12 (5), 909-916.
- [160] P. A. Hassan, S.K. Kulshreshtha, *J Colloid Interface Sci* **2006**, 300 (2), 744-748.
- [161] P. Wang, T. A. Meyer, V. Pan, P. K. Dutta, Y. Ke, **2017**, 2, 359–382.

- [162] G. Zanchetta, F. Giavazzi, M. Nakata, M. Buscaglia, R. Cerbino, N. A. Clark, T. Bellini, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2010**, *107* (41), 17497-17502.
- [163] T. Bellini, G. Zanchetta, T. P. Fraccia, R. Cerbino, E. Tsai, G. P. Smith, M. J. Moran, D. M. Walba, N. A. Clark, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2012**, *109* (4), 1110-1115.
- [164] T. P. Fraccia, G. P. Smith, G. Zanchetta, E. Paraboschi, Y. Yi, D. M. Walba, G. Dieci, N. A. Clark, T. Bellini, *Nature Communications* **2015**, *6*, 6424.
- [165] K. Liu, D. Chen, A. Marcozzi, L. Zheng, J. Su, D. Pesce, W. Zajaczkowski, A. Kolbe, W. Pisula, K. Müllen, N. A. Clark, A. Herrmann, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2014**, *111* (52), 18596-18600.
- [166] S. Fan, D. Wang, A. Kenaan, J. Cheng, D. Cui, J. Song, *Small* **2019**, *15*, 1805554.
- [167] M. Siavashpouri, C. H. Wachauf, M. J. Zakhary, F. Praetorius, H. Dietz, Z. Dogic, *Nature Materials* **2017**, *16*, 849–856.
- [168] I. Dierking, S. Al-Zangana, *Nanomaterials* **2017**, *7*, 305.
- [169] K. Xia, J. Shen, Q. Li, C. Fan, H. Gu, **2020**, *14*, 1319–1337.
- [170] S. Fischer, C. Hartl, K. Frank, J. O. Rädler, T. Liedl, B. Nickel, *Nano Lett.* **2016**, *16* (7), 4282-4287.
- [171] T. Tørring, N.V. Voigt, J. Nangreave, H. Yan, K. V. Gothelf, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (12), 5636-5646.
- [172] A. Kuzuya, M. Komiyama, *Nanoscale* **2010**, *2*, 310-322.
- [173] DNA and RNA Molecular Weights and Conversions, www.thermofisher.com/de/de/home/references/ambion-tech-support/rna-tools-andcalculators/dna-and-rna-molecular-weights-and-conversions.html, Thermo Fischer Scientific **2020**.
- [174] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, „*Polymer: Synthese, Eigenschaften und Anwendung*“ Springer **2014**.

7. Anhang

7.1 Basensequenz der Gerüststränge und Klammerstränge für die DNA-Origami-Nanostrukturen

Basensequenz des einzelsträngigen Gerüststrangs p7249

GGGCGCGGTAATGATTCTACGATGAAAATAAAACGGCTGCTTCTCGATGAGTGCCTACTGGTTAACCCGTTCTGGAATGATA
 AGGAAAGACAGCCGATTATTGATTGGTTCTACATGCTCGTAAATTAGGATGGATATTATTTCTGTCAGGACTTATCTATTGTTGATAAACAGG
 CGCGTCTGCATTAGCTGAACATGTTTATTGTCGCTGCGACAGAACTTACCTTGTGCGTACTTATATTCTTATTACTGGCTGAAA
 ATGCCTCTGCCAAATTACATGTTGGCTGTTAAATATGGCATTCTCAATTAAAGCCCTACTGTTGAGCGTGGCTTACTGGTAAGAATTGATAA
 CGCATATGATACTAAACAGGCTTTCTAGTAATTATGATTCGGGTGTTATTCTTAAACGCCCTTACACGGTGGTATTCAACCCATTAAAT
 TTAGGTAGAAGATGAAATTAACTAAATATTGAAAAGTTCTCGGTTCTGCTTGCATTGATCAGCATTACATATAGTTATATAA
 CCCAACCTAAGCCGGAGGTTAAAGGAGTCTCAGACCTATGATTGATAATTCAACTATTGACTCTCTCAGCGCTTAATCTAAGCTATCGCTA
 TGTTTCAAGGATTCTAAGGAAAATTAAATAGCGACGATTACAGAAGCAAGGTTTCACTCACATATTGATTGACTGTTCCATTAAAAA
 AGGTAAATTCAAATGAAATTGTAATTAAATTGTTTCTGATGTTGTTCATCATCTCTTGCTCAGGTAATTGAAATGATAATTCCG
 CTCTGCGGATTGTAATTGATTCAAAGCAATCAGCGAATCCGTTATTGTTCTCCGATGAAAAGGTACTGTTACTGTATATTCTGA
 CGTTAACCTGAAAATCTCGAATTCTTATTCTGTTACGTGCAAATAATTGATATGGTAGGTTCAACCCCTCATTTCAGAAGTATAATCCA
 ACAATCAGGATTATTGATGAAATTGCACTATGATAATCAGGAATATGATGATAATTCCGCTCTGGTGGTTCTTGTCCGAAATGATAAT
 GTTACTCAAACTTAAAATAACGTCGGGCAAAGGATTAACGAGTTGCGAATTGTTGTAAGGCTAATCTAAATCTCAAATGTTA
 TCTATTGACGGCTTAATCTATTAGTTAGTGTCTGCTAAAGATATTAGATAACCTCCTCAATTCTCAACTGTTGATTGCCAATGACCAAGATA
 TTGATTGAGGTTGATATTGAGGTTAGCAAGGTGATGCTTAGATTTCATTGCTGCTGGCTCAGCGTGGACTGTTGAGGCGTGTAAATA
 CTGACCGCCTCACCTGTTTATCTCTGCTGGTGGCTGGTATTAAATGGCGATGTTAGGGCTACAGTCGCGCATTAAGACTAATAGC
 CATTCAAAAATTGCTGTGCCACGTATTCTACGCTTCAGGTCAGAAGGGTTCTATCTGTGGCCAGAATGCCCTTATTACTGGTGT
 GACTGGTGAATCTGCCAATGTAATAACGATTCAGACGATTGAGCGTCAAATGAGGTATTCCATGAGCGTTTCTGTTGCAATGGCT
 GCGGTAATTGTTGGATATTACAGCAAGGCCAGTGGTAGTTCTACTCAGGCAAGTGTGTTACTAATCAAAGAATTTGCTACAACG
 GTTAATTGCGTGTGGACAGACTCTTACTCGGTGGCCTACTGATTAAAAACACTCTCAGGATTCTGGTGTACCGTCCCTGCTAAATCC
 CTTAATCGGCCTCTGTTAGCTCCGCTCTGATTCAAACGAGGAAAGCACGTTACGTGCTCGTCAAAGCAACCATACTGGCCCTGTA
 CGGGCGCATTAAGCGCGGGGTGTTACGCGCAGCGTACACTTGCCAGGCCCTAGGCCGCTCCTCGCTTCT
 CCCTCCTTCGCCACGTTGCCGGCTTCCCGTCAAGCTCTAAATCGGGCTCCCTTAGGGTCCGATTAGTGTCTTACGGCAC
 CGACCCCCAAAAACTGATTGGGTGATGGTTCACGTAGTGGCCATGCCCTGATAGCGGTTTCCGACGTTGGAGTCCACGTTCT
 TAATAGTGGACTCTGTTCAAACGAAACACTCAACCTATCTGGCTATTCTTGATTATAAGGATTGCGATTCGGAAACCACCATCA
 AACAGGATTTGCCCTGCTGGGCAAACCGCGTGGACCGCTGCAACTCTCAGGGCCAGGCGGTGAAGGGCAATCAGCTGTTGC
 CCGTCTACTGGTAAAAGAAAAACCCCTGGGCCAATCGCAAACCGCCTCCCGCGCTGGCCGATTCAATGCACTGGCA
 CGACAGGTTCCGACTGGAAAGCGGGCAGTGGCAGCGCAACGCAATTATGAGGTAGCTCACTTACGGACCCAGGTTACACTTT
 GCTCCGGCTCGATGTTGGAATTGAGCGGATAACAATTACACAGGAAACAGCTATGACCATGATTACGAATTGAGCTCGTAC
 CGGGGATCTCTAGAGTCGACCTGCAAGGCGTCAAGCTGGCACTGGCGTGTGTTACACGCTGACTGGGAAACCCCTGGCGTACCC
 AACTTAATGCCCTGCAGCACATCCCCCTTCGCCAGCTGGCTAAGCGAAGAGGCCACCGATGCCCTCCCAACAGTGGCAGC
 CTGAATGCCGAATGCCCTTGCCTGGTTCGGCACCAGAAGCGGTGCCGAAAGCTGGCTACAGGAAGGCCAGCGAATTATTTGATGGCGTAC
 TCGTCGCCCCCAAACGGCAGATGCACGGTACGATGCGCCCATCTACACCAACGTGACCTATCCATTACGGCAATCCGCC
 CACGGAGAATCCGACGGGTTGTTACTCGCTCACCTTAATGTTGATGAAAGCTGGCTACAGGAAGGCCAGCGAATTATTTGATGGCGTAC
 TATTGGTAAAAATGAGCTGATTAAACAAAATTAAATGCGAATTAAACAAATATTACGTTACAATTAAATATTGCTTACAAATT
 GGGGCTTCTGATTCAACCGGGTACATGATTGACATGCTAGTTACGATTACGTTCATGATTCTGTTGCTCCAGACTCTCAGGCAATG
 ACCTGATAGCCTTGTAGATCTCAAAAATAGCTACCCCTCCGGCATTAAATTACAGCTAGAAGCGTTGAATATCATATTGATGGTATTGAC
 TGTCTCGGCCCTTCTCACCCCTTGAATTTACCTACACATTACTCAGGCGATTAAATATGAGGGTTCTAAATTATCCTT
 CGTTGAATAAAGGCTTCCCGCAAAGTATTACAGGGTACATGTTGGTACAACCGATTAGCTTATGCTCTGAGGCTTATTGCTTA
 A TTTGCTAATTCTTGCCCTGCTGTATGATTATTGGATGTT

Basensequenz des einzelsträngigen Gerüststrangs p7560

AGCTTGGCACTGGCCGTCGTTTACAACGTCGTACTGGAAAACCCCTGGCGTACCCAACTTAATGCCCTGCAGCACATCCCCCTTCG

CAGCTGGCGTAATAGCGAAGAGGCCCGCACCGATGCCCTCCAAACAGTTGCGCAGCCTGAATGGCGAATGGCGCTTGCGCTGGTTCCG
 GCACCAAGCGGTGCCGAAAGCTGGCTGGAGTGCATCTCCGAGGCCGACTGTCGTCGCTCCCTCAAACGGCAGATGCACGGT
 TAGCATGCCCATCTACACCAACGTGACCTATCCCATTACGGTCAATCCGCGTTGTTCCACGGAGAACGGACGGTTACTCGCTC
 ACATTTAATGTTGATGAAAGCTGGCTACAGGAAGGCCAGACCGAATTATTTGATGGCTTCTATTGGTAAAAAATGAGCTGATTAAACAAAATT
 TAATGCGAATTTAACAAAATTAACGTTACAATTAAATTTGATGCGTCTACGCTTGGGTTCTGATTATCAACCGGGTACATG
 TTGACATGCTAGTTACGATTACCGTCATCGATTCTCTGTTGCTCCAGACTCTCAGGCAATGACCTGATAGCCTTAGCTCAGATCTCAAAAAT
 AGCTACCCCTCCGGCATTAAATTATCAGCTAGAACGGTGAATATCATATTGATGGTACTGTCCTCCGGCTTCTCACCCCTTGAATCTT
 TACCTACACATTACTCAGGCATTGCAATTAAAATATGAGGGTTCTAAAATTTATCCTGCGTTGAAATAAGGCTCTCCGCAAAGTATTAC
 AGGGTCAATGTTTGGTACAACCGATTAGCTCTGAGGGCTTATGCTTAATTGCTAATTCTTGCGCTTGATGTTGAGTTG
 TGTTAATGCTACTACTATTAGTAGAATTGACGCCACCTTCAGCTCGCCCAAATGAAAATAGCTAAACAGGTTATTGACCAATTGCAAATGATCTA
 ATGGTCAAACAACTAACTACTCGTCGAGAATTGGGAATCAACTGTTATGGAATGAAACTTCCAGACACCGTACTTTAGTGCATATTAAAACATG
 TTGAGCTACAGCATTATTCAGCAATTAAAGCTAAGGCCATCCGAAAATGACCTTATCAAAGGAGCAATTAAAGGACTCTCAATCCGACC
 TGTTGGAGTTGCTCCGGCTGGTCTGGCGTTGAAGCTGAATTAAACCGATATTGAAGTCTTCGGGCTTCTTAATCTTGTGCAATCC
 GCTTGCCTCTGACTATAATAGTCAGGTAAGACCTGATTTGATTATGGTCAATTCTGTTCTGAACGTGTTAAAGCATTGAGGGGGATTCA
 ATGAATTTATGACGATCCGCGTATTGGACGCTATCCAGTCAAACATTACTATTACCCCTCTGCAAACAGCTTCTTGC
 CTATTTGGTTTATCGTCGCTGGTAAACGAGGGTTATGATAGTGTGCTTACTATGCGCTGAATTCTTGGCGTTATGATCTGCGATT
 GAATGTTGATTCTAAACTCAACTGATGAATCTTCACTGTAATAATGTTGTTCCGTTAGTCGTTTATTACGTAAGGTTTCTC
 CTGGTATAATGAGCCAGTTCTAAACCGATAAGGTAATTCAACATGATTTGAAATTAAACCATCTCAAGCCAAATTACTACTCGTTCTGG
 GTTCTCGCAGGGCAAGCCTATTCACTGAATGAGCAGCTTGTACGTTGATTGGTAATGAATATCCGGTCTTGTCAAGATTACTTGATGA
 AGGTAGCCAGCCTATGCCCTGGTCTGACACCGTCATGTCCTTCAAAGTGGTCACTCCGGTCCCTATGATTGACCGTCTGCC
 GTTCCGGCTAAGTAACATGGAGCAGGTGGCGGATTCGACACAATTATCAGGCGATGATAAACTCCGTTGACTTGTGCGCTTGG
 TATAATCGCTGGGGTCAAAGATGAGTGTGTTAGTGTATTCTTGCCTTCTGTTAGTGGTGCCTCGTAGTGGCATTACGTTACCG
 TTAATGAAACTCCTCATGAAAAAGCTTTAGTCTCAAAGCCTCTGAGCCGTTGCTACCCCTCGTCCGATGCTCTTCGCTGAGGGT
 ACGATCCCGCAAAGCGCCCTTAACCCCTGCAAGCCTCAGCGACCGAATATCGGTTATGCGTGGCGATGGTGTGCTATTGCGC
 GCAACTATCGGTATCAAGCTGTTAAGAAATTACCTCGAAAGCAAGCTGATAAACCGATAAAAGGCTCTTGGAGCCTTTGGAG
 TTTCAACGTAAAAAATTATTGCAATTCTTAGTGTCTTCTTCTACTCCGCTGAAACTGTTAGTGGTGTGAGGAGTCTGCTGAGGGT
 CTGGTACGGAAACTCAGTGTACGGTACATGGGCTCTGGGCTGCTACCCCTGAAAATGAGGGCTGCTGGAATGCTACAGGCGTTGAGTTG
 GAGGGTGGCGGTTCTGAGGGTGGCGTACTAACCTCTGAGTACGGTACGATACCCATTCCGGCTATACTTATCAACCCCTCGACGGCA
 CTTATCCGGCTGGTACTGAGCAAACCCCGCTAATCTAACCTCTGAGGAGTCTCAGCCTCTTAATCTTGTGAGGAGTCTGAGGGTGGCG
 CCGAAATAGGCAGGGGCAATTACTGTTACGGGACTGTTACTCAAGGCACTGACCCGTTAAAACCTTACCGAGTACACTCCTGATCATC
 AAAAGCCATGTATGACGTTACTGGAACCGTAAATTAGAGACTGCGCTTCCATTCTGGTTAATGAGGATTATTGTTGTAATCAAG
 GCCAATCGCTGACCTGCCCAACCTCTGCAATGCTGGCGGCTCTGGTGGTCTGGTGGCGCTGAGGGTGGCTCTGAGGGTGGCG
 AGGGTGGCGGTTCTGAGGGTGGCGTCTGAGGGAGGCGGTTCCGGTGGCTGGTCCGGTGTATTGTTGATTATGAAAAGATGGCAA
 ACGCTAATAAGGGGCTATGACCGAAAATGCCGATGAAAACCGCCTACAGTCTGACGCTAAAGGCAAACCTGATTCTGCGCTACTGATTACG
 GTGCTGCTATCGTGGTTCTGGTGAACGTTCCGGCTGCTAATGGTAAAGGTGACTGGTGTGATTGCTGGCTGGCTTAATTCC
 AGTCGGTACGGTATAATTACCTTAATGAATAATTCCGCAATTACCTCCCTCAATGGTGAATGTCGCCCTTGCTTGGCGCTG
 GTAAACCATGATTTCTATTGATGGTACAAACAAACTTACCGTGGTGTCTTGCCTTCTTATGTTGCTGATTTGCTGGCC
 TGCTAACATACTCGTAATAAGGAGTCTTAATCATGCCAGTCTTGGTATTCCGTTATTGCTTCTGCTTCTGTTCTGGTAATT
 CGGCTATCTGCTTACTTTCTAAAGGGCTCGTAAGATAGCTATTGCTATTGTTCTGCTTATTGCTTCTGCTTCTGGTAATT
 GGGTATCTCTGATATTAGCGCTCAATTACCCCTGACTTGTGAGGGTGTGCTAGTAACTCCCGCTAATGCGCTCCCTGTTTGT
 TCTCTGTAAGGCTGCTATTGCTAAACAAAAATCGTTATTGGTGGATAAAATATGGCTTATTGTTGTAACGGCTAA
 TAGGCTCTGGAAAGACGCTCGTAGCGTGGTAAGATTAGGATAAAATTGAGCTGGGCAAATAGCAACTAATCTGATTAAAGGCT
 CCCGCAAGTCGGAGGTTGCTAAACGCCCTCGCGTCTAGAATACGGATAAGCCTTATGCTGATTGCTTGTATTGGCGCG
 GTATTGCGCTGTAAT

TCCTACGATGAAAATAAAACGGCTTGTCTCGATGAGTGGTACTGGTTAACCGTCTTGGATGATAAGGAAAGACAGCCGATT
 ATTGATTGGTTCTACATGCTCGAAATTAGGATGGATATTTCCTGTCAGGACTTATCTATTGTTGATAAACAGGCCGTTCTGCATTAGCTGAACA
 TGTGTTATTGTCGCTGGACAGAACTTACCTTGTGGTACTTATCTTACTGGTCGAAATGCCTGCTCAAATTACATGTTG
 CGGTGTTAAATATGGCATTCTCAATTAGCCCTACTGTTGAGCCTGGCTTACTGTAAGAATTGATAACGCATGATACTAACACGGCTTT
 CTAGTAATTATGATTCCGGTATTCTTACACGGCTTACAGCATTACATAGTTATATAACCCAAACCTAAGCCGAGGTTAAAA
 AAAATATGAAAAGTTCTCGCTTGTCTGCATTGGATTCAGCATTACATAGTTATATAACCCAAACCTAAGCCGAGGTTAAAA
 GGTAGTCAGACCTATGTTGATAAAATTCACTATTGACTCTCAGCGCTTAATCTAGCTATGTTCAAGGATTCTAAGGGAAAATTA
 TTAATAGCGACGATTACAGAAGCAAGGTTACACTCACATATGATTATGACTGTTCCATTAAAAGGTAATTCAAATGAAATTGTTAAATGTAAT
 TAATTTGTTCTGATGTTGTTCATCTCTTGTCAAGGTAATTGAAATGAAATTGCGCTGCGGATTGTAACGGTATTCAAA
 GCAATCAGCGAATCCGTTGTTCTCCGATGTAAGGACTGTTACTGTATTCATGACGTTAACCTGAAAATCTACGCAATTCTTATTCT
 GTTTACGTGCAAATAATTGATGGTAGGTTCTAACCCCTCCATTACAGAAGTATAATCCAAACATCAGGATTATATTGATGAAATTGCCATCATGAT
 ATACAGGAATATGATGATAATTCCGCTCTCTGGTGGTTCTTGTCCGAAAATGATAATGTTACTCAACTTTAAAATAACGTTGGCAAGG
 ATTTAATACGAGTTGCGAATTGTTGTAAGTCTAATACTCTAAATGTTACTTGTACGCGCTTAATCTATTGAGGTTGATATTGAGGTTCAGCAAGGTGATGCT
 ATATTAGATAACCTCCTCAATTCTTCAACTGTTGATTGCCACTGACCAGATATTGATTGAGGTTGATATTGAGGTTCAGCAAGGTGATGCT
 TTAGATTTCATTCGCTGGCTCTAGCGTGGCACTGTTGAGCGGTTAATACTGACCGCCTCACCTGTTCTGCTGGTGGT
 GTTGGTATTGATGGGATTTAGGGTACGTTGCGCATTAAAGACTAATGCCATTAAATGCTGTCAGTGGTACGTTGCTCTTACGCTT
 CAGGTAGAAGGGTCTATCTGTTGCCAGATGCCCCTTACTGGCTGTGACTGGTAATGCCAATGAAATAATCCATTAGACGA
 TTGAGCGTCAAATGAGGTTTCCATGAGCGTTCTGGCTGCAATGGCTGGGTAATATTGCTGGATATTACAGCAAGGGCAGAGTT
 GAGTTCTCTACTCAGGCAAGTGTATTACTAAATGAGTATTGCTACAACGGTTAATTGCGTGTGGACAGACTCTTACTCGTGGCC
 TCACTGATTATAAAACACTCTCAGGATTCTGGCGTACCGTCTGCTAAACCTTAAATCGGCCCTCTGTTAGCTCCGCTCTGATTCTAACGA
 GGAAAGCACGTTACGTGCTCGTCAAAGCAACCATACTGCGCCCTGTAGCGCCGCTCTCGCTTCTCCCTCTCGCCACGTTGCCGGCTTCCCGTCAA
 GCTCTAAATCGGGGCTCCCTTAGGGTCCGATTAGTGTCTTACGGCACCTCGACCCCAAAACTGATTGGGTGATGGTACGTA
 GGGCCATGCCCTGATAGACGGTTTCCGCTTGTGAGCTTACGTTCTTAAATGACTTGTGAACTGGGAAACACCTAACCC
 TATCTCGGCTATTCTTGTATTAAAGGATTGCGGATTGCGAACACCACAAACAGGATTTCGCTGCTGGGCAAACCGCGTGG
 CCGCTGCGCAACTCTCAGGGCAGCGGTGAAGGGCAATCAGCTGTTGCCGCTCACTGGTGTGAAAGAAAACCACCTGGCGCC
 CAATACGCAAACGCCCTCCCCGCGCTGGCGATTCAATGAGCTGGCACGACAGGTTCCGACTGGAAAGCGGGAGTGAGCG
 CAACGCAATTATGAGGTTGCTCACTTACAGGACCCAGGCTTACACTTGTCTCCGCTGTGTTGAGGTAACAAGCACACAGTAG
 AATTTCACACAGGAAACAGCTATGACCATGATTACGAATTGAGCTGGTACCCGGGATCTCCGCTTTATCGAGGTAACAAGCACACAGTAG
 CTTAACGGCTTACTCATTACACCAACCAGGAGGTCAGAGTGTGGAGAAATGATTATGTAATGCGTCAGCGATTCAAGGCCCCTATAT
 TCGTCCCACCGACGAGTTGCTACAGATGGCAGGGCGACTGCGTATCATAGAGTCACTCCAGGGCAGGGTAAAGATTAGAAGCGG
 GGTTATTGGCGGACATTGCTATAAGGTTGACAATTCAAGGACACTTAAGTCGCGCATGAATTCAAACCAACTTAAAGAACAT
 CCACCCCTGGCTTCTCTGAGAA

