

Moleküle auf Partnersuche

Molekulare Erkennung und Selbstorganisation auf atomarer Skala verstehen

Prof. Dr. rer. nat. Wolf Gero Schmidt

Die meisten Moleküle in lebenden Organismen liegen in zwei spiegelbildlichen Formen vor, die sich wie rechte und linke Hand nicht zur Deckung bringen lassen. Für viele Lebensprozesse ist es entscheidend, dass Moleküle der rechts- oder linkshändigen Form einander erkennen und spezifische Bindungen eingehen. Über diese so genannte chirale Erkennung in der Biologie hinaus, wird der molekularen Erkennung und Selbstorganisation ein großes technologisches Potenzial bei der Realisierung von funktionalen Nanostrukturen, z. B. auch bei der weiteren Miniaturisierung elektronischer Bauelemente zugeschrieben. Doch welche Mechanismen sind eigentlich dafür verantwortlich, dass sich Moleküle erkennen und unter bestimmten Bedingungen langreichweitig geordnete, supramolekulare Strukturen bilden? Quantenmechanische Simulationsrechnungen für komplexe Systeme mit weit über tausend Atomen können diese Frage im Detail beantworten und darüber hinaus Hinweise geben, wie Selbstorganisationsprozesse gezielt beeinflusst werden können.

Die Integrationsdichte elektronischer Bauelemente auf Siliziumchips folgt seit Jahrzehnten erstaunlich genau einer von Gordon Moore, Mitbegründer des Chipherstellers Intel, bereits 1965 gefundenen Regel: „Moore's Law“ besagt, dass sich die Zahl der Transistoren auf einem Chip etwa alle zwei Jahre verdoppelt. Ermöglicht wird dies durch die Verkleinerung der lithographischen Strukturen der Chips. Bei den momentan produzierten Transistoren der 65-Nanometer-



Prof. Dr. rer. nat. Wolf Gero Schmidt studierte Physik an der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Nach Lehr- und Forschungstätigkeiten u. a. an der University of South Africa, der North Carolina State University und der Massey University Auckland ist er seit 2006 Inhaber eines Lehrstuhls für Theoretische Physik an der Universität Paderborn. Er untersucht Fragestellungen der Nanowissenschaften mit quantenmechanischen Modellen und numerischen Methoden.

Generation hat die Gate-Oxidschicht eine Dicke von 1.2 Nanometer, das sind nur etwa fünf SiO_2 -Lagen! Auch Testchips mit nur 32 Nanometer Strukturbreite wurden bereits realisiert. Die Miniaturisierung der Bauelemente hat damit bereits heute zu Strukturgrößen buchstäblich atomarer Dimensionen geführt. Da liegt der Gedanke nahe, solche Strukturen nicht mit dem zunehmend aufwändigeren Top-Down-Ansatz, d. h. durch lithographische Prozesse, zu realisieren, sondern dem Beispiel der Natur folgend den Bottom-Up-Ansatz der molekularen Selbstorganisation zumindest ergänzend auszunutzen. Obwohl es zurzeit utopisch anmutet, dass sich komplexe elektronische Schaltkreise unter geeigneten Bedingungen spontan aus einer Vielzahl von Molekülen bilden, ist es der Forschung in einer Reihe von