Basensequenz des einzelsträngigen Gerüststrangs p8064

GGCAATGACCTGATAGCCTTGAGATCTCTAAAAAAGCTACCCCTCCGGCATTAAATTATCAGCTAGAACGGTTGAATATCATATTGATGGT
 GATTGACTGTCTCCGGCTTCTCACCCCTTGAATCTTACACATTACTCAGGCATTGCTTAAATATGAGGTTCTAAATTTTAT
 CCTTGGCTGAAATAAGGCTCTCCGCAAAGTATTACAGGGTATAATGTTGGTACAACCGATTAGCTTATGCTCTGAGGCTTATTGCTTA
 ATTTGCTAATTCTTGCCTGCTGTATGATTATGGATGTTAATGCTACTATTAGTAAATTGATGCCACCTTCACTGGCTCGCCAAATGAA
 ATATAGCTAACAGGTTTGACCATTTGCGAAATGTATCTAATGGTCAAACCTACTCGTCCGAGAATTGGAATCAACTGTTATATGGA
 ATGAAACTCCAGACACCGTACTTAGGTCATATTAAACATGTTGAGCTACAGCATTATTCAGCAATTAGCTCTAAGCCATCCGAAAAA
 TGACCTCTTACAAAGGAGCAATTAAAGGACTCTCTAATCCGACCTGTTGGAGTTGCTTCCGGCTGGCTTGAAGCTCGAATTAAA
 ACGCGATATTGAAGTCTTCGGCTCTTAATCTTTGATGCAATCCGCTTGCTCTGACTATAATAGTCAGGGAAAGACCTGATTGATTTA

Basensequenz des einzelsträngigen Gerüststrangs p8634

ATATGCTACTACTATTAGTAGAATTGATGCCACCTTTCAGCTCGGCCAAATGAAATATAGCTAAACAGGTTATTGACCATTGCGAAATGTA
TCTAATGGTCAAACTAAATCTACTCGTCGAGAATTGGAATCAACTGTTATGGAATGAAACTCCAGACACCGTACTTAGTTGCATTTA
AAACATGTTGAGCTACAGCATTATTCAGCAATTAGCTAAGCCATCCGAAAAATGACCTTATCAAAGGAGCAATTAAAGGTACTCTC
TAATCCTGACCTGTTGGAGTTGCTCCGGTCTGGTCGTTGAAGCTCGAATTAAACCGCATTTGAAGTCTTCGGCTTCTCTTAAT
CTTTTGATGCAATCCGCTTGCTCTGACTATAATAGTCAGGGTAAAGACCTGATTTGATTGTCATTCTCGTTCTGAACGTTTAAA
GCATTTGAGGGGGATTCATGAATTTAGCAGTCCGCACTATTGACGATCCGCTATCCAGCTAAACATTACTATTACCCCTCTGGAAAC
TTCTTTGCAAAAGCCTCTGCTATTGGTTTATCGCTCTGGTAAACGAGGGTTAGTGTGCTCTACTATGCGCTCAATTCTT
TTGGCGTTATGATCTGCATTAGTGAATGTTGATTCTAAACTCAACTGATGAATCTTCTACCTGATAATGTTCCGTTAGTCGTTT
ATTAACGCTAGATTTCTCCCCAACGTCCTGACTGGTATAATGAGGCCAGTCTAAATCGCATAGGTAATTCAAATGATTAAGGTGAAATT

AACCATCTAAGCCCAATTACTACTCGTTCTGGTCTCGTCAGGGCAAGCCTTATTCACTGAATGAGCAGCTTGTACCGTTACGGTATTGGG
TAATGAATATCCGGTTCTGTCAAGATTACTCTGATGAAGGTAGCCAGCCTATGCCCTGGCTGTACACCCTCATCTGCCTCTTCAA
GTTGGTCAGTCGGTCCCTTATGATTGACCGTCTGCCCTCGTCCGGCTAAGTAACATGGAGCAGGTGCGGGTACACACAATTATCA
GGCGATGATACAAATCTCGTTGACTTGTGCGCTGGTATAATCGCTGGGCTAAAGATGAGTGTGTTAGTGTATTCTTGCCCTTT
CGTTTAGGTTGGTGCCTCGTAGTGGCATTACGTATTTACCGTTAATGGAAACTCCTCATGAAAAAGTCTTAGTCCCAAAGCCTCTGT
AGCCGTTGCTACCCCGTCCGATGCTGCTTCGCTGAGGGTACGATCCGCAAAGCGGCTTAACCCGCAAGCCTCAGCG
ACCGAATATCGGTTATCGCTGGCGATGGTGTGCTTGCCTGAGGGTACGATCCGCAAAGCGGCTTAACCCGCAAGCCTCAGCG
GCTGATAAACGATACAATTAAAGGCTCCTTGGAGCCTTTGGAGATTCAACGTGAAAAAATTATTTCGCAATTCCCTAGTTGTT
CCTTCTATTCTCACTCCGCTGAAACTGTTGAAAGTGTGTTAGCAAAATCCCACAGAAAATTCAACGTCTGGAAAGACGACAAAAC
TTAGATCGTTACGCTAACATGAGGGCTGTGGAATGCTACAGGCGTTGAGTTGACTGGTACGAAACTCAGTGTACGGTACATG
GGTCCTATTGGCTTGCTATCCCTGAAAATGAGGGTGGTGGCTCTGAGGGTGGCGTTCTGAGGGTGGCGTTCTGAGGGTGGCGGTAC
TAAACCTCCTGAGTACGGTACACCTATTCCGGCTATACTTATATCACCCCTCGACGGCATTATCCGCTGGTACTGAGCAAACCC
GCTAATCCTAATCCTCTTGAGGAGTCTCAGCCTTAATACTTCATGTTCAGAATAATAGGTCGAAATAGGCAGGGGCATTAACGT
TTACCGGACTGTTACTCAAGGCACTGACCCCGTAAAACCTTACCGAGTACACTCCTGTATCATCAAAGCCATGTATGACGCTTACTGGA
ACGGTAATTAGAGACTCGCCTTCCATTCTGGTTAATGAGGATTATTGTTGTAATCAAGGCAATCGTGCACCTGCCTAACCC
TCCTGTCATGCTGGCGGCGCTGGTGGTGGCTCTGGTCCGGTGAATTGAGATTGAAAAGATGCAACGCTATAAGGGGCTATGACGAA
AATGCCATGAAAACCGCCTACAGTGCAGCTAAAGGCAAACCTTGATTCTGTCGCTACTGATTACGGTGTGCTGATGGTTCTGGT
GACGTTCCGGCTTGCTAATGGAATGGTACTGGTGAATTGCTGGCTCTGGCTCTGGTCCGGTGAATTGAGATTGAAAAGATGCAACGCT
CCTTAAATGAAATAATTCGGTCAATTACCTCCCTCCCTAATCGGTGAATGTCGCCCTTGTCTTGGCTGGTAAACCATATGAATT
TCTATTGATTGTGACAAATAAAACTTACCTCCCTCCCTAATCGGTGAATGTCGCCCTTGTCTTGGCTGGTAAACCATATGAATT
ACTCGCTAATAAGGAGTCTTAATCATGCCAGTCTTGGTATTCCGTTATTGCGTTCCCTCGGTTCTGGTAAACCATATGAATT
CTGCTTACTTTCTAAAGGCTCGTAAGATAGCTATTGCTATTGCTTGTCTCTTGGCTGGTAAACCATATGAATT
TATCTCTCTGATATTAGCGCTCAATTACCCCTGACTTGTGTCAGGTTCTGAGTTCTCCGCTTAATGCGTTCCCTCGGTTCTGGTAA
CTCTCTGTAAGGCTGCTTTGACGTTAACAAAAACGTTCTTGGATTGGATAAAATATGGCTGTTATTGTAAC
GGCAAATTAGGCTCTGGAAAGCGCTCGTAGCGTTGGTAAGATTAGCTGGTCTTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCT
GGCTCAAAACCTCCCGCAAGTCGGAGGTTCGCTAAACGCCCTCGCGTCTTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCT
GGCGCGGTAATGCTCGTACGATGAAAATAAAACGGCTGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCTGGCT
AAGGAAAGACAGCGATTGATTGGTTCTACATGCTCGAAATTAGGATGGGATTATTTCTGTTGAGGACTTCTATTGTTGATAAA
CAGCGCGTCTGCTGATTAGCTGAACATGTTGTTATTGCTGCTGGACAGAAATTACCTTACCTTGTCTGGACTTATTTCTTATT
GGCTCGAAAATGCCCTGCCAAATTACATGTTGGCTGTTAAATGGCATTCTCAATTAGCCCTACTGTTGAGGCTGGCTTACTGG
TAAGAATTGATAACGCAATGATACTAACAGGTTCTAGTAAATTGATTCCGGTGTGTTATTCTTACACCGCTTACACACCGTC
GGTATTCAAACCATTAATTAGGTAGCAGAAGATGAAATTAACTAAATATTGAAAAGTTCTCGCTTGTCTGGCTGGATTGATTG
CATCAGCATTTACATAGTTATATAACCCAACCTAACGGGGAGGTTAAAGGTAGTCTCTCAGACCCATGATTGATAAACTTCACT
CTTCTAGCGTCTTAATCAAGCTATCGCTATGTTCAAGGATTCTAAGGGAAAATTAAATTAGCGACGATTACAGAAGCAAGGTTATT
TCACATATATTGATTGACTGTTCCATTAAAAAGGTAATTCAAAATGAAATTGTTGATGTTCTGATGTTGTTCT
TCTCTTTGCTCAGGTAAATTGAAATGAATAATGCCCTGCGGATTGTAATTGGTATTCAAAGCAATCAGGCAATCCGTTATTGTT
TCCCGATGTAAGGTTACTGTTACTGTATTACATGCTACGTTAACCTGAAAATCTACGCAATTCTTATTGTTCTGGTCTGGCT
GATATGGTAGGTTCTAACCTCCATTATTGAGGTTAACTCAAAACACAGGTTAAAGGTAGTCTCTCAGACCCATGATTGATAAT
ATGATAATTGCTCCTCTGGTTCTTGTCCGAAAATGATAATGTTACTCAAACCTTAAATTAAACGTTGGCAAAGGATTAA
TACGAGTTGCGAATTGTTGAAAGTCTAATACTTCAAAATCTCAAATGTTATTGACGGCTTAATCTATTGTTAGTGTCT
AGATATTAGATAACCTCTCAATTCCCTCAACTGTTGATTGCAACTGACCGAGATTGAGGGTTGATTTGAGGTTAGCAGCAAG
GTGATGCTTATTGTTCTGGCTCTCGCGTGGACTGTTGAGGGTGTAAACTGACGGCTTAATCTATTGTTAGTGTCT
TGCTGGGGTTCTGGTATTGAGGCTATCAGTCGCGCATTAAAGACTAATGCCATTAAACCATATTGCTGTGC

CACGTATTCTACGCTTCAGGTAGAAGGGTCTATCTGTTGCCAGAATGTCCTTATTACTGGTCGTGACTGGTAATCTGCCAA
TGTAAATAATCCATTACGACGATTGAGCGTCAAAATGTAGGTATTCATGAGCGTTCTGCAATGGCTGGCGTAATATTGTTCTGG
ATATTACAGCAAGGCCAGTGTGAGTTCTACTCAGGCAAGTGTATTACTAAAGAAGTATTGCTACACCGTTAATTCGCGT
GATGGACAGACTCTTACTCGGTGCCCTACTGATTATAAAACACTCTCAGGATTCTGCCGTACCGTTCTGCTAAACCGTTAATTCGCGT
GCCTCTGTTAGCTCCCGCTGATTCTAACGAGGAAAGCACGTTACGTGCTCGTAAAGCAACCATAGTACCGCCCTGAGCGCG
ATTAAGCGCGCGGGTGGTACGCGACCGCTACCTGCCAGGCCCTAGCGCCGCTCTCGCTTCCCT
TTCTCGCCACGTCGCCGGCTTCCCGTCAAGCTCTAAACGGGGCTCCCTAGGGTCCGATTAGTGTGTTACGGCACCTCGACCC
CAAAAAACTGATTGGGTGATGGTCACGTAGTGGCCATGCCCTGATAGACGGTTTCGCCCTTGACGTTGGAGTCCACGTTAA
TAGTGGACTCTGTTCCAAACTGAAACAACACTCAACCCATCTGGGTTATTCTTGATTATAAGGATTGCGGATTCGGAACCCAT
CAAACAGGATTTGCCGCTGGGCAAACCGCGTGGACCGCTGCTGCAACTCTCAGGGCAGGCGGTGAAGGGCAATCAGCTGTT
GCCGCTCACTGGTAAAAGAAAACCCTGGCGCCAAACGCAACCGCTCTCCCGCGCGTTGGCGATTCTAAATGCGACTG
GCACGACAGGTTCCGACTGGAAGCGGGCAGTGAACGCAACCGAATTATGTGAGTTAGCTCACTCATTAGGCACCCAGGTTACACT
TTATGCTTCCGCTCGATGTTGTGAAATTGTGAGCGATAACAATTACACAGGAAACAGCTATGACCATGATTACGAAATTGAGCTCGG
TACCCGGGATCCATTCTCGTGAACGGTGCATTATCATCTCCATAAAACAAAACCGCGTAGCGAGTTAGATAAAATACCC
GCGAGTGCAGGATTGTTATGAAATTGGGTTAACATCTATGTTGACAGAGAGGGCAAGTATCGTTCCACCGTACTCGTATA
ATTTGACCGTACGTCATTCTGCACATTGCAAATGGGATTGTTCTCATTAGACTTAAACCTCTGGAATATTGATGCGACTC
TATATCTACCTCATCTACATAAACACCTCGTGAATGCTGCATGGAGACAAGACACCGGATCTGCACACATTGATAACGCCAATCTT
GCTCAGACTCTAACCTGACTTATAACCTCTGCAATGTCGTTAGCTCAGCTAAACGGTATCAGCAATGTTATGAAAGAAAACAG
TAAGATAACTCAACCCGATGTTGAGTACGGTCATCTGACACTACAGACTCTGGCATCGCTGAAAGACCGACCGGAAATTGAGCTT
CACAACGGTTATTTACAAAACCGATCTACTCTCCTTGATGCGAATGCCAGCGTACAGCATATGCAAGATACTCACCTGCATCTGAA
CCCATTGACCTCAACCCGTAATAGCGATGCGTAATGATGTCGATAGTTACTAACGGGCTTGTGATTAACCGCGACTGCCGAGAAACTCT
GTCACCACTGCACTGCTGATAACAGGAGTCTCCAGGATGCCGAAACAAGAAAAGTGGTCCGCTTACGGACTTCGTTCCAG
GTTAGCAACGCTACTCCATCCGAGATAACACCTCGTAATACTCACGCTGCTGTTGAGTTGATTTGCTGTTCAAGCTAACACG
CAGTTCCCTACTGTCGCAATCCTCGTTCTCGTGGCGCGTTGATGTTGCTGTTCTTCCCGTACCCAGCAGTCCAG
ACAATCGATGGTGTACCATGGAAAAGGCTCGTCAAATCCCAGTCGTCATGCATTGCGCTCTGCCGCTCACCGCAGTGC
AGAGTTAATTGCTACTCGAACCTCTGTTACTGATAAGTCCAGATCCTCTGGCAACTGACAAGTCCGACAACCCGAAACG
AGGCGTCTCGTTCATCTCGATGCCACACTCACAAACATGAGTGGCAGATAGCCTGGTGGTCAGGGCGCATTATTGCTG
TTGCGCTGAATTCTCTATTCTGATGCTGAATCAATGATGTCGCTCATTTCTTATTAACCCCTGAACTGTTGTTAACG
GCGAATAAAAGCTGGCACTGGCGCGTTAACACGCTGACTGGAAAACCGTGGCGTACCCAACTTAATGCCCTGCAGCACATC
CCCCCTGCCAGCTGGCGTAAGCGAGAGGCCGACCGATGCCCTCCAAACAGTGGCGCAGCCTGAATGGCGAATGGCGTT
CTGGTTCCGGCACAGAAGCGGTGCCGAAAGCTGGCTGGAGTGGATCTCTGAGGGCGACTGTCGTCGCTCCCTCAA
GATGCGACGGTTACGATGCCCATCACCAACGTCGACCTATCCATTACGGTCAATGCCGTTGTTCCACGGAGAATCCGACGGG
GTTACTCGCTCACATTAAATGTTGATGAAAGCTGGTACAGGAAGGCCAGACGCGAATTATTTGATGGCGTCCATTGGT
CTGATTAAACAAAATTAAATGCGAATTAAACAAATTAACGTTACAATTAAATTTGTTACATCTTGTGTTGGTAA
ATTATCAACCGGGTACATATGATTGACATGCTAGTTACGATTACGTTCATCGATTCTGTTGCTCCAGACTCTCAGGCAATGAC
TAGCCTTGTAGATCTCTAAACAGTACCCCTCCGGCTTAATTACGCTAGAAGCGTGAATATCATATTGATGGTATTGACTG
CCGGCCTTCTCACCTTGAATCTTACCTACACATTACTCAGGCGATTAAATATGAGGGTCTAAACCGATTAGCTCTG
AAATAAAGGCTCTCCCGCAAAGTATTACAGGGTCAAATGTTGGTACAACCGATTAGCTCTGAGGCTTATTGCTTA
CTAATTCTGCCTTGCCTGATGATTATTGGATGTT

Tab. 7.1: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 1LS-Origami-Nanoscheiben.

Start	End	Sequenz	Länge
12[79]	10[80]	AAATTAAGTTGACCATTAGATACTTTGCG	30
2[271]	0[272]	GTTTTAACTTAGTACCGCCACCCAGAGCCA	30
19[96]	21[95]	CTGTGTGATTGCCTTGCCTCACTAGAGTTGC	32
18[255]	20[248]	AACAATAACGTAAAACAGAAATAAAATCCTTGCCCGAA	40
4[143]	3[159]	TCATCGCCAACAAAGTACAACGGACGCCAGCA	32
9[192]	11[191]	TTAGACGGCCAATAAGAAACGATAGAAGGCT	32
12[271]	10[272]	TGTAGAAATCAAGATTAGTTGCTCTTACCA	30
1[128]	4[128]	TGACAACTCGCTGAGGCTTGCATTATACCAAGCGCGATGATAAA	44
18[47]	16[48]	CCAGGGTTGCCAGTTGAGGGGACCCGTGGGA	32
14[207]	12[208]	AATTGAGAATTCTGTCCAGACGACTAACCAA	32
16[207]	14[208]	ACCTTTTATTTAGTTAATTCTAGGGCTT	32
4[255]	6[248]	AGCCACCACTGTAGCGCGTTTCAAGGGAGGGAAAGGTAAA	40
8[175]	6[176]	ATACCCAACAGTATGTTAGCAAATTAGAGC	30
9[128]	11[127]	GCTTCAATCAGGATTAGAGAGTTATTTCA	30
6[175]	4[176]	CAGCAAAAGGAAACGTCACCAATGAGCCGC	30
6[47]	4[48]	TACGTTAAAGTAATCTTGACAAGAACCGAACT	32
20[47]	18[48]	TTAATGAACTAGAGGATCCCCGGGGGTAAACG	32
11[128]	13[127]	TTTGGGGATAGTAGTAGCATTAAAAGGCCG	30
20[111]	18[112]	CACATTAAAATTGTTATCCGCTCATGCGGGCC	32
21[224]	23[223]	CTTTAGGGCTGCAACAGTGCAACACGTG	30
4[239]	2[240]	GCCTCCCTCAGAATGGAAAGCGCAGTAACAGT	32
12[207]	10[208]	GTACCGCAATTCTAAGAACGCGAGTATTATT	32
1[64]	4[64]	TTTATCAGGACAGCATCGGAACGACACCAACCTAAAACGAGGTCAATC	48
2[143]	1[159]	ATATTCGGAACCATCGCCACGCAGAGAAGGA	32
15[224]	17[223]	CCTAAATCAAAATCATAGGTCTAACAGTA	30
11[160]	12[144]	CCAATAGCTCATCGTAGGAATCATGGCATCAA	32

7. Anhang

13[64]	15[63]	TATATTTGTCATTGCCTGAGAGTGGAAAGATT	32
9[96]	11[95]	CGAAAGACTTGATAAGAGGTCATATTCGCA	32
7[224]	9[223]	AACGCAAAGATAGCCAACAAACCTGAAC	30
1[96]	3[95]	AAACAGCTTTGCGGGATCGTCAACACTAAA	32
13[128]	15[127]	GAGACAGCTAGCTGATAAATTAATTTTGT	30
11[64]	13[63]	GATTTAGTCAATAAAGCCTCAGAGAACCTCA	32
14[271]	12[272]	TTAGTATCACAATAGATAAGTCCACGAGCA	30
6[143]	5[159]	GATGGTTGAACGAGTAGTAAATTACCATTA	32
12[111]	10[112]	TAAATCATATAACCTGTTAGCTAACCTTAA	32
4[207]	2[208]	CCACCCCTATTACAAACAAACCTGCCTA	32
0[175]	0[144]	TCCACAGACAGCCCTCATAGTTAGCGAACGA	32
22[239]	20[240]	TTAACACCAGCACTAACAACTAACCGTTATTAA	32
18[271]	16[272]	CTTTTACAAAATCGTCGCTATTAGCGATAG	30
7[248]	9[255]	GTTTATTTGTCACAATCTACCGAAGCCCTTAATATCA	40
3[224]	5[223]	TTAAAGCCAGAGCCGCCACCCCTCGACAGAA	30
12[175]	10[176]	TTTTATTTAAGCAAATCAGATATTTTGT	30
17[32]	19[31]	TGCATTTCCCAGTCACGACGGCCTGCAG	30
17[96]	19[95]	GCTTCCGATTACGCCAGCTGGCGCTGTTTC	32
10[143]	9[159]	CCAACAGGAGCGAACCAAGACCGGAGCCTTAC	32
16[143]	15[159]	GCCATCAAGCTCATTAAACCACAAATCCA	32
0[47]	1[31]	AGAAAGGAACAACTAAAGGAATTCAAAAAAA	31
15[128]	18[128]	TAAATCAAAATAATTGCGCTCTCGAACCCAGGCAAAGGGAAAGG	44
23[96]	22[112]	CCCGATTAGAGCTTGACGGGGAAAAAGAATA	32
10[239]	8[240]	GCCAGTTAGAGGTAATTGAGCGCTTAAGAA	32
18[63]	20[56]	ATTAAGTTACCGAGCTCGAACCGGGAAACCTGCGTGC	40
10[47]	8[48]	CTGTAGCTGACTATTATAGTCAGTTATTGA	32
16[47]	14[48]	ACAAACGGAAAAGCCCCAAAAACACTGGAGCA	32
8[79]	6[80]	AATACTGCCAAAAGGAATTACGTGGCTCA	30
13[160]	14[144]	GTAATAAGTTAGGCAGAGGCATTATGATATT	32