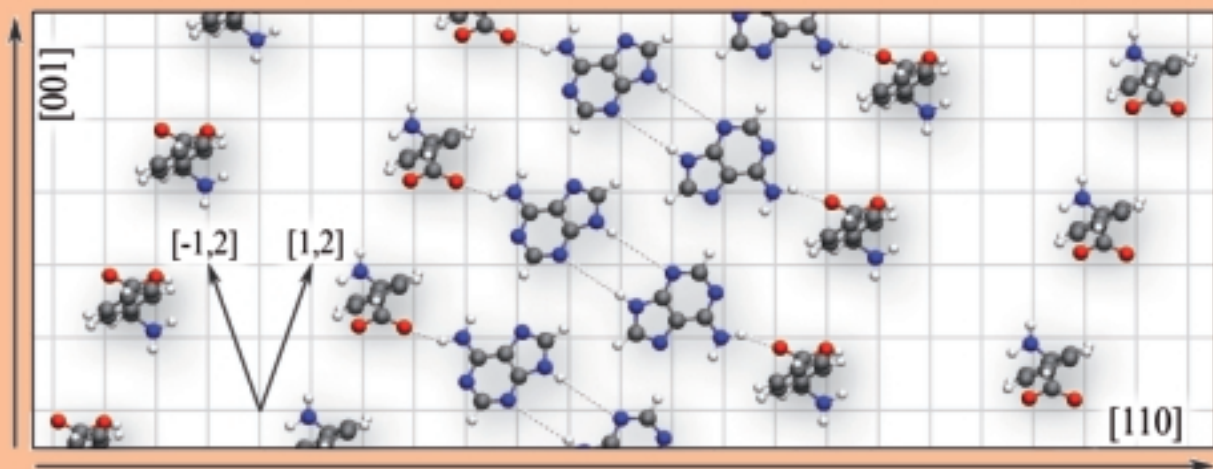


Abb. 1: Experimentell beobachtete Anordnung von Adenin und Phenylglycin auf der Kupfer-(110)-Oberfläche. Schematische Darstellung nach einer rastertunnelmikroskopischen Aufnahme von Chen und Richardson, 2003. Die Oberflächeneinheitszellen der Kupferoberfläche sind grau eingezeichnet.