7. Anhang

16[79]	14[80]	GCGAGTAAAATTTAAATTGTTACAAAG	30
4[79]	2[80]	GCGCAGACAAGAGGCAGAATCCCTCAG	30
10[111]	8[112]	TTGCTCTTCAAATATCGCTTGAGGGGGT	32
21[160]	22[144]	TCAATATCGAACCTCAAATATCAATTCCGAAA	32
10[271]	8[272]	ACGCTAACACCCACAAGAATTGAAAATAGC	30
22[47]	20[48]	CTCCAACCGCAGTGAGACGGCAACCAGCTGCA	32
15[64]	18[64]	GTATAAGCCAACCGTCGGATTCTGACGACAGTATCGGCCAAGGCG	48
1[224]	3[223]	GTATAGCAAACAGTTAATGCCAATCCTCA	30
10[79]	8[80]	GATGGCTTATCAAAAGATTAAGAGCGTCC	30
13[256]	15[255]	GTTTATCAATATCGTTATACAAACCGACCGT	32
20[175]	18[176]	ATTATCATTCAATATAATCCTGACAATTAC	30
23[192]	22[208]	ACCCTCTGACCTGAAAGCGTAAGACGCTGAG	32
14[143]	13[159]	CAACCGTTCAAATCACCATAATTGAGCCA	32
3[96]	5[95]	ACACTCATCCATGTTACTTAGCCGAAAGCTGC	32
12[143]	11[159]	TTCTACTACGCGAGCTGAAAAGGTTACCGCGC	32
22[111]	20[112]	GCCCGAGAGTCCACGCTGGTTGCAGCTAACT	32
0[207]	1[191]	TCACCAAGTACAACACTACAACGCCTAGTACCAAG	32
14[175]	12[176]	CATGTAATAGAATATAAAGTACCAAGCCGT	30
4[191]	6[184]	CACCCCTCAGAAACCATCGATAGCATTGAGCCATTGGAA	40
4[111]	2[112]	GACCTGCTTTGACCCCCAGCGAGGGAGTTA	32
12[47]	10[48]	TAAATCGGGATTCCAATTCTCGCGATATAATG	32
6[79]	4[80]	TTATACCACCAAATCAACGTAACGAACGAG	30
21[120]	23[127]	CCCAGCAGCGAAAAATCCCTTATAATCAAGCCGGCG	38
11[192]	13[191]	TATCCGGTCTCATCGAGAACAGCGACAAAG	32
20[79]	18[80]	TTCCAGTCGAATCATGGTCATAAAAGGGG	30
8[239]	6[240]	AAGTAAGCAGACACCACGGAATAATATTGACG	32
2[47]	0[48]	ACGGCTACAAAGGAGCCTTAATGTGAGAAT	32
10[175]	8[176]	TTAACGTCTAACATAAAACAGGTAACGGA	30
14[239]	12[240]	AGTATAAAGTTCAGCTAATGCAGATGTCTTTC	32

7. Anhang

9[32]	11[31]	TTTACCCCAACATGTTTAAATTCCATAT	30
5[224]	7[223]	TCAAGTTCATAAAGGTGAATATAAAAGA	30
4[271]	2[272]	AAATCACCTCCAGTAAGCGTCAGTAATAA	30
23[256]	22[272]	CTTTAATGCGCGAACTGATAGCCCCACCAG	30
1[256]	4[256]	CAGGAGGTGGGTCAGTGCCTGAGTCTCTGAATTACCGGGAACCAAG	48
15[96]	17[95]	ATATTTGGCTTCATCAACATTATCCAGCCA	32
8[207]	6[208]	AAGGAAACATAAAGGTGGCAACATTATCACCG	32
0[111]	1[95]	TAAATGAATTTCTGTATGGGATTAATTCTT	32
0[239]	1[223]	AGGAACCCATGTACCGTAACACTTGATATAA	31
11[96]	13[95]	AATGGTCAACAGGCAAGGCAAAGAGTAATGTG	32
7[120]	9[127]	CGTTTACCGACGACAAAGAAGTTTGCATAATTCGA	38
9[224]	11[223]	AAAGTCACAAAATAAACAGCCAGCGTTTA	30
21[96]	23[95]	AGCAAGCGTAGGGTTGAGTGTGAGGGAGCC	32
1[32]	3[31]	AGGCTCCAGAGGCTTGAGGACACGGTAA	30
14[47]	12[48]	AAACAAGAGGGATAAAATTAGCATAAACGC	32
5[32]	7[31]	CATCAAGTAAACGAACTAACGAGTTGAGA	30
18[239]	16[240]	CCTGATTGCAATATATGTGAGTGATCAATAGT	32
23[64]	22[80]	AAAGCACTAAATCGGAACCCTAATCCAGTT	30
2[175]	0[176]	TATTAAGAAGCGGGTTTGCTCGTAGCAT	30
15[192]	18[192]	TCAAATATAACCTCCGGCTTAGGTAAACAATTTCATTGAAGGCGAATT	48
8[111]	6[112]	AATAGTAAACACTATCATAACCCTCATTGTGA	32
6[207]	4[208]	TCACCGACGCACCGTAATCAGTAGCAGAACCG	32
18[79]	16[80]	GATGTGCTTCAGGAAGATCGCACAATGTGA	30
9[160]	10[144]	AGAGAGAAAAAAATGAAAATAGCAAGCAAAC	32
22[271]	20[272]	CAGAAGATTAGATAATACATTGTCGACAA	30
19[32]	21[31]	GTCGACTTCGGCCAACGCGCGGGTTTTC	30
2[79]	0[80]	CAGCGAAACTTGCTTCGAGGTGTTGCTAA	30
7[56]	9[63]	ATGCAGATAACACGGGAATCGTCATAAAATAAGCAAAG	40
18[111]	16[112]	TCTTCGCTGCACCGCTCTGGTGCACCGCTTCC	32

7. Anhang

22[175]	20[176]	ACCTTGCTTGGTCAGTTGGCAAAGAGCGGA	30
9[256]	11[255]	GAGAGATAGAGCGTCTTCCAGAGGTTTGAA	32
2[207]	0[208]	TTTCGGAAGTGCCGTCGAGAGGGTGAGTTCG	32
22[207]	20[208]	AGCCAGCAATTGAGGAAGGTTATCATCATT	32
21[56]	23[63]	AGCTGATTGCCCTTCAGAGTCCACTATTAAAGGGTGCCGT	40
12[239]	10[240]	CTTATCATTCCCACTTGCGGGAGCCTAATT	32
18[207]	16[208]	CGCGCAGATTACCTTTTAATGGGAGAGACT	32
18[175]	16[176]	CTGAGCAAAATTAAATTACATTGGGTTA	30
17[160]	18[144]	AGAAAACAAAGAAGATGATGAAACAGGCTGCG	32
9[64]	11[63]	CGGATTGCAGAGCTTAATTGCTGAAACCGAGTA	32
18[127]	20[120]	GCGATCGGCAATTCCACACAACAGGTGCCTAATGAGTG	38
1[160]	2[144]	TTAGGATTGGCTGAGACTCCTCAATAACCGAT	32
0[271]	1[255]	CCACCCCTCATTTCAAGGGATAGCAACCGTACT	32
21[248]	23[255]	AGATTAGAGCCGTCAAAAACAGAGGTGAGGCCTATTAGT	40
7[32]	9[31]	TTTAGGACAAATGCTTAAACAATCAGGTC	30
13[192]	15[191]	GTAAAGTAATGCCATATTAAACAAAACTTT	32
15[160]	16[144]	ATCGCAAGTATGAAATGCTGATGATAGGAAC	32
20[143]	19[159]	AAGCCTGGTACGAGCCGGAAGCATAGATGATG	32
23[160]	22[176]	TAAAAGGGACATTCTGGCCAACAAAGCATT	30
20[271]	18[272]	CTCGTATTAGAAATTGCGTAGATACAGTAC	30
5[96]	7[95]	TCATTCAGATGCGATTAAAGAACAGGCATAG	32
14[111]	12[112]	GAGGGTAGGATTCAAAAGGGTGAGACATCCAA	32
11[256]	13[255]	GCCTTAAACCAATCAATAATCGGCACGCGCCT	32
0[79]	1[63]	ACAACTTCAACAGTTCAAGCGGATGTATCGG	32
18[191]	20[184]	ATTCACTTTGTTGGATTACTAAGAAACCACAGAAG	40
3[160]	4[144]	TTGACAGGCCACCACAGAGCCCGATTTGTA	32
11[32]	13[31]	AACAGTTTGTACCAAAACATTATTTC	30
0[143]	1[127]	TCTAAAGTTTGTCTTCCAGCCGACAA	31
19[224]	21[223]	CTACCATAGTTGAGTAACATTAAAATAT	30

7. Anhang

16[239]	14[240]	GAATTTATTAATGGTTGAAATATTCTTACC	32
2[111]	0[112]	AAGGCCGCTGATACCGATAGTTGCGACGTTAG	32
4[47]	2[48]	GACCAACTAATGCCACTACGAAGGGGTAGCA	32
7[160]	8[144]	TTATTACGAAGAACTGGCATGATTGCGAGAGG	32
8[143]	7[159]	CTTTGCAGATAAAACCAAAATAAAGACTCC	32
7[184]	9[191]	CGTAGAAAATACATACCGAGGAAACGCAATAAGAAGCGCA	40
8[47]	6[48]	ATCCCCTATACCACATTCAACTAGAAAAATC	32
3[32]	5[31]	AATACGTTGAAAGAGGACAGACTGACCTT	30
22[143]	21[159]	TCGGCAAATCCTGTTGATGGTGGACCCTCAA	32
16[175]	14[176]	TATAACTAACAAAGAACGCGAGAACGCCAA	30
16[111]	14[112]	TGTAGCCATTAAAATTGCATTAAATGCCGGA	32
15[256]	18[256]	GTGATAAAAGACGCTGAGAAGAGATAACCTGCTCTGTCGGGAGA	48
23[128]	23[159]	AACGTGGCGAGAAAGGAAGGGAAACCAAGTAA	31
23[224]	22[240]	GCACAGACAATATTTGAATGGGGTCAGTA	31
20[207]	18[208]	GCGAACATCTGAATAATGGAAGGTACAAAT	32
4[63]	6[56]	ATAAGGGAACCGGATATTCAATTACGTCAGGACGTTGGAA	40
17[224]	19[223]	CATAAAATCTTGAATACCAAGTGTAGAAC	30
11[224]	13[223]	GCGAACCTCCAAGAACGGGTATGACAATAA	30
14[79]	12[80]	GCTATCAGAAATGCAATGCCTGAATTAGCA	30
4[127]	6[120]	TTGTGTCGTGACGAGAAACACCAAATTCAACTTTAAT	38
2[239]	0[240]	GCCCGTATCCGAATAGGTGTATCAGCCAAT	32
22[79]	20[80]	TGGAACAAACCGCCTGGCCCTGAGGCCGCT	30
21[32]	23[31]	TTTCACTCAAAGGGCGAAAACCACATCACC	30
20[239]	18[240]	ATTTTAAAATCAAAATTATTGCACGGATTG	32
10[207]	8[208]	ATCCAATGAGAATTAACGTAAACAGTTACCAAG	32
8[271]	6[272]	AATAGCTATCAATAGAAAATTCAACATTCA	30
4[175]	2[176]	CACCAAGGGTTGAGGCAGGTATGAAAG	30
13[224]	15[223]	ACAACATGCCAACGCTAACAGTCTTCTGA	30
7[96]	9[95]	TAAGAGCAAATGTTAGACTGGATAGGAAGCC	32

6[111]	4[112]	ATTACCTTGAATAAGGCTGCCAAATCCGC	32
5[160]	6[144]	GCAAGGCCTCACCACTAGCACCATGGGCTTGA	32
19[160]	20[144]	GCAATTACACATATTCCCTGATTATCAAAGTGTA	32
13[32]	15[31]	AACGCAGAAATCGATGAACGGTACCGGTTGA	30
23[32]	22[48]	CAAATCAAGTTTGGGTCGAAACGTGGA	31
13[96]	15[95]	TAGGTAAACTATTTGAGAGATCAAACGTAA	32
21[184]	23[191]	TCAACAGTTGAAAGGAGCAAATGAAAAATCTAGAGATAGA	40
15[32]	17[31]	TAATCAGCGGATTGACCGTAATCGTAACCG	30
16[271]	14[272]	CTTAGATTAAAGCGTTAAATAAAGCCTGT	30
6[239]	4[240]	GAAATTATTGCCTTAGCGTCAGACCGGAACC	32
6[271]	4[272]	ACCGATTGTCGGCATTTCGGTATAATCA	30
1[192]	4[192]	GCGGATAACCTATTATTCTGAAACAGACGATTGGCCTGAAGAGCCAC	48
18[143]	17[159]	CAACTGTTGCCATTGCCATTCAAACATCA	32

Tab. 7.2: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 2LS-Origami-Nanoscheiben.

Start	End	Sequenz	Länge
20[167]	24[168]	TGAATATAATCATATTCCCTGATTATTGAGTA	32
37[88]	33[87]	AGGGAGAAAATTTCTAAGAGTAATCAGTGAA	32
33[168]	37[167]	AGAGATAGTGGATTATTACATTGTACTCTT	32
15[24]	11[23]	GAAACGTAGGGGGATGTGCTGCAAATGTTGG	32
41[4]	38[24]	????AAAATCCCTATAAAATCAAAGAAAGTGAGAC	36
39[120]	35[119]	CCACGCATACTAAAGGAATTGCGATCAACAGT	32
8[167]	12[168]	CAGTAGGGTTAATTTCATCTCTGGATGCAA	32
3[120]	1[135]	TTAACGTTTGAAAGCTTACCAACGCTAAC	31
25[88]	21[87]	CCAGATA CGGCCTTGAGACTGGATTTAAACA	32
38[197]	35[186]	???CTGAGAAGTGTGTTATAAAATAACATAGTAGAAGATGGAAATACC	49
14[23]	10[24]	GAGCCGCCAACGCCAGGGTTTCCCCGGAAAC	32
37[72]	41[71]	CAGACGGTGTGAAATCCCGCACAAACGAA	32

7. Anhang

12[103]	16[104]	TATGGTTGCCATTGGGAATTAGACCAATGA	32
32[103]	36[104]	ACCAAGTACTTTGCTAAACAACCTATAATAAT	32
43[13]	40[8]	CGTGGACTCCAACGTCAAATTGATGGTGGTCCGAAATCGGC	43
14[151]	17[135]	ATCAAAAATCATAGAGGTAATATGCCTTA	30
17[5]	20[5]	???CTCTCACGGTACATCGATCCCGTAGCGGTCCG???	38
33[136]	32[136]	CGTCCAGTAATAAAAGGAATGGCTATTAGTAG	32
8[135]	11[143]	TTTTAACACCACGGAAACTT	22
23[120]	19[119]	AGAATGGATCCCTCAGAGCCGCCAAAATCAC	32
2[197]	5[167]	???CGCACTCATCGAGAACAAAGCAAGCCGTTTTATTGCGCCTGT	46
22[151]	25[135]	AGGGTTAGAACCTCGCCGCCAGCCAGTGCC	30
25[40]	22[40]	CGGGCGCGGTTGCATAGTAAGAGGAATCGTCATACATAACGGAACG	46
15[120]	11[119]	AAATCACCTTGTACAATCAATAGAAAAGAAA	32
29[40]	26[40]	CACTGCGCGCCTATACCAGTCAGGAATTACGAGGCCGATGAGCCG	46
12[167]	16[168]	TCCAATCGAATTATTTCCCTTACAGTACAT	32
21[168]	25[167]	AGAAATAATGGATTATACTCTGACTCGTATT	32
32[49]	37[39]	TCCTCACAGTTGAGGATAATTGCGTCAACATACGGTTGCG	41
8[87]	4[88]	AGTAGCATAAGCCTCACAATAACGACGCA	32
41[72]	40[88]	AGAGGCAAGGGTAAAATCGAGGTGCCGTAAAGCACTAAATGGAACAC	48
30[23]	26[24]	GCGGCGGGCATCAGACGATCCAGTTGCCCTG	32
39[40]	36[50]	ACGCTGGTTGCAACAAAGTACAGATGAACGGTGCCG	37
2[119]	0[104]	TTGCCAGTCCTGAATCCTAAATCAAGATTA	32
20[103]	24[104]	ACCGCCACAACAAATAATCCTCACATACATG	32
5[40]	2[40]	GCCTCCTGTAGATGACCTGTAGTCAAATCACCTGTCAATCATAT	46
41[40]	38[40]	GATAGGGTTGAGGGCACCAACCTGCTCCATGTTGGGTGGTTTC	46
7[144]	2[152]	AACGCCAACATGTAATTTCAGAGTGCAGAACTCATCGTA	40
28[167]	32[168]	CCTCAATCGCCCTAAACATGCCATACGTGG	32
6[119]	2[120]	AGAGAGATTGAACACCCCTGAACAAGAGCCTAA	32
41[136]	40[136]	AGCACCAACACCCGAGAACATCAGAGCGGTTC	32
9[40]	6[40]	CTCCAGCCAGCTATTGGGGGCCAAAAACATTCCAGCTTCATC	46

7. Anhang

24[71]	28[72]	CGAGAGGCATTAGGAATACACGAACAAACA	32
22[197]	19[186]	???CAATATAATCCTGATTGTTAGAAATTGCAGGTTAACCAAGTTA	49
1[62]	5[71]	ATATTCAACCGTTCTAGCAGAAAGGCCGGAGACAATACTTT	42
38[151]	41[135]	GTCTGTCCATCACCGGTTATCAGCAGGGT	30
10[23]	6[24]	CAGGCAAAAGTATCGGCCTCAGGAATGTGAGC	32
5[168]	9[167]	TTATCAACGGTAAAGTAATTCTGTAGTATCAT	32
22[119]	18[120]	GAGGTTGAGCCGCCACCAGAACCGCGCGTT	32
41[88]	37[87]	ACTAAATCTGATACCGTAAATTGTCAATCATA	32
30[119]	26[120]	GTACCGCCAAGTATAGCCCCGAATCCCGTATA	32
7[120]	3[119]	ATAGCTATTTACAGAGAGAATAAATTTTG	32
21[104]	25[103]	CCCTCAGAGGCAGGTCAAGACGATTAGGAGTGT	32
16[49]	21[39]	GAATTGTGAGAGATAGCGGCCTTGCCGCCACTCCGGCC	41
18[151]	21[135]	ATGATGAAACAAATCAGACTGTACCACAG	30
39[144]	34[152]	AAACAGGAGGCCGATTCTGCTGGTAGCAAGCAGATT	40
12[71]	16[72]	GTTGATTCTGATAAGAGGTCAATTACAGGTCA	32
40[87]	36[88]	TCATCTTCGCCTGAATAGTTGCGTTACCGA	32
30[151]	33[135]	CACCGCCTGCAACCCGTACTCAGTAGTTAG	30
20[135]	23[143]	AACCGCCAAGCGCAGTCACCAAG	22
17[72]	21[71]	GCTTCAAAATTAAGAGGAAGCCCGAATCCCC	32
37[104]	41[103]	AAAAAAAGAATTCTAACAGCTGTCACCCT	32
8[71]	12[72]	AATAAAATCTTAGTTGACCATTAGATATAACA	32
33[5]	36[5]	???TAATCATGGTGTAAAGCTAATGAGATTAATGA???	38
4[167]	8[168]	CATCCTAATTAGGCAGAGGCATTACGCTCAA	32
17[40]	14[40]	ATCAAACCTAAATATCGCGTTTAATGCTGTAGGACGCCAGTGC	46
18[197]	15[186]	???CGCAGAGGCATTATTCAATTGAATAATGGAAAGAACCTTGAA	49
6[151]	9[135]	CGACAATAACAAATAATTGAGCGCAAAAGA	30
7[24]	4[5]	TTGACCGTTAAATCAGCTCATTAAACCA???	35
33[72]	37[71]	CTGCTCATTCTGACAAGAACCGGACGAGGCG	32
8[103]	12[104]	AAGTTACCAAAGGTGGCAACATATAAAATTCA	32

7. Anhang

42[186]	39[197]	???GCAGGGCGCGCGTACTTGACGAGGGAACGGTACGCCAGAACATC???	49
0[135]	3[167]	CGGGAGGCAAAATGAAATCAATAATCGGCTGTCTTCCTTATCAT	46
36[135]	39[143]	AGGAACAAACCGATATAGAGCT	22
40[103]	41[87]	GCTTTGCCGGAACCCTTCATGAGGAAGTTCCATTAAACAAGAACATAC	48
35[24]	31[23]	CTCACATTCCCCGGGTACCGAGCTCTGCCAG	32
36[167]	40[168]	CTATCGGCAAAGGGATTTAGACACACCGTATA	32
21[72]	25[71]	TCAAATGCAGCGTCCAATACTGCGCAACACTA	32
35[144]	30[152]	TACCGCCAGCCATTGCATATTTGGACATTCACTATTAA	40
42[175]	42[128]	TAGGGCGCTGGCAAGTGTAGCGGTACCGCTGCGCGTAAACGGCTACA	47
37[168]	41[167]	TGATTAGTTCAGTGAGGCCACCGAAATGCGCC	32
17[104]	21[103]	ATCAGTAGATTTCGGTAGGCCAGCCACCA	32
40[49]	42[24]	AGCAGGCAGAAATCCTGGGGGAAATTGGAACAAAGAGTCCA	41
12[135]	15[143]	GTTTATTAGTAGCACCACTTCT	22
17[136]	16[136]	GCGCATCAAGAAAACAGTGAATAACCTTGTAA	32
10[197]	7[186]	???AAATACCGACCGTGTGATATACAAATTAAAGCCATCGAGCCAGTA	49
42[127]	38[120]	GAGGCTTGAGGACTAAAGACAGCATCGGAAGCTTGCTT	40
33[104]	37[103]	GTCAGCATTCAAGACCGTTAGTAAATGAATCTCCA	32
30[197]	27[186]	???CCACCAAGAGATAAAAAAGCATCACCTCAAATATCTTAGGA	49
12[49]	17[39]	TACGCCAGCTGGCGAAACAGCGCCACAAGCTTAAACAGCGG	41
24[135]	27[143]	GAATTACTCAAGAGAACATCAAC	22
26[23]	22[24]	CGGCTGGTCAGGCGTTCGCACTTTGTAGAA	32
38[119]	34[120]	TCGAGGTGGCTCCAAAAGGAGCCTAGTTTGT	32
19[40]	16[50]	AGTGATGAAGGGCCTGACTATTAGAGTACCTTACCG	37
11[120]	7[119]	CGCAAAGAGAAAAGTAAGCAGATAAAATAGCA	32
36[49]	41[39]	CTTCCAGTCGGAAACAGCGGTCTTACCTAGCCCGA	41
21[88]	17[87]	GTTCACAGCCCTTATTCAAAAAGGCGAACCA	32
19[120]	15[119]	CGGAACCACAAGGCCGGAAACGTCAGCCAGCA	32
35[120]	31[119]	TTCAGCGGTGTACCGTAACACTGACTCATT	32
24[167]	28[168]	ACATTATCGGAAGGTTATCTAAATATCAAAC	32