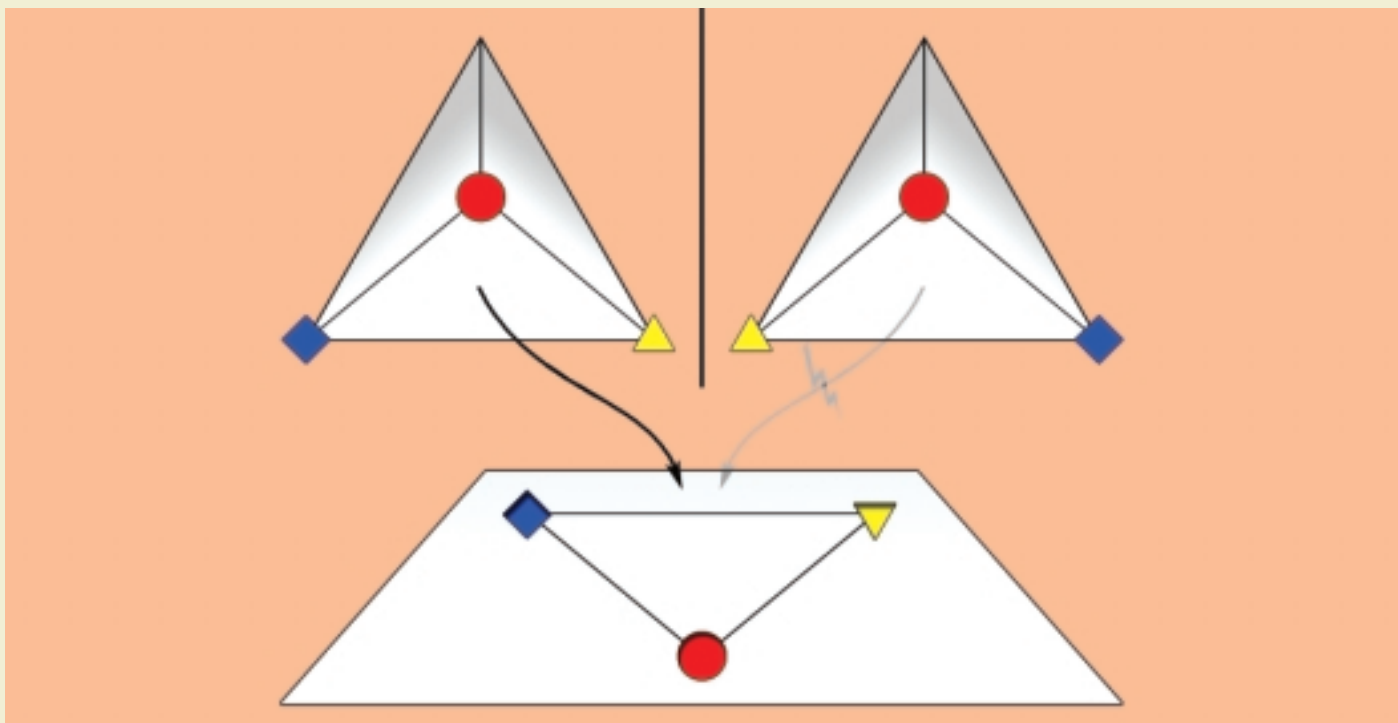


Abb. 2: Schematische Darstellung des Dreipunktmodells enantiospezifischer Reaktionen. Während der links dargestellte Enantiomer drei Bindungen mit dem Reaktionspartner unten eingehen kann, ist das für sein rechts dargestelltes Spiegelbild nicht möglich.

Fällen gelungen zu zeigen, dass eine derartige Technologie grundsätzlich zur Realisierung von Bauelementen geeignet ist. Resonatorstrukturen aus selbstorganisierten organischen Molekülen auf Metalloberflächen (Pennec et al., 2007) sind ein aktuelles Beispiel in dieser Hinsicht. Die Natur, welche mithilfe einiger weniger molekularer Bausteine, den Aminosäuren, eine unglaubliche Vielfalt an Lebensformen entwickelt hat, zeigt, dass sich prinzipiell auch sehr komplexe funktionale Strukturen mittels molekularer Selbstorganisation bilden lassen.

Eine wesentliche Voraussetzung zur gezielten Ausnutzung der Selbstorganisationsfähigkeit von Molekülen ist das detaillierte Verständnis der molekularen Erkennung auf atomarer Skala. Dabei stellt sich die Kombination von hochauflösenden Experimenten unter kontrollierten und wohldefinierten Bedingungen mit numerischen Simulationen auf Höchstleistungsrechnern als zunehmend erfolgreich heraus. Die dabei gewonnenen Ergebnisse vermitteln nicht nur neue Einsichten bei Untersuchungen fundamentaler Fragen wie der nach dem Ursprung des Lebens, sondern geben auch begründete Hoffnung, die molekulare Selbstorganisation zur Realisierung komplexer funktionaler Strukturen ausnutzen zu können.

Moleküle, die schwach auf chemisch inerten oder Metallsubstraten gebunden sind, stellen ein dem Experiment und der Theorie gleichermaßen zugängliches Laborsystem zur Untersuchung der molekularen Erkennung dar (Schmidt et al., 2006). Solche Systeme können mit den hochentwickelten spektroskopischen Werkzeugen der Oberflächenanalytik detailliert untersucht und gegebenenfalls auch beeinflusst werden, z. B. mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops. Abbildung 1 zeigt als ein Beispiel – welches im Folgenden näher betrachtet werden soll – die gemessenen molekularen Positionen nach der Adsorption der DNA-Base Adenin und