7. Anhang

4[49]	9[39]	TTCGCATTAAATTTGAATGGGATAACATTAAAGATCGCA	41
14[119]	10[120]	ATTATTCACGACATTCAACCGATTAGACTCCT	32
11[40]	8[50]	GGGCCTTCGCAACGAGTAGATATACAGGCAAGTGT	37
31[40]	28[50]	TCGCGTCCGTGAGCTTGAGATGGGTAGAAAGATTAA	37
38[23]	34[24]	GGGCAACAACGCGCGGGAGAGGCGAGCCGGA	32
11[24]	7[23]	GAAGGGCGCCGTGCATCTGCCAGTACGGCGGA	32
21[40]	18[40]	AGAGCACATCCTAATATTCAATTGAAAGACTTCAATTCTGCTCATT	46
6[197]	4[168]	???ATATAAAGTACCGACAAAAAATAGATAAAGAAAAATAATATCC	46
3[0]	0[15]	???GAAGATTGTATAAGCAAATATTAAATTGCTGGAGCAAACAA????	49
12[87]	8[88]	TTCATTCATACATTACATACATAGAATAGT	32
13[88]	9[87]	GTCTGAGCTAGAAAATCGCAAATGATCAATT	32
26[197]	23[186]	???AACTAATAGATTAGAGCCGTGCCGAATTAAAAGTCAGATGATGG	49
27[40]	24[50]	TTCAGCAAATCGTCATCAGTTGATTTGCAAAAGTCC	37
29[88]	25[87]	TAATACCGTCGGAACCAATGCAGACTCGTTA	32
9[104]	13[103]	GAAACGCAAGTATGTTAGCAAACGGCAAAGA	32
22[23]	18[24]	CGTCAGCGTCTCGTCGCTGGCAGCGCAGTTGG	32
27[120]	23[119]	TGAGACTCCGTTCCAGTAAGCGTTAAAGCC	32
21[136]	20[136]	AGCACCATATCAAAATGTACCTTTACATCGG	32
20[49]	25[39]	AGTTAAACGATGCTGATCAGCACCGTGCCGGACCAATCCGC	41
10[119]	6[120]	TATTACGCATAATAACGGAATACCCATAATATC	32
43[120]	39[119]	TTTAGAGCGAGGCTTGCAGGGAGTACCATCGC	32
9[72]	13[71]	AAGGTGGCGTCAATAACCTGTTATTAAATAT	32
29[168]	33[167]	AAAAATCTCAGAGGTGAGGCGGTCTGCCAAC	32
24[49]	29[39]	CACGCAACCAGCTTACGCTGGTGTGGTCACTGCGCAGTGT	41
19[144]	14[152]	GAAACAATAACGGATTATATGTGAAAATTAATGTGAATT	40
15[144]	10[152]	GTAAATCGTCGCTATTCAAGACAACCTTTAAGAATAAA	40
19[24]	15[23]	CGCACAGGACTTCTCCGTGGTACAATCGC	32
36[87]	32[88]	ACTGACCACCTTCATCGTATGGAAAACCTGC	32
13[72]	17[71]	GCAACTAAGCTTAATTGCTGAATATAATTGCA	32

7. Anhang

1[136]	0[136]	GAGGCCAATAGCAACGAACCTCCGACTTG	32
34[197]	31[186]	???GACGCTCAATCGTCTGAAAAACCTCGCGTAAGAATTAAAAATAC	49
9[168]	13[167]	ATGCGTAAATAAGGCCTAAATAACCTCCGG	32
4[71]	8[72]	GAACCCTCGCAAAATTAAGCAATATAACATCC	32
9[136]	8[136]	ACTATTACTAGAAAAAGAACGCCATATCCC	32
17[88]	13[87]	GACCGGCAACCGTCACGGCTAGAAGTACGGT	32
34[23]	30[24]	AGCATAAAGTCATAGCTGTTCTGCCAGAAT	32
32[135]	35[143]	GAACCCAAGTGAGAATAATAT	22
27[24]	23[23]	CCCTTACAGCTGGAGGTGTCCAGCGCAAGAAT	32
4[87]	0[72]	AGGATAAAAGATTCAATTATCCATTCCGGAGAGGGTAGCTATTTT	48
37[40]	34[40]	TATTGGCGCCAACCTAGCCGAATATTCAATTACCAATTCCACA	46
13[40]	10[40]	ACGTTGTAAAACCTCAACATGTTGCTATATTTCTCCGGCACCGC	46
32[87]	28[88]	CCTGACGAATCATTGTACCGCCACGTGAAACG	32
26[151]	29[135]	TTAGAAGTATTAGAGTAACAGTGAGGTGTA	30
28[49]	33[39]	ACGGCATCAGATGCCGGCTGTTCTGCTGCGGTGTGAAA	41
6[23]	8[5]	GAGTAACAACCGTCGGGAACAATTGAGGG???	35
13[168]	17[167]	CTTAGGTTCTGAGAAGAGTCAATATACATTAA	32
16[71]	20[72]	GGATTAGATAGTCAGAACAGCACCATAAA	32
0[175]	1[175]	TTCTAAGAACCGGAGGCCTTACAGATATAGAACGGCTTAT	48
37[136]	36[136]	TATGCAAATTAAACCGTTAATATCCAGAACGAA	32
13[5]	16[5]	???AGTTGGTACGGGAACACCGAAAGGGATAG???	38
33[88]	29[87]	TAAGGCTACCCCTCAGAGAATTACCATCTACGT	32
3[40]	0[50]	AATATTTGTTAATGCAATGCCCTACAAAGGCTATCA	37
40[167]	43[186]	ACGTGCTTAAGGAAGGGAAAGAAAGCGAAAGGA???	35
20[71]	24[72]	TCAAAAATGAGGGGTAATAGTAACAAATAG	32
0[71]	4[72]	GAGAGATCGAGTAATGTTAGGAAATTNTTA	32
23[40]	20[50]	TCGGTGGTGCCAAAGTTGCCACAGGTCTTACTAA	37
39[16]	35[23]	TGAGAGAGTTGCAGCACTGCGGCCAGCTGCTGAGCTAA	40
36[103]	40[104]	TTTTTCACGCCGACAATGACAACATAAAGGCC	32

7. Anhang

15[40]	12[50]	TGTTTACCAAGTCATTGCTCCTTCCAATTCTGCGTAT	37
25[136]	24[136]	TTGACTTACAAACAAGAACAAAGAAACCTCT	32
26[119]	22[120]	AACAGTTATAAGTTAACGGGGTATTGACAG	32
5[88]	1[103]	TTTCAATTCATATTATAAAGGGTGTGATAAATTAATGGCACCCAGCTA	48
4[103]	8[104]	CAGGGAAGAGAGCAAGAACAAATGCCGAACA	32
18[23]	14[24]	GCGGTTGTAAAAAGAGACGCAGACAGAGGTG	32
11[144]	6[152]	TTCAAATATATTTAGCTTAATTGGCCTGTTCCAGACGA	40
32[71]	36[72]	AGAACGAGCGCATAGGCTGGCTGAACCTTGAA	32
16[167]	20[168]	AAATCAATGCCCTGATTGCTTGAACGTCAGA	32
24[103]	28[104]	GCTTTGATGAAACATGAAAGTATAGTACCAAG	32
31[144]	26[152]	AATGCGCGAACTGATAAAATCTGGAGCCAGCTTGAGGAT	40
16[103]	20[104]	AACCATGCCATCTTCATAATCCCCTCAGA	32
23[144]	18[152]	AAGGAGCGGAATTATCCAGTAACATATTGCAAAAAGAAG	40
32[167]	36[168]	CACAGACAAACAGGAAAAACGCTCAACTCAAA	32
40[135]	43[143]	GGTCGCTTGACGGGGAAAGCC	22
29[104]	33[103]	GTTGATATACCCTCAGAACCGCCACAACGCCT	32
9[5]	12[5]	???ACGACGACGCCATTGCTGCGCAGGCGATTA???	38
34[151]	37[135]	ACCAGTCACACGAAACGATCTAATTATTG	30
2[151]	5[135]	GGAATCATTACCGCGTCTTCCAAGTCAGA	30
4[135]	7[143]	AGCAGCCCTTACCGAAGTTAAC	22
21[5]	24[5]	???TTTTTCGTGGTGCTGCAGCAACCATCAGCGG???	38
8[49]	13[39]	AGATGGGCGCATCGTAAATCGGTGCTTCTGGTGCAGTCACG	41
25[5]	28[5]	???GGTCATTGAATGGGTATGCTCGTCGGTGCCGG???	38
1[19]	1[61]	GAGAATCGATGAACCGTAATCGTAAACTAGCAATCAATATG	42
40[71]	42[40]	GCGATTATTTGGGTACGTAATGCCACTACGAATGTTGTTCCAGT	47
5[136]	4[136]	GGGCATGTTCAGCTAACATGTAGAAACCAAAT	32
29[72]	33[71]	GAAGAAAATTATGCGATTAAAGATAACAAAG	32
27[144]	22[152]	AGTGAAAGGAATTGAATTGCGTCGACAAATAATGGA	40
5[104]	9[103]	GAATTAACAACCCACAAGAATTGAAAACCGAG	32

7. Anhang

24[87]	20[88]	ATAAAAACAATGTTATATTACACACCTGAAAA	32
17[168]	21[167]	ACAATTCTTCATTACCTGAGCCGTAAAC	32
25[168]	29[167]	AAATCCTTCATTAGATAATACATAGCAAATG	32
13[104]	17[103]	CAAAAGGGTAAAGGTGAATTATCGCACCGTA	32
28[87]	24[88]	AACTAACGATTCAACTTATTATTCTGACGACG	32
43[144]	38[152]	GGCGAACGTGGCGAGATCCTCGTCCGCGCTTGTAAAGA	40
9[88]	5[87]	TACTAAGGGTTAACGCCGAGCATAAACGCCTTA	32
16[87]	12[88]	AAACTCCATTGCGGATCGACTTGAACCGAAGT	32
29[5]	32[5]	???TGCCCCCTCCGTTTCCGGGGTTCGAATTG????	38
31[120]	27[119]	CAGGGATATAGCGGGGTTTGCTCTAACAGAGGC	32
34[119]	30[120]	CGTCTTCCCCACAGACAGCCCTCAGAGGTTA	32
1[104]	5[103]	CAATTATTACAAAATAAACAGCAGACGGGA	32
36[71]	40[72]	AGAGGACAACGGAGATTGTATCAGACCCCCA	32
33[40]	30[40]	TTGTTATCCGCTCCAAATCAACGACTGGCTATTGTGCACTCTGT	46
18[119]	14[120]	TCATCGGCCGACAGAACATCAAGTTGACGGAA	32
0[103]	4[104]	GTTGCTATATCCAAATAAGAAACGCATAAAAAA	32
37[5]	39[15]	???ATCGGCCAGCTGATTGCCTGGCCC	27
28[135]	31[143]	TTAGGATGCAAGCCCAATCTT	22
13[136]	12[136]	GGAGTCTGAGAGACTAACGACGCGAGAAATAA	32
3[168]	3[197]	TCCAAGAACGGGTATTAAACCAAGTAC???	30
0[49]	5[39]	GGTCATTGCCTGAGAGTTAACGTTGACCCCGCGCGTCTG	41
25[104]	29[103]	ACTGGTAAATGCCCTGCCTATTCGAGAGG	32
29[136]	28[136]	TCAAGTGCCACGCTGAGTCAGTTGGCAAAGGA	32
43[40]	40[50]	AACCGTCTATACAAATCAAGTTACCAAGCGCGACCC	37
16[135]	19[143]	CCATTAGGAGCCACCACCGGGA	22
31[24]	27[23]	CACCGTGGTTACCTGCAGCCAGCATAAACAT	32
23[24]	19[23]	GCCAACGGTGCCGTTCCGGCAAACAAAAAGC	32
28[71]	32[72]	TTATTACATTAAATTCAACTTAGAAACACC	32
14[197]	11[186]	???GATAGCTTAGATTAAGACGGGGTTATATAATGCTACCTAAATTAA	49

10[151]	13[135]	CACCGGAATCATAGGCATGATTAGAGGGAG	30
28[103]	32[104]	GCGGATAACCTCAGAGCCACCACCGTTCGTC	32
35[40]	32[50]	TGCGCTCACTGCTACAGACCAGGTAGTAAATTGGGCC	37
20[87]	16[88]	CGAGAATGGGATTGCAAGCGTTGATAGAAGC	32
5[72]	9[71]	GCAGGAGAAGCTAAATCGGTTGAGAGCTGAA	32
41[104]	43[119]	CAGCAGCGAAGACTTTAAAGGGAGCCCCGA	32
25[72]	29[71]	TCATAACCTACATAACGCCAAAGGACGTTGG	32
7[40]	4[50]	AGGTCACGTTGGCAAAGAATTAATATTTAAAAA	37

Tab. 7.3: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 24HB-Origami-Nanostäbchen.

Start	End	Sequenz	Länge
13[225]	1[223]	CAACAGCAGAGGCATTTAATTAGCG	27
11[112]	18[116]	TAACGGACCAGTCAGAAAGACGTCAGAATCAGGTCGGC	38
20[153]	16[147]	AAACGAAATGCCACAGACTTCGGCTACCGTCACC	35
6[41]	11[48]	GGGATTAGGCTGCGCAACTGTAGGCCACCAGCCAGTATGGGGCGCAT	49
22[230]	7[230]	AGGTTATAAGGGAAAGAAAGCGCAAGAACGGTAAACATCCTA	42
8[97]	0[91]	CATTGACCATTAGACTATTTCTACACCTTCAAA	35
14[197]	13[195]	AAACGCAAGCCGCCACACCACCAAGAGCCGC	30
6[167]	7[185]	TCAGCGAACAGTTAATGCCCTGCCTATT	32
17[77]	17[107]	AAAATTTAGAACCTCATATATAATCTT	31
7[231]	11[237]	ATTTACGACAAGAAGCTAATGACGACGAAAGAGAA	35
23[210]	5[213]	CGTGGCGAGACGGTAAC	18
14[229]	14[198]	AGTATAAGCCGTTACCAAGAAGGAAACCGAGG	32
18[195]	4[203]	CGGAACTTATGTTAGCAAACGTAGAAAAACGCAAACCAAATAAAATAGC	49
1[224]	9[216]	AACCTCCCCCAGCTATGTTCAAATAATATAATTGAGCGCTAGAAACAA	49
8[202]	7[216]	AGAGATATAACACCCCTGAACAAAGTCAG	28
10[97]	10[98]	ATTTGGGCGCGAGGTAGCATTACTACGTTAATAATTTAGGA	42
13[136]	13[135]	CAACTCGCTGAGGCTTAGTAAATGATTAAAGAACATGA	42

7. Anhang

19[203]	19[202]	GTCACAACAACCGATTGAGAAACGTCACGCTAAGTTTATTT	42
7[21]	6[21]	TCCCCGGGTACCCAAGCTACGTGGTGCT	28
15[36]	19[31]	CAATAGGAATTCATGCGCATGCATTCCTGATTGGCCC	38
14[51]	15[35]	GTAGGCCAGCTTCATCAACATTTGGTTAAC	32
4[311]	21[311]	CTCAAATATCATAAACAGGAGG	22
6[141]	0[129]	CAAAAGAAGTTTGCCTCGTCATTACC	27
5[266]	22[259]	CATCAATTAATGGAAGGGTCTGGCAATAGGTCT	35
5[203]	22[196]	GAGAGAAAGAATTAACGTGATTGAAAGCCGTACCC	35
18[167]	14[168]	TTTCGACGAAGTGCCGTCGAGTATCACACCACCGACCGCCA	42
1[287]	8[280]	GCACTAAATTAGACTATTTTAAAAACTTGCA	35
17[14]	16[14]	TTTCACCAGTGAGAGAGGCGGTTGCG	28
23[21]	22[21]	GAACAAGAGTCCACGAATAGCCCGAGAT	28
10[153]	10[154]	TAATTGTTCTAACAAAATAACCTCCAGGAGTGTGCCTT	42
14[146]	10[140]	TATTCGGAACCATCCGATAGTGTGAATTATCGGTT	35
16[251]	1[262]	GATAAAATTAGCTTATCTTTGAAGCCTTCCTT	39
6[279]	13[276]	TTCTGAAATAATCCACAATTCTATTAATACAAAATTGAG	39
21[44]	5[48]	GATGAAACGACGCCAGATCTGTGCTGCAAGGC	33
5[105]	13[111]	ATAGCGTCGTTTAGAAGCCGGACGTTGAATTAC	35
18[260]	5[248]	TCGTCGCTATTAATTAAGATATAATTTCACATC	34
22[69]	4[63]	TCAGGTCACTAGCATTCCAG	21
5[49]	20[52]	GATTAAGGTTGAAACGGTAACGGT	25
16[167]	16[168]	ATCAAAATCACCAGAGGGCTTATCGGCATTTCTTCATA	42
0[307]	5[311]	GAGGATTGCAAATGAAAA	18
5[119]	7[135]	TGCGGAAAGAGGGATAAAAACCAAAATAGC	31
22[258]	15[265]	GAGAGACGATGCAACGTTTGACGGAATTTGAGTCCAAATTAATTA	49
15[287]	3[282]	GAACAATCTAAATATCTTACGG	24
12[97]	8[98]	AAAATACACAAAGATTAAGAGATTGAGCAGCACATTACACTAT	42
5[91]	21[106]	GTCTGGAAATGCTGGACCTGCTCCATGTTA	30
17[255]	18[261]	GGTTGAAATGAAACAGTGCTCTGTAAA	30

7. Anhang

10[139]	5[149]	TATCAGCTCTCAAACCCATGAAATATTCAATTGGTATG	38
22[195]	18[196]	GACTTGACAAGGCCGATTAGCGTATTATCCCAATGACACCA	42
8[55]	22[49]	CAGGCAATGGGAAGCAGCTGGACTCCAGAGAGTC	35
1[17]	12[17]	GTGCGGCCCTGCTAATGAGTGA	22
16[304]	17[284]	AAACTATCGGCCTTGCTGGTAATTATCAA	30
9[63]	5[76]	CTTCTTCATAACCAAGCAAAGGTATGC	28
4[202]	4[213]	AGCCTAGGGGGAGGGAAAGGTAAATTGAAAAA	32
5[294]	1[307]	GCCAGCATAGAAGTCAACTAATAGATT	28
19[77]	20[60]	AATCACCAATTAATGCCGGTCAATCATATGT	31
19[140]	19[139]	ATACGTAAGAGGCAAAAGAATCATAAGGGCTAACCGGGTAAA	42
5[21]	0[17]	ATGAGTATACGCTCGCCC	18
19[182]	23[188]	CAAGTTCAATGAACCATTAGGCCATTTAGAGC	35
17[134]	4[140]	ACGAGGGTAGCAATTCAATGAAAGTTCTAATCC	34
17[49]	3[59]	GTAAATATTTGTTTCAAAAAAGC	25
9[39]	8[17]	ACTTCGCCATTGAGCTCGAATTGTAA	28
11[17]	11[38]	TAAAGCCTGGGGTTGGTAG	22
15[98]	19[94]	GGCTTGGATTGCATCAACTTGCTGATTAATGTGAT	39
11[262]	11[261]	GAAAAGGCGAATTAAACAACGCCATACCGACAAAAGCGGGA	42
23[157]	3[153]	CGGAGCGATTATACCAAGACTCATCGAATTTGTCGTCT	39
3[105]	14[105]	TCAAAAAGCAAAGCCCTGACGGAGATGG	28
9[167]	9[191]	TAAGTTAACGGGTCTGAGTTAA	25
8[244]	22[231]	GTCCTGAAGCATGTATCATTCAAAGGAGTTAACCTCCGGCTT	42
3[154]	18[168]	TTCCAGAGGACTAATACGAAGGCTAATCAGTAGCGTAGCGCG	42
17[285]	3[304]	TATATTGATCTTCTGATATATCTGGTCAGTTGG	34
4[167]	20[154]	CGGATTAGTAAATTGACCCAACCTA	28
13[238]	17[254]	TAATTGAATACAAAAGCCTGAAGGCCTCTGACCTAAATTAAAT	45
0[251]	5[265]	AAGATTACGCCTGTTATCGCTAGATTGTATTAACAAATT	42
8[279]	11[279]	CGTAAAATTAACGTTACAGTAGGATTG	28
15[48]	1[62]	CATCAAAAATAATTGATGTTCTGTCAA	29

7. Anhang

19[224]	19[247]	ATATGGTTACCAAAACTTTCC	24
21[286]	5[293]	AATCAGAGCGGGAGCAACCTCAATCACATTGAGA	36
18[115]	20[111]	TGACGGTGTACAGACCAGGAACCGAAGTGCACCA	33
19[255]	18[276]	TCCTGAAAACATAGCGATAGCTAAATAA	29
6[311]	23[311]	CACCGCCTGCAGCCGCGCTTAA	22
5[168]	13[174]	TTCAAGCCACCCCTCCACCCTCGGCCTGCCGCCAC	35
3[14]	2[14]	TTGAATCGGCTGACCTGTAAGCAACTCG	28
7[266]	6[280]	CCTACCATATCAAAATTATCGATTATAAC	28
15[226]	19[223]	AATTACCGGAGGGCGTTTGATTTTAACATATAAAATTCA	40
4[62]	8[56]	TCACGACTTGGGTAATTACCGGCGATCGGTGCAGGGGGTGCCGGAAAC	49
10[118]	8[118]	TTCATCAGCAGATAACAGTTACGAGG	29
11[73]	15[69]	TACTACAGGCAAACAGGTTGATAAGAGGTCTGGCGTTGT	39
10[307]	11[307]	GCGTAAGAATACGTATTCTGCCAACAG	28
16[146]	8[140]	CTCAGCAAGGCCCGCAGACAGCAACTACAAATAGGAAAAAAAGATTTTT	49
11[238]	18[238]	TATAAAGACATGTACGGGAGGCAGGTATTGCAAATCATTTCA	42
8[151]	9[166]	TAATAGCTCCAAAAGGAACGGTAA	25
5[214]	12[202]	ATATATCCTGAGCCTAAGAAAAGTAAGCATGA	32
22[48]	6[42]	TGGAGCAAACAAATATTAAAGAACGTGCGAAAGG	35
18[82]	17[76]	GAGTAATGTGTAGGTAAAGAAAAACGCAAGGATA	34
20[110]	18[83]	ACTTTGAAAGAACCGTTCTAGCTGATAATCAATACAATGCCT	42
3[229]	14[230]	CAATAGCAACTAAGAACTAGAAATTCTTACC	31
9[17]	4[21]	TGAAATTGTTATCCGCGAATCTATTACAGGGAAATCATTCTCCG	46
9[217]	20[217]	TGAAAACACAATTAAAACAGAACGTCAACGGAAAAAGGG	42
2[205]	8[203]	ATATTCCAGAACCTTAAGAGCAAATATCAG	31
13[154]	0[161]	CACCAACCTCAGAGATATTACAAACGCTAGTTAGTACCGCATTTC	49
7[294]	9[311]	CACCAAGCTGCCATGAATGGCTATTAGTCTTT	32
12[201]	11[195]	CAGGAGGTTGAGGCAGGTCAAGGAAAGCGCAGTCT	34
7[217]	22[217]	AGGGTCCGCGCATTAGAAAGGTCAATTAA	28
10[170]	2[179]	ATAATTAAAGCCAGAACGATTAGAACCGAAT	34

7. Anhang

21[21]	20[21]	ATCCCCTATAAATCCGAAAATCCTGTTT	28
16[51]	17[48]	TTTTGTTAAATCAGCTCATTGGACGGCAACTAAATTGTAAAC	45
11[196]	11[227]	CTGAATTTACCGAAGCCCTTTCGAGCCAGT	32
19[58]	19[76]	GAAAGGCCGGAGACAGTCA	19
1[189]	15[195]	CAGAACGAGCGTCAACAGCCATATTATAGATAAT	35
13[277]	1[286]	CAAAATCAATCGTCTGAGGGAATACCAAGTTTTAGGA	38
8[117]	22[111]	CATAGTGACGACGGTAATAGCCAAATATCATCGC	35
0[90]	12[98]	GCGAACAGAGAGTATCCAATATTAAGCAATTAAATCATTGTGGGAAGA	49
11[280]	0[284]	CCTGATTGCTTACGGCACAGACGAATACAGATAATT	38
4[111]	5[104]	ACGAGAATGACCATAGACTGG	21
10[265]	10[245]	CTTTACATGTAAAGTAATT	21
19[32]	18[42]	CAGCACCCAAAAACAGTAAGCAA	24
17[215]	16[230]	ACATAAAGGTGTTAATTCTCATCTTAAATAAG	31
14[272]	10[266]	GAAACAAAATTACCCGCGCAGCAATAACACAGTAC	35
20[311]	19[304]	AACGGTACGCCAGAACATCGAGTAAAAGAG	29
16[229]	2[206]	AATAAACACCGCATGATTAAGACTCCTTACCCAAACAAA	38
14[304]	15[286]	TGGAAATACCTACATTGACCGAATATCCA	32
14[167]	2[161]	CCCTCAGAGCCATAGGGGAACCAGAGCCGTACTC	35
0[128]	11[135]	GTATCGTCACACTGGCTCATTATAACACATTATTAGCTTT	41
0[48]	13[69]	TAACCCCTCCTAGCGTAATGGTAACAACCCGTCGGATTCTCCGTGGC	49
10[76]	0[49]	GGTGGCATCGTTGAGGGGACGACGACAGCTTCCGCCAAA	42
7[91]	22[83]	TTAGTTATCATTCCGGCCCACTCGAAATCCGAGAGA	36
2[160]	14[147]	AGGAGGCATTCCACTTTGCGACCGATA	28
18[304]	17[304]	TTGTAGCAATATAGTAATAACA	22
22[289]	23[286]	TAACGTGCTTCTTATCAAAATCAGTGTAGCGGTACGCTGCG	45
19[14]	18[14]	GTCCACGCTGGTTCCCTCACCGCCTG	28
15[133]	2[122]	GAGTTAAGCGAAAGACAGCACCCAAATCCCAGAACTATT	39
22[311]	22[290]	TGGTTGCTTGACGAGCACGTA	22
21[77]	14[84]	GTAGCTATTTGCTAGCTAAGCTTAATTGACCCCTGAAGCCTC	49

7. Anhang

16[83]	8[77]	CGGGAGAACATTATCTCCTTCAGGATTAGACCGGTGTTAGTACATT	49
1[63]	11[72]	CCTTACCAGGAACAAACGGCGGTGCATCTGCCAATTC	38
4[266]	21[285]	TGATGGGCATAAGAGTCATAAGTGAATCTCGTTAG	35
22[139]	3[132]	CAAAGTACAACGGAAGACGGTATGCTTTGCGTAA	35
19[248]	23[251]	CTTAAGACAAAAATGCTTACCTTCGGGC	32
21[107]	23[135]	CTTAGCCGAACGAGGCGCGATTGTCAAGTTTGGGTG	43
12[307]	13[307]	ACCAAGTAATAAAAGAATGGATTATTC	28
15[14]	14[14]	ATCGGCCAACCGCCTCCAGTCGGGAAAC	28
13[175]	17[180]	CAGAACCCCTCAGAGAACCGGCCATCTGGTCAT	34
14[104]	15[97]	TTTAATTCAACTATAAATAA	21
8[170]	8[152]	ACAGTGCCCGTATTGCGAA	19
11[49]	1[52]	CGTAACCGATTGACTGCT	18
18[275]	16[252]	CCTTACATAAGAATTACCTTTTAATACCGACCGTGT	38
13[112]	17[118]	CTTATGCTGGCTTAGAAACAAACGTAAGAACCGG	35
15[196]	1[188]	AACGGAATTACCGCAGTATTAGCGTTCTCCCTCAGCCGGCACCCT	49
22[216]	23[209]	AGGTGAATTATCACCGCGAA	21
3[133]	17[133]	CGATCTAGGAAGTTCCATGCTTATCGGA	29
13[262]	13[261]	TTTCACATCAAGAAAAATATCGTTGAATGCCATATATTCA	42
23[252]	0[252]	TAGGGCGGGCTGTCAACAAGCAAAATC	28
11[228]	10[200]	AATCAATAAACATAGCAATAGCTATCTTACCGTT	34
4[212]	15[225]	TGAAGAACGCCAGTTAAAGAACTGGGAATCAT	33
4[139]	22[140]	CCCTCAACAATACACTAAAACCGCGAAA	28
18[237]	3[228]	AATATATTTAGGCGTGCC	19
17[181]	6[182]	AGCCCCCTTAGCGTGATATAAGGGGTTCCCTCAAGATGAAAG	43
22[82]	5[90]	TCTACATCTATCAGGGCGATATATAACGTACGGT	34
5[77]	22[70]	AACTAAAAGTTGATTCCCACCAAAACCGAAGGCTA	35
19[95]	3[104]	ATTCAAGGACAGATGAACCTTCATCAAGAGTTATATAAA	38
1[53]	19[57]	GAATTCTAAGTCAGGAGGGTTGTAGAAGAGTGA	33
8[76]	7[90]	CGCAAATGCATTCTGCGAACGAGTAGAT	28

7. Anhang

1[263]	8[266]	GCCCCGAACGTGACAACCTTCAGGTAGAAAT	31
14[83]	10[77]	AGAGCATTAGCAAAAAATCATAATAGTACTGAAAA	35
15[70]	16[52]	ACCAAAAAGCCTTATTCAATTGCATTAAA	32
13[17]	12[35]	GCTCACTGCCGCAAATGTGAGCGAGGATAGG	32
10[199]	5[202]	CCAGAATAATACCAACGCTTTACA	25
5[150]	13[153]	GGATCAAGCCCACGCCTGTTGATACGCCACG	32
13[196]	13[224]	CGCCAGCATGATAGCCGAACAAAAACGCT	29
22[167]	6[168]	GCAAAACAACCCTAAAGGGAGCAGCAGTT	28
5[231]	13[237]	CCAAGTATTTGCACGACTTGATTAGGTAGGGCT	35
13[70]	14[52]	AAAGAATAAAGCTAAATCGGTCTGGCCTTCCT	32
7[136]	23[156]	GAGAGGCTTAACAACAAAGGAATAAGTGAGAAAT	35
23[189]	0[188]	TTGACGGCTGAAACAGAAGGATACCGCCA	29
0[283]	4[277]	ACAATGATTGTTCATATTCCCT	21
20[289]	19[254]	AAGTGTGTTATTAGATTAAGACGCTGAGCCAATCGCAGAA	41
15[266]	4[267]	CATTTAAGAGTAACATTATCACAAAGAAACCACCAATCAGA	41
4[276]	14[273]	GATTGAAGGAGAAAGTTCAATTTCAGATGAT	32
21[232]	5[230]	TATAACAATCATTACCGCTTGGTTAAA	27
6[181]	22[168]	TATTAAGCCCCGATGGATTAGAGCCA	28
2[304]	15[304]	AGGAAGGTTATTACCGCCAG	22
0[187]	20[175]	CCCTCAGAGCCACTGAGACTTGCTCAGACCATTACCATCG	41
11[136]	15[132]	CGAGTGCAGCGCAGTACACCTCATAGTAGACGAGCAGG	39
20[59]	23[62]	ACCCTCGTAAATTGCCTACGTCAA	25
8[265]	8[245]	AAAGAAATTAACAATAGATAA	21
23[136]	6[142]	AGGTGCCGTAAAGCACTAATAGAAAGGTTG	30
12[34]	9[38]	TCACGGCCCACGACTTAAGTGGCTCTATCGC	32
2[178]	19[181]	AGGTGAGGGTTCAGACTGACAGAAT	25
2[121]	4[112]	ATATTGAGTTACACTCAAATATGCCAATACTCAGAAA	38
3[60]	21[76]	CAGGGATTTGCGGATGGCTAGACATGTTAAATTGAGAGG	45
18[41]	15[47]	ATATTAGACTGCCAAGCTTCTGGTTGTGAACGC	34

7[105]	11[111]	TTTACCAAAGAGCAAACATAATGTTGAGAAACGAAC	35
17[119]	4[119]	ATATTCAATAGGCTTTACCAAACAGT	28
11[39]	10[17]	ATGCCTCAGGAATCACAATTCCACACAA	28
0[160]	5[167]	GGGATAGTTGCTAAACAACT	21
10[244]	20[241]	TGTCCAGCAGAACGGTTGCTACCGCACTTCGTAGGTATATGTGAAC	46
20[216]	17[214]	CGACATTCAATAGAAAAGAATACAT	26
20[51]	21[43]	TGATAATCAGAAAAGGGAGAGAATC	26
8[139]	10[119]	CACGTTGAAAGGAACCAAAAATTCAAGGTAGAAAGA	35
23[63]	9[62]	AGGGCGACTTCGCTACGCCAGCTTGACAATGTCCCGCACCG	42
9[192]	10[171]	GCCCTAACGCGTCATACATGGCTTTGATG	29
22[110]	7[104]	CTGATAAATTGTGTACGTGAACCATCATAAAATGTTAGTTACCCCTCG	48
3[283]	20[290]	AATTGAGTGATCAGTGAGGCCACCTGAG	29
5[249]	7[265]	GAGTTCCCTAGAAACCAATCAATAATAGAA	31
17[108]	16[84]	ACAACAAAGCTGCTATTCAAGTGTACTTTG	32
8[311]	7[311]	GCCCTAAAACAAGAAGATAAAA	22
7[186]	8[171]	CGGAACCTATACCCACAAGAATAGTGCCTGAGTA	35
23[287]	7[293]	TAACCACCACACCCACAGTGCCACGCGAACGAAC	35
20[240]	21[231]	GCGAGAGGCCAAAGACTTGGTTA	25
20[174]	4[168]	ATAGCAGCACCGACCCATCACCAAGTAGCTACCAGG	35

Tab. 7.4: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 18HB-Origami-Nanostäbchen.

Start	End	Sequenz	Länge
0[223]	5[216]	ATCCCTTATAAACTAAGCAGGGAAACGAAATACAAAGACAAACATTCA	49
6[146]	4[140]	ACCAAGTGCCTTGCTATT	21
0[391]	5[384]	GGCGGTTGCGTATGTGAGCTTCCGCTCAGGGCTCGGCTGACGCTTCT	49
11[336]	0[329]	TCAAAAATCTTGCAGAGGGTGTGTCGACAGCTG	35
15[56]	0[56]	TTGCCCGATAGATTAGCGTAACATTAGGGCGAGATTGGGG	42
6[41]	4[35]	AGAAGAAGCCACCGAACGGT	21

7. Anhang

4[412]	13[412]	GGTGGGCCTCGATAGCCATTGCCAGCTAGCTGATGTCAATC	42
6[356]	17[349]	GTGCTGAATTGTAAGCGAAAGGACATTCCATATAAGCATCAATTCTACT	49
15[266]	3[272]	ACCTCAGAGCCAACGATAGCCCGAATCGACAATGGCTCCATTAAACG	49
11[77]	0[77]	AACAGGAAAACCTTAGTATAAAGCCACAAGCGAAAACCATCA	42
15[392]	0[392]	AAGATTCTGCCGAAAGATCGGAACAAAATTAAATTGGGGAGA	42
0[181]	2[161]	GTTGTTCCAGTTGAAATAGCTTATGAAAATAGCA	35
11[189]	6[189]	GCCTCCCTTTCATAGCGTCCGATAGCGAGCCAGAAAGGTG	42
5[343]	4[350]	TGCAACCTTATGACCTCGAA	21
13[119]	11[125]	TAGATTAATGTAATCTGACC	21
13[287]	11[293]	TCAAATAAGATTAAATCCCC	21
0[97]	12[91]	GGCCCACACTACGTGAGGTCAGAGGGTAATTCTTACCTTCAAATAAGACAA	49
5[406]	15[412]	GAGTGACGGGTGGACGTTGATTATGACTGAGAAA	35
6[335]	4[329]	ATGCGATAACTTAATTCTT	21
12[69]	17[76]	AGCCAGCAATTGAGACAACAAACGTTATTGCGGAACCTCTGAATAATG	49
2[328]	12[322]	GGAACGAGATAATGGTAAATAAGAATGATATTATA	35
14[272]	0[266]	CCTCATTTCAAAAAACACCCCCAGCGGCCAG	35
3[343]	14[343]	CTTGACTTACGCCAACCGTGATGTCAG	28
12[111]	17[118]	GCAAATCACATAGCTGTAAATGAGCAAAAGTTACTATTGCACGTAAA	49
6[230]	15[223]	GCAGGGAAAGGTAAATACCATTCTGATAAGGTCACT	35
12[405]	17[412]	AGCAAATCTAGCATAAATTAAAAAGGGCCTGTAATTAGCAAATTAAAG	49
15[224]	8[231]	GCCTGATAAAGCCTCTAAAGGAATTGCCAGCTT	35
5[217]	4[224]	ACCGATTGAGGGTTATAAAA	21
13[308]	11[314]	GAGCTTCGCAAAGCCAGTTCA	21
6[209]	4[203]	GGAAATTAAAGGGGCCACGGA	21
2[244]	3[237]	AAACGAAAGAGGACAAAGGAC	21
13[350]	13[349]	CCTGAGAAATTTGTTAAAGGTCTTAAACTCCAACAGTG	42
13[98]	11[104]	CTTGAAACAATCGCATATT	21
4[391]	13[391]	CTTGAATAAGCTACGCAACTGCCTCAGGGAGGGTACGGTAAT	42
13[245]	11[251]	AGTTTCGTAGCGTATAGTAA	21

7. Anhang

17[56]	2[56]	GGATTATAACAAAGACGCTCATGAAATGGACGTAGTGTAGC	42
5[18]	15[34]	TTTTTATAATCAGTGAGCTAAACTTACCGCTATCATCAACAATT	45
13[182]	11[188]	TTGAGGCAGCCGCCCGGAACC	21
17[308]	2[308]	TTCATTAACGAGTGGTAGAAAACGCCAGGCGCATACGGTCA	42
0[370]	5[363]	CAGGGTGGTTTCAAAGCCTCATACGATGGTGGATCTTAATGTCC	49
17[371]	2[371]	CAATAAATATTCATAAGTTGGGCGATAGTAAACACAATT	42
3[91]	15[97]	CCTAATTGCAGAACAGGGCTTATTAATTAATTATTTATTCA	49
13[35]	11[41]	GTCAGTTATCACCTAGATAAA	21
17[18]	7[38]	CAGATGATGGCAATTCAATATGCGGAATCAGC	35
2[160]	12[154]	GCCTTAAGCAAGAAATAACTGTGATATTAAACC	35
13[392]	11[398]	CGTAAAAATTAAAGTCTGGC	21
5[175]	5[174]	TCATATGACCGTCACCGACATCATTCCACTGCGGGAGGTAT	42
14[342]	15[349]	GATTAGAGTCTGGAAGTTAC	21
11[147]	6[147]	CCGACCGACCGGAAGCATTCAAAAGGTCAATAAGTATTAA	42
15[161]	3[167]	AATTTCATTGAGGAAGTAACAGTACCTCTTCCATATAAATTAAACGT	49
2[412]	12[406]	CATAGCTGCTCACTCGGATTCTAGCCAGTTGTATA	35
4[181]	8[175]	CAATAGAGACTCCTTAATCAG	21
17[287]	2[287]	AATAACCCATTAGATAACGGAGCATAGTAGATGAAGAACTGA	42
11[357]	6[357]	TTAACACGTTGGCAGTTGGCCTTGTGCAGCCTTA	42
6[377]	4[371]	CGCACGAATAACCCCGCATT	21
2[202]	12[196]	AACGGAACCTTTATTGCCATTCAAGAGCAGAACCA	35
0[286]	2[266]	GTCCACGCTGGTTATTACTGAATACGTAATGC	35
15[35]	0[35]	CGACAACATAATACAGAACACTGATAACGGGAAGCACTA	42
17[77]	6[84]	GAAGGGTGTAAACATTCAACAAATAGATATCATTAC	35
17[161]	17[181]	GATGAATATACACATGAAAGT	21
4[118]	13[118]	CCTGAATTAAACAGTAAACAAATATTATTGCTTCGATAGCT	42
4[244]	5[237]	ACAGAGGCTTGCAGCAGGGA	21
0[265]	5[258]	CAGGCAGAAATCCTACTCATCAAGGCAGTGAGGAAGGGTAGCTGCGGG	49
5[385]	15[391]	AATCTATGTTGTGACCAGGGTGCAGGAGGTAGGTA	35

7. Anhang

8[174]	15[181]	TAGCGGATTTGAGCCATTGATTCTGACTTTGA	35
15[98]	0[98]	ATTACCTCGTCGCTAATTGAGTACAAATTGAGCGCGGGCGAT	42
4[265]	13[265]	GGAACGAGTTCCAAAAGGAGGAAAATCTCAGGGTACAAAC	42
17[245]	2[245]	CGGATAAACTCAGGGCTTGATTGTATCTTTCACAACTA	42
15[77]	8[84]	TAAAAGTCTTAGGAAACGCTCAACAGTGCCTG	35
13[161]	14[168]	ATCATAGGTCTGGAATATTAC	21
13[266]	14[273]	TACAACGCCTGTCGTTACCAC	21
4[223]	13[223]	GAAACGCTACATAAAGGCCGGGCATTAGAATGGAAACAAA	42
3[273]	4[266]	GGTAAAATGAAAGACAGCATC	21
17[98]	2[98]	TCAAAATAAAATCGAACAAAGAAGCTAATTGCCAGTCTGAACA	42
2[370]	12[364]	CACACAAGGGTGCATAGGTCAATAGGATAAAATT	35
2[391]	12[385]	ATTGTTAAACTCACCGCGGAAATTGCTTGTAAA	35
12[216]	17[223]	TCAGAGCTATTACAAAGCGCTAACGGACAGTTAGGATTAGGATTAGC	49
2[349]	3[342]	GCTGCTCCATGTTAGAGTAAT	21
12[300]	17[307]	ATCAAAATCGGTTTTTGCCTGTAGGTTGACTGTTAGCTATATT	49
2[76]	11[76]	TAGGCAGGGAAAGAAATATTCGCCTGC	28
5[322]	15[328]	TAATTCTTAAGATCAGTTGTCACAAACTAAA	35
13[203]	11[209]	GCCTGACGCCACCCGCCACC	21
15[371]	0[371]	TGCCTGATTGAGAGGACGACATAATGGCTAATGATGGCGC	42
0[118]	5[111]	AAAACCGTCTATCATAATATCGAATTAATACAAAACCTACCATATAGAA	49
15[140]	0[140]	ACAAAATATAATCGGCAGAGTCATAATAGCCAAGAACGTG	42
12[132]	17[139]	TAACTATAGACGCTGTGAGTGCAAACATCGCCTGATAAAGAAATTGCGT	49
0[244]	12[238]	GGTGGTCCGAAATTCAAAAGAACAGAGAACAGACGTACGATCT	49
2[286]	9[279]	CCAACTCAAGCGCGGAATCGTCATAACTAAATCAT	35
4[55]	13[55]	GGGATTGACGAGCATTATTACCTGAAAGAGCCGAAACAGT	42
11[252]	6[251]	TGAATTAGTTCATCACGTTCTTAAACCGATACGCATAAC	43
15[329]	8[336]	GTACGGTGAGTACCTGCAAAAGAAGTGTGCAACCAC	35
11[42]	6[42]	ACAGAGGTGCGCACCTCTGACATTGGTCAACACCTGAGT	42
8[230]	2[224]	CTTCCAAGGTGCCAGAAGG	21