einer kleinen Aminosäure (Phenylglycin) auf einer kristallinen Kupferoberfläche (Chen & Richardson, 2003). Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung der Moleküle. Die Adeninmoleküle bilden Dimerreihen aus, parallel zu denen sich die Aminosäuren beidseitig in je zwei molekularen Reihen anlagern. Was verursacht die Ausbildung dieser Struktur mit atomarer Präzision? Die Ordnung reicht offensichtlich weit über den Nächsten-Nachbar-Abstand des Kupfersubstrats hinaus und übersteigt damit typische chemische Bindungslängen um ein Mehrfaches. Noch spannender wird der experimentelle Befund, wenn man die Händigkeit der adsorbierten Aminosäuren untersucht. Phenylglycin ist ein chirales Molekül, d. h. es tritt in zwei Enantiomeren, S- und R-Phenylglycin auf, bei denen die Atome in gleicher Weise miteinander verknüpft sind, die sich jedoch durch eine Drehung nicht zur Deckung bringen lassen. Wird nach der Adsorption von Adenin auf die Kupferoberfläche eine Mischung aus gleichen Anteilen beider Phenylglycin-Enantiomere aufgebracht, tritt eine chirale Selektion durch die Adenin-Dimerreihen auf. Dimerreihen mit einer Orientierung parallel zur [1,2]-Richtung, d. h. so wie in Abbildung 1 gezeigt, werden ausschließlich durch S-Phenylglycin dekoriert. Eine attraktive Wechselwirkung mit dem ebenfalls auf der Oberfläche vorhandenen R-Phenylglycin wird nicht beobachtet. Im Gegensatz dazu lagert sich R-Phenylglycin ausschließlich parallel zu Adenin-Dimerreihen in [-1,2]-Richtung an. Was ist die Ursache dieser langreichweitigen chiralen Erkennung? Enantiospezifische, d. h. chirale selektive chemische Reaktionen werden gemeinhin mittels eines so genannten Dreipunktmodells erklärt, siehe Abbildung 2. Nach diesem Modell beruht die chirale Selektivität ähnlich wie ein Schlüssel-Schloss-System auf der Passung von drei Bindungsstellen, die nur für einen der beiden möglichen Enantiomere gewährleistet ist. Aber welche Wechsel-

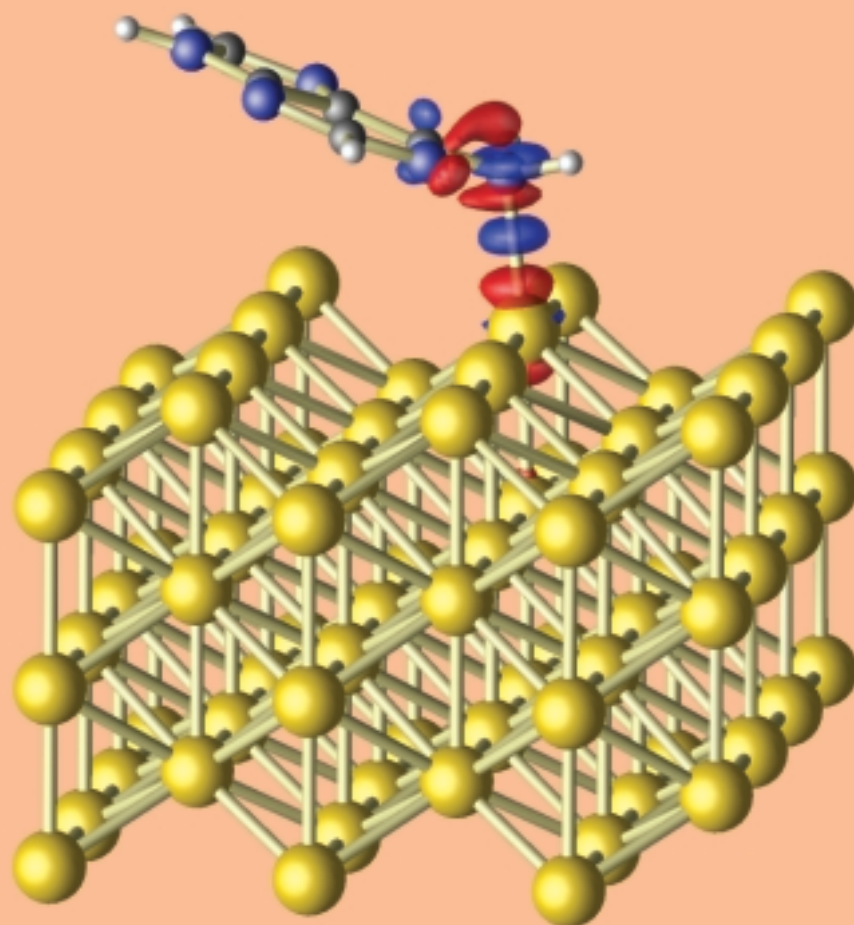


Abb. 3: Umverteilung der metallischen und molekularen Valenzelektronendichte hervorgerufen durch die gegenseitige Polarisierung von Adenin und Kupferoberfläche. Elektronenverarmungs- bzw. -anreicherungsgebiet sind mit roten bzw. blauen Isoflächen gekennzeichnet. Daten von Rauls, Blankenburg & Schmidt, 2008.