7. Anhang

4[97]	5[90]	CGAGCGTCTTCGACCCAATA	21
2[118]	12[112]	GACGGGAAGAGAGATATCATATTGATCTGCTGAT	35
15[287]	0[287]	ATATAATGGATGGCGTTACCATACTGCGAAACAAGCAAGCG	42
15[308]	0[308]	TGTTTATTGATAAACCAAAAGTTAGATTGTATCCCTGGCC	42
6[125]	4[119]	GAACAAGCCGGTATTTTAT	21
11[378]	6[378]	CAAAAATTGACCGGTATCGGTTGGGAAGGTAACGATTGATG	42
11[294]	6[294]	TCAAATGGCGTCCAAGACGACTTACGAGACAAACATGGACGTT	42
11[231]	0[224]	GTCTTCGAAAGGAACAACGGAACAAAGCGGCAAA	35
15[245]	0[245]	ACCGCCAGCCAATAATTTGCGGAGTCTAAACGTTGAT	42
6[429]	4[413]	TTTCTCAGGAGAACGCATCTATGAACCTCGTC	31
5[154]	15[160]	CTCCCGAAGAACGGTCGGCTGTTACATATTAAC	35
5[196]	15[202]	AAGACAAATTCAATTCAAACCTGCCTAACTGGTA	35
12[90]	13[97]	AGAACGCATTCCCTTAGAATC	21
4[286]	8[280]	CTTGCCCAGAGGACAAGAGCA	21
6[104]	4[98]	TTTCATCAATCAGAACGCTAA	21
4[202]	13[202]	ATAAGTTTAGCAAAACCATAGACTGTGAATTAAACGATTG	42
5[91]	17[97]	GCAAGCAGTAGGAAAGTCCTGCGCAGAGGCGAAGATAGAACCTACCAT	49
17[350]	2[350]	AATAGTAATTTAGGGATGTCGCTATGACCTCCGCCGGAA	42
17[266]	17[286]	GTTGATATAAGTCAAATGGTC	21
4[370]	13[370]	CACATAATGTAATGCGGTGCGAGGGGACATCTACAGCAAACA	42
6[398]	4[392]	CTAAGTGTACGCTTAGGGC	21
4[349]	5[342]	CTCAAGAACCGGATATCATTG	21
4[307]	13[307]	CTGCTCACAGACCAAAAGGAAGATAAAAGAGGTATTAATT	42
0[160]	5[153]	AGTCCACTATTAAATAAAAGCAGAGAGAACGATATTAGTTAGCGAAC	49
5[49]	15[55]	GAGTCTGTCACTGGAAAAAACACCAAATCCT	35
15[203]	0[203]	ATAAGTTAGTCTAGCGCTTAGCGTAGAAAAGAAAAGAA	42
0[55]	5[48]	TCGAGGTGCCGTAAAGCCGGCTGCGCGTTGCTTGTAGACAGAGTAAAA	49
5[301]	15[307]	TAAATTGCCAGTCATATTACAAGATTACTCAACA	35
4[160]	13[160]	AATCAAGTTTGTGTACCGACGAGCCAAATGGAATATCAAA	42

7. Anhang

2[139]	12[133]	TAAAAACTGAGTTATACTAGAAATGGTGGTTATA	35
8[335]	2[329]	ATTCAACTCATCAACTTAGCC	21
17[140]	2[140]	AGATTTAACATAAAACCAATAAAAGTAAATAAGAATAACA	42
4[34]	13[34]	ACGCCAGGGCGCGTACCACTAGTCACAGAGATTGAGATATCTG	42
15[119]	0[119]	GATGAAAAATAACCACAAACGCTGTTAGTAACCCAAGGGCGA	42
12[321]	17[328]	GTCAGAAAAGCGAGCTCCTTAATATGCTCTGCGGGGCGCGAGCTGA	49
15[350]	0[350]	CCTCATATCAGGTCCATCTGCTGTAGATAAAAGTGTTCAC	42
5[259]	15[265]	ATCGTCATGCCAGTTGCGCAGGTGTAAACCGCC	35
2[97]	3[90]	CCCTGAACAAAGAGCACAGAG	21
5[280]	5[279]	GAGAAACAAAATCTACGTTAACAAACCACCCCTCAGCAGCGAC	42
13[224]	12[217]	TAAATCCTGGAGCCACCACCC	21
9[280]	13[286]	AACCCCTTAGAGCAAAGACT	21
12[258]	17[265]	TCATAGTTACCCAGATAGCAACCCTCAGTCACCGTGTGCCGTCGAGAGG	49
5[364]	15[370]	CGCCAAACTTAAGTAGGCGATACGCAAGAATGCAA	35
13[56]	11[62]	TGAAAGGAGCAAATGTCAGTA	21
11[126]	6[126]	TAAATTAAAAGCCAACATGCCAGACGTTACGAGTCATCGA	42
4[328]	13[328]	ACCCAAACTGACCTTAATGCAAGGCTTTTAATTACCAAGAC	42
12[279]	12[280]	CCAGCATTCCACAGGGGATTGAATATTGAGAGGAAG	42
4[139]	13[139]	TGCACCCCCAATCCATTCTGTTAATTAAATATGAGAAGA	42
17[119]	2[119]	ACAGAAATTGCTTCTTAATACGACAACCATTGCGATTA	42
11[399]	6[399]	CTTCCTGTCCGTGGCACTCCAGCATTGTCACGATGTTCTT	42
5[238]	17[244]	GTTAAAGATTGCGTTAACAAAGGTTAGTACCAATGCTCAGTACCAAGG	49
13[329]	11[335]	CGGAAGCCCTGACCCATAAA	21
0[76]	5[69]	CCCAAATCAAGTTAACCGAAAGCTGGCAAACGTGCTGGAGGCCGCAAAT	49
0[349]	11[356]	CAGTGAGACGGCAAAATCCCGACCATGGCGCATCATCAGCTCATT	49
8[83]	2[77]	TTTATTGTTAGAATCGGGCGC	21
15[413]	0[413]	GGCCGGACCGTTCTTCCGGCAACCGTGCCTTAATGA	42
0[202]	5[195]	TAGCCCGAGATAGGCGAAGCCTACCCAACAGTATGTATTTGAGCGCCA	49
2[55]	12[49]	GGTCACCGCGAACGTTCTTAATGAGGCGGAAAAT	35

7. Anhang

17[224]	6[231]	GGGGTTTCAGTGCCAGGAGGTGAATTCCGCTGAG	35
13[77]	12[70]	ATCTAAAGATGCCACGCTGAG	21
13[371]	11[377]	AGAGAATATTTGTACGCCAT	21
11[210]	6[210]	CTCAGAACCCATTATTCATCAAACGTGCGACCATTATTGAC	42
12[195]	17[202]	CCACCAGAGGTCAAGCCGTTCCGGAGTGTTCGGAGGCTGAGACTCCTC	49
15[182]	0[182]	TGATACAAGTAAGCTTGCCTTAATCAAATCTTACGTTGAGT	42
6[250]	4[245]	CGATATGCCGCTTAACGGCT	20
6[293]	4[287]	GGGAAGAACCAAGAAAATAAGG	21
17[413]	2[413]	CAATAAAAAAAACAAACGACGCAAAGCAAGACGGTCATGGT	42
0[307]	5[300]	CTGAGAGAGTTGCAAGTACAAGGGAACCCGGTGTATTCACTGCGAGTAG	49
11[168]	11[167]	CGCAGAGCCACCACGCCAGCATTAGAGACTACCTTAATAAGG	42
2[223]	11[230]	AAACCGAATAGCCGTACAGCCGCCACCCCTCATC	35
8[279]	15[286]	ACACTAAGAAATAAACGAACACTACATTGGCTGA	35
0[139]	5[132]	GACTCCAACGTCAACAAGAATAGGGAGATTATCAGCTACATCTAAGA	49
9[175]	13[181]	ATCAAGTGTACATACCAGGAGG	21
0[412]	5[405]	ATCGGCCAACCGCGCGTGGCTTCCCTTGTACACGAATAACGCCCTG	49
13[140]	11[146]	GTCAATATAGGTTGTGAAATA	21
6[314]	4[308]	CATTATAGGCTTGAAACAAAG	21
3[238]	15[244]	TAAAGACGGTTATGAATAATAGGAACCCATGTATGTGCCACCCCTCAGA	49
17[182]	2[182]	ATTAAGAACCTATTGGAATTAAGCACCGTATTACGAAGAACT	42
11[105]	6[105]	AGTTAATTGCGTAAATGCCCATGTTCAAATAATTGTT	42
12[48]	17[55]	CTAAAGCGCAAATTCAATAGTCGTATTAGAAGGAAATCCTGATTGTT	49
3[168]	4[161]	CAAAAAAAATTGAAAGCCTTA	21
12[153]	17[160]	TCCGGCTGTGAATTACAGTACTAATTACCGGGAGACAGGTTAACGTCA	49
11[315]	6[315]	GAAAACGGTAAAATTAGCGAGGATACATAGATTCAACTGGCT	42
6[62]	4[56]	AATAACATCCATCAGATTAAA	21
5[70]	4[77]	TAACCGTTGTAGCGGGAGGAG	21
5[133]	15[139]	ACCGAGACCGCACCATGTAGACGGATTCAAGAAA	35
0[328]	5[321]	ATTGCCCTCACCGATGCCCTGGCGCAGAGGCTGGTCAACGTGATGGTT	49

2[181]	9[174]	GGCATGAAATAGCTAATCACCGGAACCTAACAGA	35
6[188]	4[182]	AATTATCGTTACCTCACAAT	21
11[63]	6[63]	TTAACACTGAATGGGAATACGATCGTCTGGAAATAGATTAGT	42
12[384]	17[391]	CGTTAACATCGATGAAGCTATTGTAATGTAAGCCTTCATACAGGCAAGG	49
17[203]	2[203]	AAGAGAAATGCCACCAGTAACCAATGACGTAGACAATAAT	42
12[237]	13[244]	AAAGTTTCACCGTAACACTG	21
2[265]	12[259]	CACTACGTTGACCTTCACACTCTGTATACAGCCC	35
7[39]	2[35]	CATCAGATTCACTATGGTAACCAC	24
17[392]	2[392]	CAAAGAATACTTTTTCCAAGGCTGCGTGGTGCCTGTGAA	42
2[307]	12[301]	ATCATAACGGAGATCTGGATACTTAAAGGATTGC	35
6[83]	15[76]	CGCAATACTCTTCCTACATTATCATTAAATT	35
4[76]	13[76]	CTAAACATTCTCGACGCTCATGGCACAAGCACTAGAAGGTT	42
5[112]	15[118]	GGCTTATCAAGCCGTATCCCAGAATACCAAGAAGAT	35
17[329]	6[336]	AAAGGTGCAGTTGAAGATTAGGAATTGTTACCTT	35
12[363]	17[370]	CGCATTAGTCTGGAAAGGCTATATTTAGATAAAAGTAGCATTAAACATC	49
14[167]	0[161]	CTTTTTGTAATAAAAATAAGAACATGGAACAAG	35

Tab. 7.5: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 14HB-Origami-Nanostäbchen.

Start	End	Sequenz	Länge
13[613]	7[622]	TTTCGTAATGACTGGATAGCGTCCTAACATAGTCAAAATA	38
0[279]	2[266]	CAAAGGAAATAACCTTATCATTCCAC	28
12[499]	0[469]	AAAGTAGCTCGAGCTTAATTGCTGAATCACGTTGGTAGATGGG	45
2[603]	12[592]	GCAGCGAAACTTTGCCAGCTCATTC	26
5[22]	4[22]	????ACCACACACCCGCCGGTCACGCTGCGCGTA????	40
9[19]	6[44]	????GTACGCCAGAACCTGAGAAGTGGTTGATTAAACAGAGCGTGGTT	49
5[154]	13[164]	GTATTGGCAACCGTGCCTGCGCTCACGCCCTGGCGCT	39
4[93]	10[91]	GAAGCTCATGAAAACATATTTGAATGGCTCGCCAACAGAGAT	45
2[299]	2[300]	ATCAATCACTCATCGGACCTGGAAGAGCGCATCGCTAACCCA	42

7. Anhang

0[300]	12[301]	GTCTGACACGAGCATGTAGATAGACCTT	28
7[350]	0[343]	GCTATATATAGATGTAAGAGCTGCGTATCGGTGCAAGCGCCATTGCC	49
6[211]	2[203]	GTAGATGAAGCAGACAATTGGCGGAGTTTAGCTG	37
8[146]	0[133]	AGCTACCTAGCGATGAGTGAAAGGAGCGGAACGTGGACTCCA	42
1[336]	11[328]	GTTGGGATGCCGTTAGTAACTATCGACTCAATGGTGACGACTGGAAC	49
10[134]	6[126]	AGAAAACAAATTCAAAAAATCGCTGATTGCAGTAAC	37
8[184]	2[182]	TGAAATTTATATGGAGAGAATGATGACCGTAATGGCGAAAATCCT	45
0[570]	11[556]	CAGGGCTGAGGGCAACGGCTACATTAACAGCCGATATAAGAACGAAGCA	50
10[488]	11[461]	AAGGATAATAGCTATTTTGAGAGATCTACAAAGAGCTGAT	41
16[177]	16[175]	???	3
3[50]	3[49]	AGCGGGCGCTAAGAATTGACAGACGGGAAAGCGCGAAAGG	42
7[382]	2[373]	AAACAGAAATAGAAGAAACATCATAAACGAAGGGTTAGCGA	43
11[485]	2[474]	TTTTAGACAGTCTATAAGTTGCTCATTTTAAGTGGCTGAGCGAGTA	49
7[19]	8[19]	????GTGCTTCCTCGTTAGAATGGGATTTAGACAGGAACG????	46
0[510]	2[495]	TGGCTAACATGTAGTTCATTCACATC	30
10[384]	11[379]	ACGTAGAAAATAGTAACGGAATA	23
5[483]	5[482]	ATCAGTTAGCTATGTAGCATTAACATTGTATAAGTTGTTAA	42
4[419]	8[427]	CCACCCCCATTAGCAAGGCCACCACCGCACCTCAGGATTAAATTAC	49
0[552]	13[556]	TACCTTGATAACTGATACTTCGAGGTGAATTCAAAGGTAAA	46
3[322]	10[329]	GGCAGTTCTCTGTCCCACAAATCGCTAACAGTAGTAATGAA	49
9[485]	11[503]	GGAGCAAACAACCAAAACCCATTATCATATAT	33
8[426]	5[426]	CGTTCTAACCTCTGGCCTTGATATTCCAAGAACCAACCA	42
3[450]	3[449]	AGCCGCCACCAATTCTCGTTCATAACTCAAACCTCAG	42
0[216]	3[223]	TCTTCACTGAGTATACCGTATAATGAGTATCA	35
0[266]	3[258]	GATCGGTTTGAAAGATAAGAACACATAATTCT	36
2[412]	12[420]	CCAATGATCATCGGATAGCCGCCCCGTATAAACAGTTAATGCTGAGAC	49
8[314]	0[301]	AGCAGATTATCAGATTGACGCTACGGGTATCTGCATATGAT	42
0[179]	3[174]	TGTTCCAGTTGCCGAGAGGTGGTGGTCC	33
5[532]	13[545]	GGAATTGGTGAGAATCCAGACGTTAGTACTAAAGTCCCTCAG	42

7. Anhang

10[405]	7[412]	TATTACGAGAACGCAATCAACGATTGAGGGAGAA	35
12[251]	1[237]	TGATGCACAACAATAGATAACGCTTGTGAAAATGCTTGCGCC	42
4[649]	5[649]	????ATTCATTGAATCCCCCGGAATCGTCATAAAT????	40
4[103]	8[114]	CAGTTGAATCCTGATTGTTGGATTATTAACATAATTTGCTGC	46
0[97]	4[94]	GGCCCAC TACGTGATTAATTGGATTAAAGCCGTCAATAGATAAAG	46
3[175]	8[199]	ACGCTGGTTGCCAGCAACATTGCAAGTTATCAATAGGTCTG	46
6[545]	9[538]	CAGCGGACGAATAAAATTGTATCGGTATACGCCATTGTCGAGCATT	49
4[454]	9[461]	AACCGCCAGTACCATCATATGTGATACAGGAGGCT	35
13[546]	7[559]	AACCGAGAGCCTTTAATTTCACGTACTTCATTCTGT	42
12[128]	4[140]	CTGAATCCTAAATTATAGATTTCAGGTTAACGTGCCCTAC	45
11[462]	6[472]	AAATTAATGATATAAGTGCCAACGCCCTCGCATTAAATTCAAA	46
5[68]	7[74]	CCTCAAATAATCTAAAGGTG	21
12[591]	5[598]	AGTGATCATTGCCAACCTACTCATTTG	29
0[426]	2[413]	AGTATCGGGTCATAAGCCGAAACGTCA	28
7[75]	0[78]	AGGCGGTCAAAAAATAGCAACAGATTATTAACGTTAACCATC	43
7[148]	7[147]	ATTAATCGGGAGAGCAGATGAATATACTTGAATAACTCAC	42
2[265]	11[270]	GACAATATCCTAACATTAGAATTGTTAACG	33
2[649]	3[649]	????AATCAAAATCAGGTCAACGAGAACGACATA????	40
6[43]	6[19]	GCTTGACGAGCACGTATAAC????	25
11[97]	0[98]	ATTCTGATTGAATTATTTGACGCTCATTGAGTAGGGCGAT	43
9[352]	10[364]	GACGCTGCCAGTCGAAGTGAGCGAAATTAAATCGGACTT	40
10[175]	10[176]	TGTGTGAACGAGCCGGAAGCGATACCGTGATTAGCTTTCC	42
7[308]	4[308]	AGCGTGAGTATTACTGCTAACTGGAAACTGTTGCACTGCA	42
22[487]	22[485]	???	3
13[605]	0[592]	TATGGGAACAAGGGATCGCGAGCTCAAAGCGAAC	35
12[447]	4[455]	AAACATGTTGCTCACCCCTCACATTGACAGATTGTTAAAATCTCAG	49
1[238]	10[231]	TGTTTATAATCCAAAAATAATGGTTGAAATA	35
6[125]	1[115]	AGTACCTATTGCCTTGCACGACTCTGCAGATGATGGCAATCATT	46
14[74]	14[72]	???	3

7. Anhang

9[121]	12[129]	TATTCAATTAAATTAAATGGAAACAGTGCTT	30
8[440]	0[427]	GTCTCTGGCGGGTAAAGTATTATTAGCGAGGGACGAC	42
7[606]	7[605]	CCTGCTCCACAAAATGTTGATTATACCAAGAAATCCGCA	42
11[71]	11[70]	GTCACACTGAAAGCGCGAGTAAAAGAGATACTTCTTCACCA	42
0[342]	3[321]	ATTCAGGCTCGTCAGGATGCAGGTGAGTTGGAGGATCATTATTCTGC	49
11[271]	5[277]	TCAAAAATGAAAACAGACCCCTGATTCATCGATCAG	35
10[642]	9[645]	????ATACCACATCAACACTATCAT????	29
1[347]	9[351]	CGAAGCGGCAAGAGAGGGAGGATCTGAACTGGAAACTGCGTGC	47
5[599]	2[604]	ACCCCCAGAGCCACTACCATTAAACCTCA	29
12[216]	4[224]	CTGAACCTCACCTCAAAAAGTCACGAAGGGCATATTAACTATTAGA	49
2[473]	11[484]	ACAACTTGACCGCATCAATTGCCGGAGAGGGAAAT	35
2[75]	3[71]	AGACTTACAAACCACTAACAA	22
3[141]	10[135]	AGAATGTATCATCATATTCCCACCAAGATAACCTTACATAAACATCA	46
9[78]	13[87]	TGGCACTTCTGACCGACCAGTAATAAGAAATGGAAA	38
4[139]	8[147]	CATATCAGAAAACAAAGTTACTTACCTGAGCAAAAGAAGAAAATGAGTG	49
1[154]	5[153]	AATCAAAACAGGAGAATGGTAGCTTAGTTACCGGGTTGC	42
13[291]	0[280]	GGGGAGAGAACTAATTGCTGGCATTGCAT	31
12[419]	0[406]	TCCTCAGCATTTCGCCTCAGGAAGATC	28
6[167]	2[154]	AATCGGCGGCCAGACAGCTGGCAGCAACCGAAATCGGCAA	42
13[22]	12[22]	????AAACTATGCCCTGCCTGAGTAGAAGAACTC????	40
11[217]	6[212]	TTTATGCCCTCTGTACAAAGGTGGAAAGACAAACCATGAATTAT	47
13[206]	0[180]	GAGACGCTACGATCGGGTAGCGATGCCAGAGTCTGTAGTCAGGTGT	48
2[494]	10[489]	AACATTAATGCTGCCGGAGAACCTTCAACGC	34
7[560]	0[553]	ATGGGATCGAACTGGCTTGAAAACACCTTCGGTCTCAGGATTAGAGAG	49
9[382]	11[398]	AGGTGGCAACATATAACAGTATGGCATGA	31
3[22]	2[22]	????AAAGGAAGGGAAGAACCGCGAACGTGGCGAG????	40
7[278]	13[290]	ACTTGCAGGGAGGTTTCACCCAGCAGA	27
10[281]	7[277]	ATCCAAATATAATTGTTATCCTCCG	28
1[483]	8[490]	ATAGGTATAATGTTCTGTAGCCAGCTAATAACCATAAGCCGTAGAGA	49

7. Anhang

5[427]	6[441]	AGAGCCGAGACGATATTAAAGCCAGAATGGAAACCGGTTGAG	42
2[202]	10[194]	AAACGACCTCAAACGCGGGTTCAATCCTGATGATTAA	37
13[557]	6[546]	TTGACTAGCGTAACGATAATGAATAACAGTTT	31
0[615]	10[616]	TTTAATTCAGAAGCAAAGTAAACGGATTATGCAGA	42
1[59]	1[48]	TATTTTGGGTCGAGGTGCCGTAAAGATTAG	32
5[520]	11[513]	AAAACGACCATTTCTCGGGTACGGTGTGGATTAAATAAGATTGCA	50
2[246]	3[239]	AGCTAATGCAGAACTAAAGTACCGA	25
8[113]	13[122]	GCGAACTGAGTAAACAATAACGGATTGCCGCAGAGCCCT	41
12[649]	13[649]	????TTGGGAAGAAAAATCTTATACCAAGTCAGGACG????	40
4[622]	9[624]	CTTTATAAGAACTACGATAAAGGCATAGT	30
8[576]	11[587]	ATACAGATGAACGGTGTCAAGAGAAATCAA	31
2[620]	2[621]	ACTATTATAGACCGGGTAAAAAACAGTTCAAGATTACCTG	42
10[530]	10[531]	CCAGTACAAACACCTGAGTAATGCCACCCCTTCGTCA	42
9[56]	1[58]	CAGTGAGGCCACTAACCAACAGCAGCAACAATATTAGTATCG	45
10[328]	8[315]	CGGGAAAAGAAACCAAGGATATCTCAACG	28
20[384]	20[382]	???	3
1[22]	0[22]	????CCTAAAGGGAGCCCCCAGCACTAAATCGGAAC????	40
6[324]	1[335]	TATGAAGGTGTTATCTCCAGCAAAGAATTGACAATGCAGTCAC	45
1[532]	5[531]	CAACCATCCGCCACCCCTCAGTGTAGTTAGTTAACTAAA	42
0[405]	4[409]	GCACTCCCGCGTTAACCATCCAGTAGCACCATTAGACT	39
11[441]	8[441]	CGGAACCTATTACTGTACTGGTAATAACTTTGATAGCGCA	42
18[280]	18[278]	???	3
11[329]	4[336]	GCTGGTCAGTAAACGAGCAGGGTTAAGCTTCACCC	35
6[353]	1[346]	AATAGGGATTACTTTATTGCATTATGGCGAAAGGGGGAGGG	43
0[383]	3[391]	ACCGCTGCCCTTAAATCAGTCCCAGTCACAGCA	34
4[179]	6[168]	GTGAGAATAGTGTATAAAGTGTAAATGCCGCATTAATG	40
7[623]	0[616]	GCGAGAGCCAGACGGGCTACGTTAACGGATTGTTCAAATATCGCGT	49
3[240]	9[246]	CAAAACAGTAATGGTTATAGGAATCAAAGGCGTTA	35
6[230]	6[231]	TAATTGAGAATCTGGTTTATAAAAGCCTGTTATAGGGCT	42

7. Anhang

2[106]	11[96]	AATATAATACATTGATAAAAGTATCGCTAGGGAC	36
13[123]	2[107]	TAGTAAATCGCGGAACAAGGGCGAAAACCGTCTATCAACATTATTCATC	50
6[282]	3[271]	CTAAGAACCGCGAGGCGTCAAGCAATAGGAATCGAAGA	37
9[247]	12[252]	AATAATAAATTTTTAGTTAATTCCGAATGC	33
9[462]	7[454]	ATCAGGTAACTAGCGAAAAGCTAAATTGTAACGTTAATGACCGGTTG	49
4[307]	11[314]	CTGGTAGGCGCTAATAGTTGCCGACCAGGAGAACGGCAATACACCATCG	49
5[567]	5[566]	CTCCAAAGAATACAACAACGGAGATTGCTAAACATGAAAAT	42
8[297]	6[283]	TTTGGAAAGCCTAGTCCGTATCCGGTATT	29
0[370]	12[364]	CCGGAAACCAGGCAGGGCCTTCGCATTAACCTCT	35
0[447]	12[448]	CCAGTTGTTGCCATCTGGTTTCTG	28
1[116]	9[120]	TTGTCGCTATACCTTTACATTACAATTATTAGTCTTAAGAAT	47
8[645]	7[645]	????AACCTCGTTAGCTTTGCAAAA????	32
4[513]	8[525]	ACAACCGTACGAGCATAACCTGTAATTACAACGCCTGTTCAATAA	45
1[49]	10[36]	AGCTTACATAACATTGATGCTGTCACGCAA????	41
2[580]	10[572]	GAGGGTACTTGCAGCTGCCATTACCTTAATCTTGA	37
9[159]	11[167]	CACAAACATAATTGTTACGAGCTC	23
10[571]	7[582]	CAAGAAAGAGGAAGGAACTTGTATCATGCCTG	35
6[471]	1[482]	TATCCCAAAACAGGAAACGGTAGGGTTGAAAATCACTAATGGG	45
10[554]	10[555]	GTACCGTAAAGCCCTCATAGTCACCTTGAACAGGAACCCAT	42
12[363]	5[365]	CAGGCACAAGAACTGCCAAGATGAAAGAT	30
10[363]	6[354]	GTGCAAGCTGGCGATCCGCTGCCACGCAACACAGC	38
8[198]	11[216]	CAAATTATCACGAGTACACATATACGCACTCGCGGGGA	38
4[335]	8[343]	TCATGGAAATCGAACAGATGCTGCAAGATTGACCAATAAAATTGAG	49
2[153]	9[158]	ATCCCATGCCCTGAGAGAGTTATTGCCCATTAAGAGTGCCTATTCCA	47
6[405]	7[392]	GTAAATATTGACGGAAATTATGGCGACA	29
3[259]	7[257]	GTCCAGACATTACCAAGAATTACCAACGCTAAATACAA	41
11[557]	4[567]	AGCCCAATCGGATATTCTGACGAGGATGGTTAAAAAAA	38
3[272]	8[284]	ACGGGTATTAACCAATTACAAAGTCTA	32
13[165]	1[153]	GAGCCGAGTCAGAATAGGAACAAAGAGTCCACTATTAAAGATTATA	45

7. Anhang

9[264]	9[263]	TCCAGAGCCAGAAACGATTTCTTCTGACCGACGAGCGTCTT	42
8[342]	7[349]	CTTGAAAGGCTGAACCACCAAG	21
5[175]	8[185]	TTTCTTCAGCTGCTTCCAGTCGGGAAGAAA	32
11[588]	7[590]	CGTAACAAAGCTTCTGGCTGACCTCAACAGACCAGGCGCATTG	45
4[566]	8[577]	AAGGCTCTCGAGGCTTGAGGACTAAAGAAGAGGCTAATTCAATC	46
11[168]	5[174]	GAATTCGTGCACTTAAGAGTCACGGCAGGTGGTT	35
6[54]	6[55]	GTACTAGGAGCTAAAAGATAAAACAGGCATCACCTGGCGC	42
6[645]	4[623]	????GAAGTTTGCCAGAGGGGAATACTGTCAAATG	37
13[250]	2[247]	ATATGTAGGGCGCATTTCGAGCGTAAAGTGTTC	35
11[191]	4[180]	CATAATTGTTTCAAAATCATGTTGTGCAGAACCA	35
11[504]	5[519]	TTAAATAAAAGGGGTGTATCTTCGCATTGGGGCGCGAGCTG	44
7[413]	4[420]	ACAAATAAGTTATGCAAGAGAAGGATTAGAGCCG	35
5[238]	13[249]	ACATGTATCAACAGGTATCATATGCGTTAACACCTAACT	40
8[283]	8[298]	CAATCCAGTTACAAAATAACAGCGTAT	28
13[88]	7[97]	AACTTGAGGACTCAATCAATATCTAGAGCCACACCGCC	38
11[380]	5[391]	CCCAACCGAGGAAGCTATCACGTTGTGATTCACTTCA	40
3[392]	10[385]	AAATCACGATAGCAGCACCCTGCGTCAGAAGGAAAAAGAACTTAGCAA	49
4[223]	8[231]	GTCTGAGTTAACCTAATGAACGATACTCGTGTGATAAATTAAATTAC	49
6[253]	6[254]	AGCCAACGCATTTAGGCAGAGGCCAATAGTTACAGTATAA	42
12[300]	7[307]	TTCCACATAATTGAAACAAGCACGGAAACCAGTTGCAACGATAATCA	49
5[278]	2[287]	ATATAGAAGGCTTAAGAAGCCGTAGTACCGAATCGGC	37
11[315]	6[325]	ATTGTGCTGGGATGAGATAATATCAAGTTGCCATCCTGGAGCG	46
10[145]	10[146]	AACAAATCAATATATATCCCCGGTACTCCGCTACTGATGA	42
2[536]	2[537]	CGCCGACAATAAACGAGTAGTTACAGCTGCCGATAGTTG	42
2[181]	11[190]	GTTTGATTAGGGTTGATAAATAATCATGGTCAATTA	37
10[293]	10[294]	TTATTACAGCCTTATGAATTGTAACATCAAACGCCATA	42
7[455]	0[448]	ATAATCAATGTCAAGGCAGGATTCAACCGGAACAAATAACCGTGCATCTG	49
0[591]	8[598]	CAGAAAGGCCGGACAGCACATGAGGAAGTTCGAAGGCATGAATTACGGA	50
0[132]	3[140]	ACGTCAAAAGAAACTGATTATAATAATGGAAGGGTT	36

7. Anhang

24[590]	24[588]	???	3
0[77]	1[71]	ACCCAAATCAAGTTAAATCCTT	24
3[72]	9[77]	CTAATCTAAATAGCCATTCCGAACGAGAATACG	34
4[408]	10[406]	TGAAAAGTAATTGTCACAAAGACACCACGGTGAGTAACAGTGCT	45
11[514]	6[504]	ATGCTTTGCGGGAGAAGATTATGAAAGCTAAAGGCAATTCTACT	46
10[230]	5[237]	CCGACGCGAGAAAACCTTTCTCGCAAGTAGGTTGAAGAGAAAACGCCA	49
10[424]	11[440]	TGCCTAACAGTAAGCGTCATACATGGGTTAACCTATTT	40
9[625]	11[642]	AAGAGTCAACTACAGTTGAGATTAGGA????	32
10[615]	13[612]	TACATAACGCCAGGATTACAGGTAGAAAAACTAACCGAT	39
8[524]	0[511]	AGCCTCATCAGGAGGTAGGTAATGCAACGTCATTTGCGGA	42
11[36]	5[48]	????ATTAACCGTCACTTGCTGGAATGTGTAGCCGCTAA	41
6[440]	2[432]	GCAGGTCCGCCAGGAGGCCACGAACCGCATACCGGA	37
4[471]	9[484]	TAGGTCGAGAACCGTAACATTGCCTGAGAGTCT	33
13[367]	9[381]	GAAAAGTGTGGTCAGGGTCATACATAA	29
5[342]	5[341]	ACAGTTCAAAATGCGCCGCATGGGAGTAAACGTATTAACCA	42
7[591]	2[581]	TGTCGCGCAAACAAAGTCTAAACAAAACGAACCTTTTCGGAAC	46
8[230]	0[217]	TAGAAGTTCCGGCTACAAAGACTGTTCTGAATTTCGCGTCG	42
8[489]	12[500]	ATCGATGGATCCAATAATCATACAGGCATCGGTTGGAATAGTGAG	46
0[468]	4[472]	CGCATCGCGCGACCCTGGAAAATAATTGCGTCCAA	39
9[539]	12[546]	CACAGACCACTGAGTCATTTCAGGGATGTCCACC	35
5[49]	9[55]	TGCGCCGCTACATGGGGCGCTGGCAAATCCAGAGGAGGCCTATAAT	49
8[597]	13[604]	ACGAGGGCGATAAAAGGAATTACGAAATGTTACTTAGCCCT	41
7[583]	0[571]	ATAAAGACGGTCAACTTAAATAAGGGAGTTACCGGAAGCAAACCTCAA	50
8[385]	0[371]	TGGTTTACCAAGCGTGTAGCAATAACGACAAGTTCTGGTG	43
6[81]	2[76]	GAAAATCAAACCAGGTTATAGATTAGGAAGTATT	34
5[105]	5[104]	TGGCAAATAAAGAATTACATCGGGAGCCACGCTGGTCAGT	42
2[372]	13[366]	CAGATATTACGCCAGCAGTTGGTAACGCCGGCCAGAAT	40
10[193]	13[205]	ACCCACAAAATTGTCGAACGAGTCGGCATACAATATTCCCCATTGA	50
6[503]	4[514]	AATAGTAATTTCAAATGGTCTTATAACAGTTGATTCCCAAAGAT	46

0[649]	1[649]	????AGGAAGCCCGAAAGACCATCAAAAGATTAAG????	40
7[258]	0[267]	ATTCTTAGCGAACCTGAATCTACTGAACCGAAGCGCAAGAAAGAGTGA	49
1[72]	5[67]	GCCCGACATTGGCAGATTGTACCGCCATCTTACTGAA	38
2[286]	10[282]	TGTCTTTCCCCTCTAACATAAAAAAGTAGCCCCA	33
7[98]	4[104]	TGCAACATAGCCCTGAAATACCTACAATGAAATCAA	36
2[431]	10[425]	ACCAGGCCCCCTTAAGAGGCCCTGCAGGGTCAG	35
5[193]	5[192]	TTGTCTCCATGGTATAGATATACTGTCGTGCTCTCCGGTGTC	42
7[393]	0[384]	TTCAACTAGAAAAAGCCCTTTACAGACTGTAGAGCCAGCTTCCGGC	49
11[399]	6[406]	TTAAGACAACAAAGTTAAGAGCCATTGAATTATCACCGTACGGAAG	49
12[545]	1[531]	CTCAGAACGCCACAATTGCTCCTTTGATAAGAGTAGACAA	42
10[90]	6[82]	AGAACCCAGACAATGCCATTGTATTAAGCAGCAAAT	37
3[224]	12[217]	ATGAGTACATAAACATTGCTGTATCTTAACCTTAT	35
5[366]	7[381]	GGCAGTTACAGCTCATTGTTGCCAAAGACA	30
7[518]	7[517]	GCAAAATTAAAGCTTAGAAAGGAAGGTGGCATCAAAGAATTA	42
5[392]	8[386]	TTAAAGGGGAATTAGAGCCGTTACCGATTCTATA	34

Tab. 7.6: Übersicht über die Basensequenz der Klammerstränge, die zur Assemblierung des 6HB-Origami-Nanostäbchen [81].

Sequenz	Länge
GCCAGAGGGGTAAAGACTCCTTATTACAACGCAAAGACACC	42
CAAACTGCGGAAATAACGCAATAATAACATAGAAAATTCTATA	42
AAATGCTTAAACATAAGCAGATAGCCGCACATTCAACCGA	42
AAAAATCAGGTCTAAATAGCAATAGCTAAATTATTCTATAA	42
GCGGATTGCATCAACAAGAATTGAGTTAGCCATTGGGAATT	42
CAAATATCGCTTAGTCAGAGGTAAATTACCATAGCAAG	42
GGAAGCAAACCTCAGAACGCATTAGACATAGCAGCACCGTA	42
TTGCTCCTTTGATTGAAAATAGCAGCCTTAGCGTCAGACTG	42
GCTTAATTGCTGAACCCAATCAAATAATAGCCCCCTTATT	42
ATATGCAACTAAAGGCCTAATTGCCAGTCACCGGAACCGA	42
AACAGTTGATTCCCTTATCCTGAATCTCCGCCACCCCTCAGA	42
ACCATTAGATAACATCCTAAATCAAGATGAGCCGCCACCGA	42
TATATTTCATTGAGGCGTTAGCGAACAGGAGTTAGACT	42
TCTACTAATAGTAGCAAATCAGATATAGATCCTTGCCGAA	42
GCAAGGCAAAGAATTTCATCGTATTATCATTGCG	42

GCATAAAGCTAAATATTAAACCAAGTACATTATCATCATATT	42
TAATACTTTGCAGTCATAATCGGCTAATATAATCCTGAT	42
AAAATTTAGAACAAAATAATATCCCAGGGTTAGAACCTA	42
GTAATGTGTAGGTAGAACCGCCTGTTAGAAATAAGAAAT	42
GACAGTCAAATCACTCTGTCCAGACGACTGAATATACAGTAA	42
TGATAAATTAAATGCAGTAATAAGAGAATAACGGATTGCCCTG	42
TACAAAGGCTATCAAACAAACGCCAACATGCGCAGAGGCGAAT	42
AAGAGAACATCGATGACCAACGCTAACAGAGATGATGAAACAA	42
CATATGTACCCCGTTAGTATCATATGTAACAATTCTATT	42
GAAGATTGTATAAGATAAGAATAAACACATAAATCAATATAT	42
TTTGTAAAATTCTGAATGGTTGAAATCGTCGCTATTAATT	42
TTTAAACCAATAGGTTCAAATATATTAGCGATAGCTTAGA	42
CCTCCTGTAGCCATGATGCAAATCAAATTATCAAATCA	42
TATCATAACCCCTCGCTCTTCCAGACGGTACAAACTACAAAC	42
CATAACGCCAAAGTTGCTAAACAACTCCAATAGGAACCCA	42
TCAGTTGAGATTAAAGGAACAACAAACCACCCCTCAGAGCC	42
AACGAACTAACGGATGAAAATCTCAAAGGTTAGTACCGCC	42
TATACCAGTCAGGAGTATCGGTTTATCAATATAAGTATAGCC	42
ATCATTGTGAATTAAGCTTGATACCGATTTGCTCAGTACC	42
CGAGTAGTAAATTGGCCCACGCATAACCAGAGGCTGAGACTC	42
TCATTCACTGAATAGAGTTAAAGGCCGCTGCCTATTCGGAA	42
AGAACCGGATATTCAAAGACAGCATCGGGTGCCTGAGTAAC	42
GGCGCATAGGCTGGTTGAGGACTAAAGAGATGATACAGGAGT	42
TGACCAACTTGAAGGGTAAATACGTATCTGAATTACCC	42
GCCGGAACGAGGCGGAAAGAGGCAAAACAAACAAATTAATC	42
GATAAATTGTGTCGCCACCGATTATACAGAAGTAGTTGAGG	42
TTTGCCTATTGGGCTTTTACCAAGTGTAAAGTAGATTAGAGC	42
CCAGCTGCATTAATGCCTGGCCCTGAGTTGAGGAAGGTTAT	42
GTTGCCTCACTGCTTGCCCCAGCAGGCAATCAATATCTGGT	42
AGCCTGGGTGCCTATCGCAAAATCCCCTAAAGCATCAC	42
CACAATTCCACACAGGGTTGAGTGTGTCCTGCAACAGTGC	42
ATCATGGTCATAGCAAGAACGTGGACTCAGCAGAAGATAAAA	42
GTCGACTCTAGAGGCAGGGCGATGGCCCTAGCCCTAAACAT	42
CGTTGTAAAACGACTTTGGGTCAGCAATATTTGAAT	42
AGGCAGTAAAGTGAAGGGAGCCCCCGAGAACCCCTCTGAC	42
TCTTCGCTATTACGAACGTGGCAGAAACACACGACCAGTAA	42
TTCAAGGCTGCGCAAGCTAGGGCGCTGGCAATCGTCTGAAATG	42
ACCGCTCTGGTGCACCAACCCCGCCGAAACAGGAAAACGC	42
GTATCGGCCTCAGGTATGGTTGCTTGACTTGTGGTAATAT	42
GCATCGTAACCGTGAGAACAGAGCGGAAATAACATCACTTG	42
GGATTGACCGTAATTAGACAGGAACGATCACGCAAATTAA	42
ATCTAAAGTTTGTGTTACCAAGACGACGGAAAAGAAGTTT	42
GAACGCCACTGGTCTACTGAATGAATTCTGTATGGATTGAATTACGAGGCATGACTGGATAGCGTC	69

7. Anhang

GTCACATACCTCGGAGCATTTCAGCGGAGTGAGAATAGAGGAATACCACATTGAATCCCCCTC	69
CGCTTCACGAGGTTACAATGCGAATAATAATTTTCACGTACAACATTATTACAAATGACCATAATC	69
AGGAGCCTTAATTGGAGGGAAAGAAAATAGTCAGAAGCAAA	42
TGAATTCTTAAACCCATTGCGATTAGCCCGAAAGACTT	42
TGACAACAACCCTGGCTTGAGATGGTAAGCGAACCGAGCC	42
CTGAGGCTTGCAGGAGGCTTGCCCTGACGAGAGTACCTTAA	42
CACCCCTCAGCAGCGATTACCCAAATCAAGCGGATGGCTTAA	42
CGGCTACAGAGGCTTGACCTTCATCAATCAACATGTTAA	42
AGTTCCATTAAACAGAGGACAGATGAAGTTCAATTCCATAT	42
GCACCAACCTAAACAGACGGTCAATCAGTAGATTAGTTG	42
ACTCATTTGACCAAATCCGCGACCTGATAACCTGTTAGC	42
GAACGCACTGGTCTACTGAGAAACAAAGTACAATGGTTTGCAGGGCGGAGATAAGGTGGCATCAAT	69
GTGACATACCTCGGAGCATCAACAGCTGATTGCCCTCACGAATCGGCCACGCAATAATCAG	69
CGCTTCACGAGGTTACAATGCAAGCAAGCGGCCACGCTGGTCCGTTCCAGTCGAATAAAGCCTCAGA	69
ATGGTGGTCCGAAAATGAGTGAGCTAACATTATGACCTG	42
AATAGCCCAGATAACATACGAGCCGGATCAACGCAAGGATA	42
AGAGTCCACTATTATGTTCTGTGAAATGCAATGCCCTGA	42
GAAAAACCGTCTATATCCCCGGTACCGTGAGAAAGGCCAGA	42
CACCCAAATCAAGTGGCCAGTGCCAAGCTCAACCCTGTTAGC	42
TAATCGGAACCGTGGTAACGCCAGGGTATTGAGAGATC	42
GGGGAAAGCCGGGCCAGCTGGCGAAAGAGTCTGGAGCAAAC	42
CGAAAGGAGCGGGCTGTTGGAGGGCACTAGCATGTCAAT	42
CGCTGCGCGTAACCCGGAAACCAGGCAAAGCCCCAAAAACAG	42
GAACGCACTGGTCTACTGAGCGCCGCTACAGGGCGCTACAAGATCGCACTCCAGTAAACGTTAATAT	69
GTGACATACCTCGGAGCATGTATAACGTGCTTCTCGTCATCTGCCAGTTGTAATCAGCTCATT	69
CGCTTCACGAGGTTACAATGCAAGGAGGCCATTAAAGGGATGGATAGGTACGTTAATTGCGTCTGG	69
TGAGAAGTGTGTTCGGATTCTCGTAAATGTGAGCGAG	42
GCCTGTAGCATTCCAAACATATAAAAGAGCAGTATGTTAGCA	42
TGTACCGTAACACTTTGTACAATCAGGAATAACCAAAAG	42
ACCAACCTCATTTCAAAGACAAAAGGAACAAAGTTACCAAG	42
ACCCCTCAGAACCGCGTAAATATTGACGGATCTTACCGAACCC	42
CGGAATAGGTGTATCGTCACCGACTTGAAGGCCAATAATAAG	42
AGGCAGATAAGTGCCACAGTAGCACCATGAGCGCTAATATC	42
CTCAAGAGAAGGATCAATGAAACCATCGGGGAGAATTAAC	42
CCTATTATTCTGAAAATCAAGTTGCCCTTACAGAGAGAA	42
AGTGCCGTATAAACGGCATTGCGTCAAACGATTGTTG	42
GTACTGGTAATAAGTTCTAAATCAAAATTACAAAATAAC	42
GTTCCAGTAAGCGTCGCCCTCCCTCAGAGTACCAACGCTAACG	42
CTCATTAAAGCCAGAGCCACCCCTCATAGTTGCTATTG	42
CAGGTCAAGCAGATTGCCGCCAGCATTGACCTCCGACTTGC	42
CGTCAATAGATAATACAACCTGTATTAAAAGGCTTATCCG	42
CTAAAATATCTTAAAGTTGAGTAACAGGAATCATTACCG	42
CAGTTGGCAAATCACCAGAAGGAGCGGACCGACTCATCGAGA	42