wirkungen zwischen Adenin und Phenylglycin können im Falle der in Abbildung 1 gezeigten Adsorptionsstruktur mit diesen drei Bindungs- oder auch Kontaktstellen identifiziert werden (Abbildung 2)?

Seit wenigen Jahren können – dank der Verfügbarkeit von massiv-paralleler Rechentechnik und dafür optimierter Algorithmen – solche Fragen mittels numerischer Simulationen untersucht werden. Da die zu erwartenden Wechselwirkungen vergleichsweise klein sind und Energieunterschiede typischerweise im Milli-Elektronenvolt-Bereich liegen, erfordern zuverlässige Antworten und tragfähige Vorhersagen quantenmechanische Rechnungen mit einer sorgfältigen Kontrolle aller physikalischen und numerischen Näherungen. Für die quantenmechanische Simulation von über tausend Atomen, wie sie im vorliegenden Fall für die Modellierung der Oberfläche und der Adsorbatmoleküle benötigt werden, ist die Dichtefunktionaltheorie die Methode der Wahl. Durch die simultane Berechnung der elektronischen Zustände und Basisfunktionen auf mehreren hundert Prozessoren können innerhalb einiger Tage bis zu wenigen Wochen numerisch auskonvergierte und physikalisch zuverlässige Adsorptionsgeometrien berechnet werden. Sowohl für Adenin als auch Phenylglycin zeigt sich, dass es

infolge der Adsorption auf Kupfer zu einer beträchtlichen Umverteilung von Elektronen sowohl innerhalb des Moleküls als auch zwischen Kupfer und dem Molekül kommt. Dies wird auch bei Betrachtung von Abbildung 3 deutlich. Hier ist die Differenz der Ladungsdichten von Adenin adsorbiert auf Kupfer und der einzelnen Teilsysteme, d. h. der reinen Kupferoberfläche und des Adeninmoleküls in der Gasphase gezeigt. Eine detaillierte numerische Analyse der verschiedenen Beiträge zur Gesamtenergie des Adsorbatsystems zeigt, dass in dem vorliegenden Fall die Bindung wesentlich durch eine gegenseitige Polarisierung von Molekül und Substrat verursacht ist. Das freie Elektronenpaar der Aminogruppe induziert eine positive Bildladung in der Kupferoberfläche, die wiederum die Aminogruppe polarisiert (Preuss, Schmidt & Bechstedt, 2005). Ein ähnliches Verhalten, wenn auch stärker ergänzt durch kovalente Beiträge, charakterisiert auch die Bindung von Phenylglycin zur Kupferoberfläche (Blankenburg & Schmidt, 2006).

Der adsorptionsinduzierte Elektronentransfer verursacht eine elektrostatische Wechselwirkung zwischen Adenin und Phenylglycin, die empfindlich von der Orientierung, dem Abstand und der räumlichen Anordnung der funktionalen Gruppen innerhalb des Moleküls abhängt. Die Orientierung

und der Abstand der Moleküle sind nicht frei wählbar. Erste-
re ist durch die Bindung zwischen Metalloberfläche und
Adsorbat bestimmt, die steckbrettartig nur bestimmte
Anordnungen erlaubt. Der Abstand zwischen den Adenin-
ketten und der ersten molekularen Reihe Phenylglycin wird
durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen
bestimmt. Die räumliche Anordnung der funktionalen Grup-
pen innerhalb des Phenylglycins ist jedoch für die beiden
Enantiomere unterschiedlich und führt zu unterschiedlichen
Wechselwirkungsenergien. Letztlich ist es die Position der
Aminogruppe innerhalb des Phenylglycins, die verantwort-
lich für die chirale Selektivität ist (Blankenburg & Schmidt,
2007). Das ist in Abbildung 4 schematisch veranschaulicht.
Dem Substrat kommt in diesem Falle offensichtlich eine
Schlüsselrolle bei der chiralen Erkennung zu. Zum einen ist
der Ladungstransfer zwischen Kupfer und den Adsorbatmo-
lekülen ursächlich für die enantiospezifische Wechselwir-
kung, zum anderen ist die laterale Fixierung der Adsorbate
durch energetisch bevorzugte Substratbindungsplätze dafür
eine notwendige Voraussetzung. Die Berechnung der
Adsorption von Adenin auf dem gleichfalls sehr häufig für
Untersuchungen molekularer Selbstorganisationsprozesse
genutztem Graphit-Substrat zeigt z. B. ein völlig anderes
Bindungsverhalten (Ortmann, Schmidt & Bechstedt, 2005).
Dadurch wird die Perspektive einer gezielten Steuerung der
molekularen Erkennung durch eine geeignete Wahl des
Substrats deutlich.

Nachdem die chirale Erkennung zwischen den Adenin-
Dimerreihen und den benachbarten Phenylglycin-Molekülen
aufgeklärt ist, stellt sich die Frage, warum sich in einem
wohldefinierten und reproduzierbaren Abstand zur ersten
Phenylglycin-Reihe eine zweite molekulare Reihe von Phe-
nylglycin anordnet (Abbildung 1). Auch hier können Dichte-
funktionalrechnungen eine Antwort geben. In Abbildung 5

ist die berechnete Potenzialenergiefläche gezeigt, die von
einem Phenylglycin wahrgenommen wird, welches zusätz-
lich zu einer bereits vorhandenen Phenylglycin-dekorierten
Adenin-Reihe adsorbiert wird. Die energetisch bevorzugten
Adsorptionsgebiete (blau farbkodiert) stimmen sehr gut mit
dem experimentell gemessenen Reihenabstand überein. Als
Ursache der lokalen Variation der Adsorptionsenergie
können periodische Ladungsdichteschwankungen an der
Kupferoberfläche identifiziert werden. Diese adsorbatindu-
zierten, so genannten Friedeloszillationen modulieren lokal
die Besetzung der bindenden und antibindenden Orbitale
der Adsorbat-Substrat-Bindung und somit die Bindungs-
energie selbst. Auch hier lassen sich aus den Rechnungen
unmittelbare Anknüpfungspunkte für eine gezielte Beeinflus-
sung der langreichweitigen molekularen Anordnung gewin-
nen. Die Wellenlänge und Amplitude der Friedeloszillationen
– und damit die entsprechenden Eigenschaften der Poten-
zialenergiefläche – lassen sich nämlich durch die Variation
von Substrat und Adsorbat modifizieren.

Anhand der numerischen Analyse eines konkreten experi-
mentellen Befunds zur langreichweiten molekularen Erken-
nung und Selbstorganisation wurde somit gezeigt, wie Dichtefunktionalrechnungen gemessene Daten für sehr komplexe supramolekulare Strukturen nicht nur reproduzieren und erklären, sondern es darüber hinaus erlauben, konkrete Hinweise zur gezielten Steuerung der Ordnungsprozesse abzuleiten. Obwohl mit dem damit gewonnenen Verständnis der molekularen Erkennung auf atomarer Skala einerseits ein wesentlicher erster Schritt in Richtung auf das eingangs genannte Ziel – der Entwicklung von Bottom-Up-Ansätzen für die Realisierung funktionaler Nanostrukturen – getan ist, werden andererseits die weiteren auf diesem Weg zu erwartenden Schwierigkeiten jetzt eher noch deutlicher.