CTTGCTGAACCTCAGATGGCAATTCATCGTCTTCCTTATCA	42
CACGCTGAGAGCCATTCTGAATAATGGAATCCTAATTACGA	42
CAGAGGTGAGGCCGTTGACGTAAAATCAACAATAGAT	42
CGCCATAAAAATAGGTTAACGTCAGAGACAATAACAAACA	42
GGCTATTAGTCTTCGGGAGAAACAATATAAAGTACCGACA	42
CTGAAAGCGTAAGACAAGTTACAAAATCGTAATTAGGCAGA	42
TAAAAGGGACATTACCTGAGCAAAAGATAAGGGCTTAATTGA	42
GATTATTACATTGAAATTAAATTACATTGTTATACAAATT	42
TCATGGAACACCTAATGGAACAGTACCGGAATCATAATT	42
CCAGAACAAATTATTGCTTCTGAAATACCGACCGTGTGAT	42
CCTGAGTAGAAGAAATCCTGAAAACATTAGTTAATTTCATC	42
CCGTTGAGCAATAAGAGTCATAGTGTGCAAGACAAAGA	42
TGAGGCCACCGAGTTACCTTTAACCTGTTGGGTATATAA	42
ACGGAATAAGTTAGAGTTCTGTCACCATTAGTAA	35
TGGTTTACCGCGCCAGGGATAGCAAGCTAACAG	35
TTGAGGGAGGGAAAGCACCCCTCAGAACCGGGATTG	35
AGGTGAATTATCACCACCGTACTCAGGAAAAAAGGCTCCAA	42
AGAGCCAGCAAATCGTCGAGAGGGTTGGCTTGCTTCGAGG	42
GCCGAAACGTCACTAGGATTAGCGGGAGTTGCGCCGACAA	42
ATCAGTAGCGACAGACATGAAAGTATTAGATATATTGTCG	42
TAGCGCGTTTCATCAGTTAACCCCCCTTGCAGGGATCGT	42
AGCGTTGCCATCTTTAACGGGTCAAACGAGGGTAGCAA	42
GCCACCACCGAACCATACATGGCTTTCTTTCATGAGGA	42
ACCGCCACCCCTCAGAATGGAAAGCGCAGATGCCACTACGAAG	42
ACCAACCACAGCGGCCCTGATATTCAAGATAACTAAAC	42
TTACAAACAATTGACATTGAGGATTCAAGCG	35
CGTTATTAAATTAGGAGCACTAACACAGACGGG	35
GAACAAAGAAACCAACAGTTGAAAGGAAAGAGTTG	35
CCTGATTATCAGATAATATCAAACCCCTGAAAATCCTGTTG	42
TGTTGGATTATCGCAGCAAATGAAAATTATAATCAAAG	42
CCATATCAAATTATCAGTATTAAACACCTCCAGTTGGAAACA	42
TGCGTAGATTTCACCGAACGAACCACCAACGTCAAAGGGC	42
CAGTACCTTTACAAATGCGCAACTGAACGTAAACCAT	42
ATTGCTTGAATACATACGTGGCACAGAGTGCCGTAAAGCAC	42
TATTCAATTCAATTGGCCAACAGAGATATTAGAGCTTGAC	42
ACATCAAGAAAACAGCAGATTACCAAGTGGAGGGAAAGAAAG	42
GAATTACCTTTTACATTGACGCTCAAGTGTAGCGGTCA	42
GTGAGTGAATAACCCGCCAGCCATTGCGCTTAAT	35
AATTTCCTTAGACTCAAACATCGGCCAGCAC	35
TTAAGACGCTGAGACTTCTTGTAGCTAA	35
TAGGTCTGAGAGACAAAGAGTCGTCGTACGCCAGAAC	42
AACTGGCATGATTATAGTAAATGTTAAGTAAGAGCAACAC	42
AAGGAAACCGAGGACGTATAAATATTCAACTAATGCAGATA	42

7. Anhang

CTTTTAAGAAAAGGTTCAGAAAACGAGGGTAGAAAGATTCA	42
AGCAAGAAACAATGTACCTGACTATTAACTACGTTAATAA	42
AGAGAGATAACCCAAAAGATTAAAGAGGAAGAACTGGCTCAT	42
AACACCTGAACAATAATTGAGCTTCATAATTCAACTTTA	42
AACATAAAAACAGGACAGGTCAAGGATTAGAGAAACACAGAA	42
TTAACGTCAAAAAAGAGGTCACTTTCGAACAAAGCTGC	42
GCCATATTATTATAATGCTGTAGCGAGTAATCTGACA	42
AGCGCTTTCCAGATAACGGTGTCTGGAACGGTGTACAGACCA	42
CACCCAGCTACAATAATTCTCGAACGATAAGGGAACCGAAC	42
GGGAGGTTTGAAGTCGAAATGGTCACTCCATGTTACTTA	42
ATTCTAAGAACGCGGGCGCGAGCTGAATTGTATCATCGCCT	42
CGCCAATAGCAAGTAGCATTAAACATCCGGGGAGAGGCGG	42
ACAAGCAAGCGTTAGCAAAATTAAAGCGAACCTGCGT	42
TTCCAAGAACGGTCGGTTGTACCAAAACTCACATTAAATTGC	42
GCATGTAGAAACCAGAGAACGCTTATTAGCATAAAGTGTAA	42
AAGTCCTGAACAAGCCTCATATATTAAATTGTTATCCGCT	42
TGTTCAGCTAATGCAAGATTCAAAAGGGAGCTCGAATTGTA	42
AAAGGTAAAGTAATCATCAATATGATATTGCATGCCGAG	42
GGCATTTCGAGCCGGAGAGGGTAGCTTCCCAGTCACGA	42
GAATCCCATATTGGTCATTGCCTGAGGGGATGTGCTGCA	42
TTACCAAGTATAAGACGGTAATCGTAAAGATCGGTGCGGCC	42
CTAGAAAAAGCCTGTTGATAATCAGAAAAGCGCCATTGCCA	42
AAATAAGCGTTAACAAATATTAAATTGCCAGCTTCCGGC	42
TTCTGACCTAAATTCAATTAAATTGTTAGGGGACGACGACA	42
ACGCGAGAAAACCTAACGCCATAAAAATGGTGTAGATGGC	42
CTATATGTAATGCGCTTCATCAACATTGGAACAAACGGC	42

7.2 Erläuterungen zur elektrischen Polarisation und zur Doppelbrechung in Flüssigkristallen

Jedes Molekül besteht aus einer Anzahl positiv geladener Kerne, welche von einer negativen Elektronenhülle umgeben sind. Polare Moleküle, in denen die positiven und negativen Ladungsschwerpunkte nicht zusammenfallen, besitzen ein permanentes Dipolmoment. In neutralen Molekülen kann ein Dipolmoment durch ein von außen angelegtes Feld induziert werden; dies wird als induziertes Dipolmoment bezeichnet. Es kommt zu einer Verschiebung der positiven und negativen Ladungen innerhalb eines Moleküls und damit auch zu einer räumlichen Trennung der Schwerpunkte beider Ladungen. Dieser Effekt kann auch in polaren Molekülen auftreten.

Die elektrische Polarisation P besteht normalerweise aus zwei Teilen: $P_{\text{Orientierung}}$ und $P_{\text{Verschiebung}}$. Der Beitrag der permanenten Dipole zur Polarisation wird als Orientierungspolarisation bezeichnet. Der andere Beitrag, der durch induzierte Dipole erzeugt wird, wird als Verschiebungspolarisation bezeichnet.

$$P = P_{\text{Orientierung}} + P_{\text{Verschiebung}} \quad (7.1)$$

Bei hohen Frequenzen können die Moleküle dem wechselnden Feld nicht mehr schnell genug folgen, so dass die permanenten Dipole keinen Beitrag mehr zu der gesamten Polarisation der Probe liefern. Die Umorientierung der Moleküle verschwindet bei Frequenzen oberhalb etwa 10^{11} Hz.

Die Verschiebungspolarisation $P_{\text{Verschiebung}}$ ist als die Summe aller induzierten Dipolmomente pro Volumeneinheit einer Probe definiert.

$$P_{\text{Verschiebung}} := \frac{\sum_{\text{alle Mole.}} \overrightarrow{\mu_{\text{ind}}}}{V} \quad (7.2)$$

Wenn das angelegte Feld periodisch seine Richtung ändert, folgen die induzierten Dipole der Richtung des Felds und orientieren sich um. Die molekulare Polarisierbarkeit α ist der Proportionalitätsfaktor zwischen dem induzierten Dipolmoment und der lokalen elektrischen Feldstärke E des Lichts.

$$\overrightarrow{\mu_{ind}} = \alpha \cdot \overrightarrow{E_{loc}} \quad (7.3)$$

Je größer die Polarisierbarkeit bei einem gegebenen Feld ist, umso größer ist auch das induzierte Dipolmoment.

Die dielektrische Verschiebung \vec{D} ist eine vektorielle Größe zur Beschreibung des Effekts eines elektrischen Felds in polarisierbaren Proben. Sie hängt von der elektrischen Feldstärke \vec{E} , der Dielektrizitätskonstante des Vakuums ϵ_0 und der dimensionslosen relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r ab. Die Richtung von \vec{D} ist in isotropen Materialien identisch mit der von \vec{E} .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (7.4)$$

Die dielektrische Verschiebung in einem Dielektrikum kann auch durch die Dielektrische Verschiebung im Vakuum \vec{D}_0 und die Polarisation \vec{P} des Materials dargestellt werden.

$$\vec{D} = \vec{D}_0 + \vec{P} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (7.5)$$

Aus Gleichung 7.4 und 7.5 folgt:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \cdot \vec{E} \quad (7.6)$$

Der Beitrag des induzierten Dipols zur Polarisation wird unter Verwendung des mittleren elektrischen Dipolmoments $\langle \overrightarrow{\mu_{ind}} \rangle$ für jedes Molekül in Gleichung 7.7 gegeben.

$$P_{Verschiebung} := \frac{\sum_{alle\ Mole.} \overrightarrow{\mu_{ind}}}{V} = \frac{N}{V} \cdot \langle \overrightarrow{\mu_{ind}} \rangle = \frac{N}{V} \cdot \alpha \cdot \overrightarrow{E_{loc}} \quad (7.7)$$

Aber es muss das auf die Moleküle wirkende lokale elektrische Feld E_{loc} beachtet werden, das sich von dem externen Feld E unterscheidet. Für Flüssigkeiten wird oft das Lorentz-Feld genutzt:

$$\overrightarrow{E_{loc}} = \vec{E} + \frac{1}{3} \cdot \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} = \left[1 + \frac{1}{3} (\varepsilon_r - 1) \right] \cdot \vec{E} = \frac{1}{3} (\varepsilon_r + 2) \cdot \vec{E} \quad (7.8)$$

Die Verschiebungspolarisation ist somit:

$$P_{Verschiebung} = \frac{N}{3V} \cdot \alpha \cdot (\varepsilon_r + 2) \cdot \vec{E} \quad (7.9)$$

Wenn Gleichungen 7.6 und 7.9 zusammengesetzt werden, erhält man:

$$\varepsilon_0 \cdot (\varepsilon_r - 1) \cdot \vec{E} = \frac{N}{3V} \cdot \alpha \cdot (\varepsilon_r + 2) \cdot \vec{E} \quad (7.10)$$

Formt man Gleichung 7.10 um, so erhält man die Clausius-Mosotti-Gleichung.

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{N}{V} \cdot \alpha \quad (7.11)$$

Im Vergleich zur Verschiebungspolarisation ist die Orientierungspolarisation sehr stark temperaturabhängig, da die Wärmebewegung der Ausrichtung der Dipole im Feld entgegenwirkt. Das mittlere permanente Dipolmoment $\langle \overrightarrow{\mu_p} \rangle$ entsteht durch die Konkurrenz zwischen dem ausrichtenden Einfluss des angelegten Feldes und der thermischen Bewegung der Moleküle. Das resultierende Dipolmoment der Probe in Feldrichtung kann man mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung berechnen.

$$\langle \overrightarrow{\mu_p} \rangle = \mu \cdot \langle \cos \vartheta \rangle \quad (7.12)$$

Dabei ist $\langle \cos \vartheta \rangle$ die mittlere Orientierung des permanenten Dipolmoments im thermischen Gleichgewicht. Bildet die Richtung des permanenten Dipols μ_p mit dem Feld den Winkel ϑ , dann hat dieser Dipol im Feld folgende potenzielle Energie:

$$\varepsilon_{pot.} = -\overrightarrow{\mu_p} \cdot \overrightarrow{E_{loc}} = -|\mu| \cdot |E_{loc}| \cdot \cos \vartheta \quad (7.13)$$

Nach Boltzmann ist nun die Wahrscheinlichkeit $p(\cos \vartheta)$, dass im thermischen Gleichgewicht ein Dipol den Winkel ϑ zur Feldrichtung einnimmt, gegeben durch:

$$p(\cos \vartheta) \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_{pot.}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\mu E_{loc}}{kT} \cdot \cos \vartheta\right) \quad (7.14)$$

Wenn die Richtung eines permanenten Dipolmoments zur Feldrichtung einen bestimmten Wert ϑ entspricht, so erfolgt die Mittelung $\langle \cos \vartheta \rangle$ nach der Vorschrift:

$$\langle \cos \vartheta \rangle = \frac{\int \cos \vartheta \cdot p(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta)}{\int p(\cos \vartheta) d(\cos \vartheta)} \quad (7.15)$$

Um das Integral zu vereinfachen, setzen wir zwei Substitutionen $x := \cos \vartheta$ und $a := \frac{\mu E_{loc}}{kT}$ ein, womit sich ergibt:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{\int_1^{-1} x \cdot e^{ax} dx}{\int_1^{-1} e^{ax} dx} \\ \langle x \rangle &= \frac{\frac{d}{da} \int_1^{-1} e^{ax} dx}{\int_1^{-1} e^{ax} dx} \\ \langle x \rangle &= \frac{\frac{d}{da} \int_{-1}^1 e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} \\ \langle x \rangle &= \frac{d}{da} \left[\ln \left(\int_{-1}^1 e^{ax} dx \right) \right] \\ \langle x \rangle &= \frac{d}{da} \left[\ln \left(\frac{1}{a} \cdot e^a - \frac{1}{a} \cdot e^{-a} \right) \right] \\ \langle x \rangle &= \frac{d}{da} [\ln(e^a - e^{-a}) - \ln a] \\ \langle x \rangle &= \frac{e^a + e^{-a}}{e^a - e^{-a}} - \frac{1}{a} = \coth a - \frac{1}{a} \equiv L(a) \end{aligned} \quad (7.16)$$

Die Funktion

$$\langle x \rangle = \coth a - \frac{1}{a} \equiv L(a) \quad (7.17)$$

ist als Langevin-Funktion $L(a)$ bekannt. Im Grenzfall kleiner Felder oder hoher Temperaturen, d.h. $a \ll 1$, gilt vereinfacht:

$$e^a \approx 1 + a + \frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{6}a^3 + \frac{1}{24}a^4 + \dots \quad (7.18)$$

und

$$e^{-a} \approx 1 - a + \frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{6}a^3 + \frac{1}{24}a^4 + \dots \quad (7.19)$$

Wenn wir diese beiden Ausdrücke kombinieren, gelangen wir nach einigen einfachen Umformungen zu der entwickelten Langevin-Funktion:

$$\coth a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \dots \quad (7.20)$$

Für den führenden Term:

$$\langle x \rangle = L(a) \approx \frac{a}{3} = \frac{\mu E_{loc}}{3kT} \quad (7.21)$$

Daraus ergibt sich schließlich ein mittleres permanentes Dipolmoment $\langle \vec{\mu}_p \rangle$:

$$\langle \vec{\mu}_p \rangle = \mu \cdot \langle \cos \vartheta \rangle = \mu \cdot \frac{\mu E_{loc}}{3kT} = \frac{\mu^2 E_{loc}}{3kT} \quad (7.22)$$

Die Orientierungspolarisation ist somit:

$$P_{Orientierung} := \frac{\sum_{alle Mole.} \vec{\mu}_p}{V} = \frac{N}{V} \cdot \langle \vec{\mu}_p \rangle = \frac{N}{V} \cdot \frac{\mu^2}{3kT} \cdot E_{loc} \quad (7.23)$$

Die Orientierungspolarisation berücksichtigt die Ausrichtung permanenter Dipole im elektrischen Feld. Man erhält die gesamte Polarisation:

$$P = P_{\text{Orientierung}} + P_{\text{Verschiebung}} = \frac{1}{3}(\varepsilon_r + 2) \cdot \vec{E} \cdot \frac{N}{V} \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right) \quad (7.24)$$

Wenn die Moleküle polar und leicht polarisierbar sind, und beide Polarisationsbeiträge existieren, wird die Clausius-Mossotti-Beziehung erweitert. Quantitativ wird der Zusammenhang durch die Debye-Gleichung beschrieben:

$$\frac{\varepsilon_r - 1}{\varepsilon_r + 2} = \frac{1}{3\varepsilon_0} \cdot \frac{N}{V} \cdot \left(\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right) \quad (7.25)$$

Der Brechungsindex n eines Mediums ist definiert als das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c im Vakuum zur Lichtgeschwindigkeit c' in diesem Medium:

$$n = \frac{c}{c'} \quad (7.26)$$

Bei einer bestimmten Frequenz besteht für natürlich, homogene Materialien eine Beziehung zwischen dem Brechungsindex und der relativen Dielektrizitätskonstante:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (7.27)$$

Im optischen Bereich (hohe Frequenz) tritt die Orientierungspolarisation nicht in Erscheinung und es gilt die Clausius-Mossotti-Gleichung (Gleichung 7.11). Daher ist der Brechungsindex n mit der molekularen Polarisierbarkeit α über die Lorenz-Lorentz Gleichung (Gleichung 7.28) verbunden, wobei ρ die Dichte, N_A die Avogadro-Konstante, $\bar{\alpha}$ der Mittelwert der molekularen Polarisierbarkeit, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakums und M die Molmasse darstellt.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\varepsilon_0 M} \bar{\alpha} \quad (7.28)$$

Flüssigkristalle sind anisotrop. Es existieren einige theoretische Näherungen, um das lokale elektrische Feld $\overrightarrow{E_{loc}}$ in Flüssigkristallen zu beschreiben. In guter Näherung werden häufig die Gleichungen von Vuks in optischen Studien von Flüssigkristallen eingesetzt (speziell bei nematischen Phasen). Um aus der Polarisierbarkeitsanisotropie die Brechungsindizes zu erhalten, wird die modifizierte Lorenz-Lorentz Gleichung für die außerordentliche (e) und ordentliche (o) Richtung angewendet.

$$\frac{n_e^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \bar{\alpha}_{\parallel} \quad (7.29)$$

$$\frac{n_0^2 - 1}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\epsilon_0 M} \bar{\alpha}_{\perp} \quad (7.30)$$

Der Brechungsindex hängt davon ab, wie die Polarisationsebene des Lichts in Bezug auf den Direktor orientiert ist. Wenn die elektrische Feldstärke des Lichts parallel zum Direktor orientiert ist, treten der Brechungsindex n_e und eine effektive Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}_{\parallel}$ in Erscheinung. Hingegen beobachtet man für den Fall, dass die elektrische Feldstärke des Lichts senkrecht zum Direktor ist, den Brechungsindex n_0 und eine effektive Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}_{\perp}$. Der Brechungsindex \bar{n} im Nenner ist hier der mittlere Brechungsindex.

$$\bar{n}^2 = \frac{1}{3} (n_e^2 + 2 \cdot n_0^2) \quad (7.31)$$

Die durchschnittlichen Polarisierbarkeiten parallel $\bar{\alpha}_{\parallel}$ und senkrecht $\bar{\alpha}_{\perp}$ liegen im Intervall zwischen den longitudinalen bzw. transversalen Polarisierbarkeit α_l und α_t eines einzelnen Moleküls. Es gilt:

$$\frac{\bar{\alpha}_{\parallel} - \bar{\alpha}_{\perp}}{\alpha_l - \alpha_t} = S \quad (7.32)$$

Mit Hilfe des mathematischen Ausdrucks der durchschnittlichen Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$, können $\bar{\alpha}_{\parallel}$ und $\bar{\alpha}_{\perp}$ wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 \bar{\alpha} &= \frac{1}{3}(\alpha_l + 2\alpha_t) \\
 \bar{\alpha}_{\parallel} &= \bar{\alpha} + \frac{2}{3}(\alpha_l - \alpha_t)S \\
 \bar{\alpha}_{\perp} &= \bar{\alpha} - \frac{1}{3}(\alpha_l - \alpha_t)S
 \end{aligned} \tag{7.33}$$

Wenn man von Gleichung 7.29 die Gleichung 7.30 subtrahiert und den Ausdruck von $(\bar{\alpha}_{\parallel} - \bar{\alpha}_{\perp})$ in Gleichung 7.33 berücksichtigt, erhält man:

$$\frac{n_e^2 - n_0^2}{\bar{n}^2 + 2} = \frac{\rho N_A}{3\varepsilon_0 M} (\alpha_l - \alpha_t)S \tag{7.34}$$

Wir schließen aus Gleichung 7.34, dass die Doppelbrechung eines Flüssigkristalls durch den Orientierungsordnungsgrad S, die Anisotropie der molekularen Polarisierbarkeit $(\alpha_l - \alpha_t)$ und die reduzierte Dichte $\frac{\rho}{M}$ bestimmt wird.

7.3 Liste veröffentlichter Publikationen

- **B. Zhang** und H. Kitzerow: “*Pattern formation and inverse dynamic light scattering in a liquid crystal with negative and positive anisotropy of electric conductivity*”, The Journal of Physical Chemistry B **2016**, 120(27), 6865-6871; DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b05080.
- K. Martens, T. Funck, S. Kempfer, E.-M. Roller, T. Liedl, B. M. Blaschke, P. Knecht, J. A. Garrido, **B. Zhang** und H. Kitzerow: “*Alignment and graphene-assisted decoration of lyotropic chromonic liquid crystals containing DNA origami nanostructures*”, Small **2016**, 12(12), 1658-1666; DOI: 10.1002/smll.201503382.
- **B. Zhang** und H. Kitzerow: “*Influence of proton and salt concentration on the chromonic liquid crystal phase diagram of disodium cromoglycate solutions: prospects and limitations of a host for DNA*”, The journal of physical chemistry B **2016**, 120, 3250-3256; DOI: 10.1021/acs.jpcb.6b01644.
- B. Atorf, T. Funck, T. Hegmann, S. Kempfer, T. Liedl, K. Martens, H. Mühlenbernd, T. Zentgraf, **B. Zhang**, H. Kitzerow und M. Urbanski: “*Liquid crystal and precious metal: from nanoparticle dispersions to functional plamonic nanostructures*”, Liquid Crystals **2017**, 44(12-13), 1929-1947; DOI: 10.1080/02678292.2017.1359692M.C.
- **B. Zhang**, J. Schmidtke, H.-S. Kitzerow: “*Fabrication of lyotropic alignment layers for thermotropic liquid crystals facilitated by an anisotropic polymer template*”, Adv. Optical Mater. **2019**, 7, 1801766 (1-7); DOI: 10.1002/adom.201801766.
- **B. Zhang**: “*Conference report on the 46th German liquid crystal conference*”, Liquid Crystal Today **2019**, 28(1), 12-14; DOI: 10.1080/1358314X.2019.1624413.
- **B. Zhang**: “*46. Arbeitstagung Flüssigkristalle*”, Bunsenmagazin **2019**, 4, 168-171.
- **B. Zhang**, K. Martens, L. Kneer, T. Funck, L. Nguyen, R. Berger, M. Dass, S. Kempfer, J. Schmidtke, T. Liedl, H.-S. Kitzerow: “*DNA Origami Nano-Sheets and Nano-Rods Alter the Orientational Order in a Lyotropic Chromonic Liquid Crystal*”, Nanomaterials **2020**, 10, 1695; DOI: 10.3390/nano10091695.