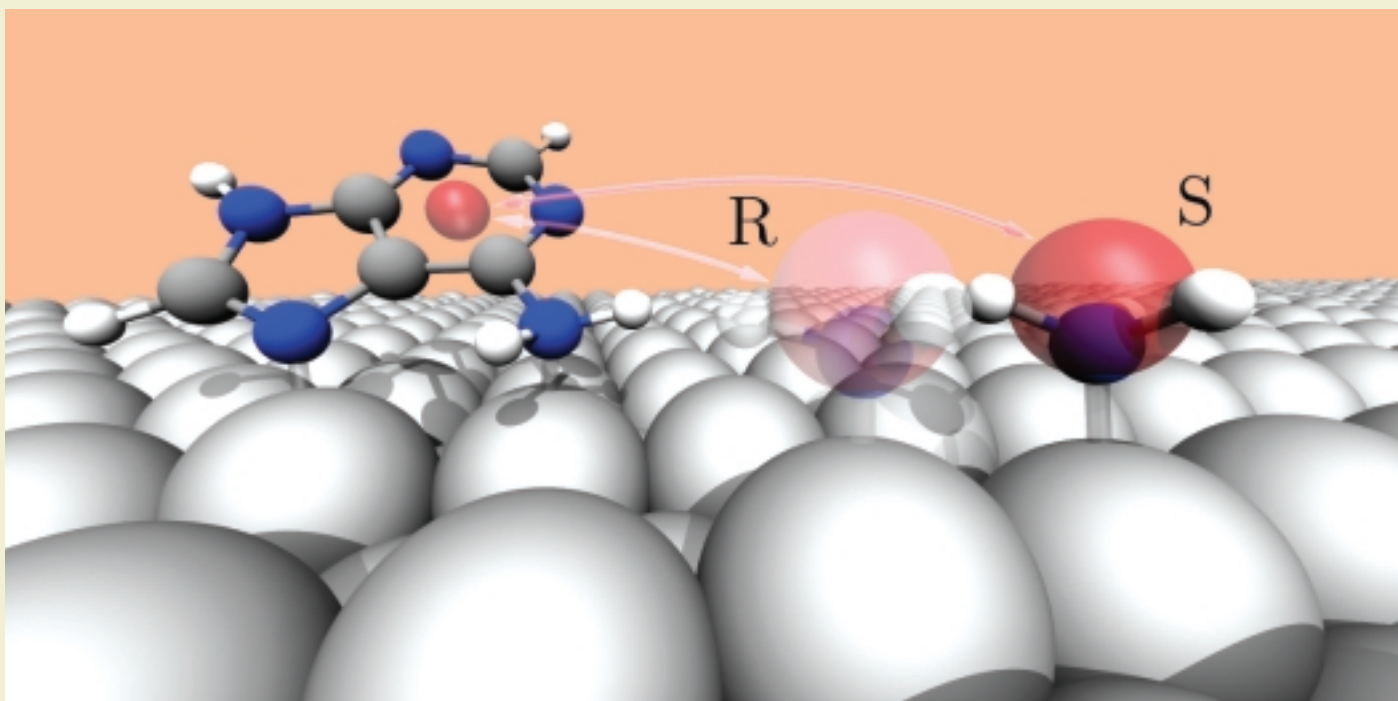


Abb. 4: Schematische Darstellung der repulsiven Coulombwechselwirkung zwischen Adenin und der Aminogruppe des S- bzw. R-Phenylglycins (halbtransparent). Aufgrund des unterschiedlichen Abstands der Ladungsschwerpunkte kommt es zu einer chiralen Erkennung (Blankenburg & Schmidt, 2007).

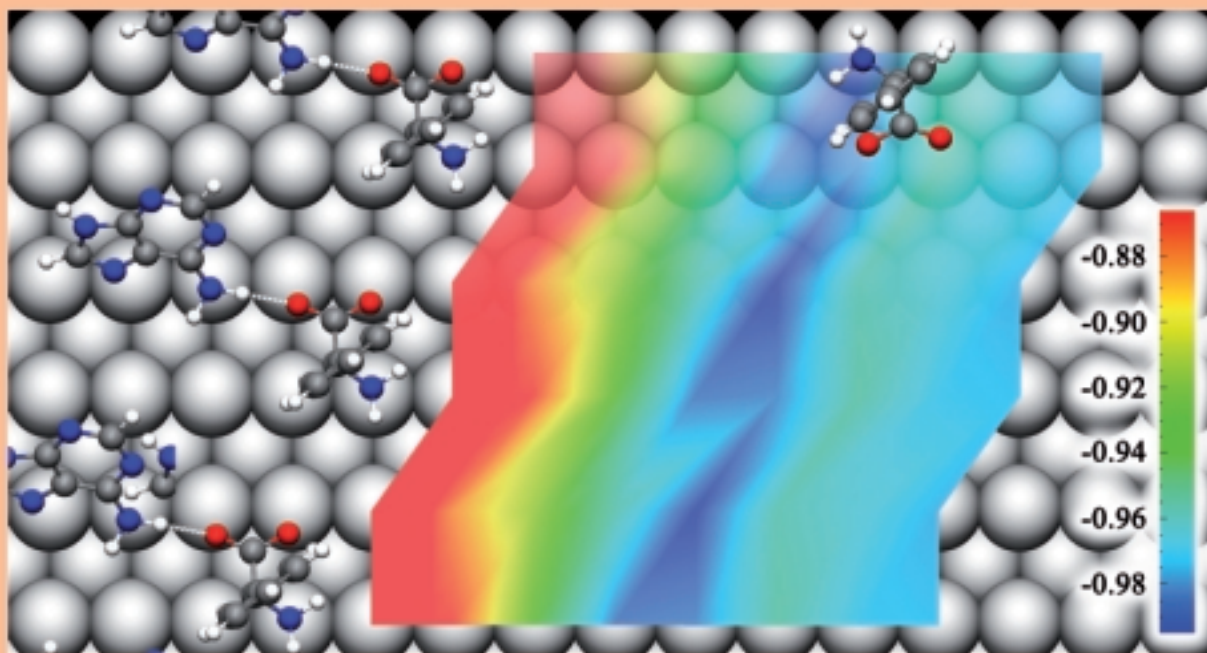


Abb. 5: Farbkodiert ist die berechnete Adsorptionsenergie (in eV) eines Phenylglycins in Abhängigkeit von seiner lateralen Position auf der Kupferoberfläche in Bezug auf eine bereits vorhandene Phenylglycin-dekorierte Adenin-Reihe gezeigt.

Literatur

Y. PENNEC, W. AUWÄRTER, A. SCHIFFRIN, A. WEBER-BARGONI, A. RIEMANN, J. V. BARTH: SUPRAMOLECULAR GRATINGS FOR TUNEABLE CONFINEMENT OF ELECTRONS ON METAL SURFACES, NATURE NANOTECHNOLOGY 2, 99 (2007).

S. BLANKENBURG, W. G. SCHMIDT: LONG-RANGE CHIRAL RECOGNITION DUE TO SUBSTRATE LOCKING AND SUBSTRATE-ADSORBATE CHARGE TRANSFER, PHYS. REV. LETT. 99, 196107 (2007).

Q. CHEN, N. V. RICHARDSON: ENANTIOMERIC INTERACTIONS BETWEEN NUCLEIC ACID BASES AND AMINO ACIDS ON SOLID SURFACES, NATURE MATERIALS 2, 324 (2003).

W. G. SCHMIDT, K. SEINO, M. PREUSS, A. HERMANN, F. ORTMANN, F. BECHSTEDT: ORGANIC MOLECULE ADSORPTION ON SOLID SURFACES: CHEMICAL BONDING, MUTUAL POLARISATION AND DISPERSION INTERACTION, APPL. PHYS. A 85, 387 (2006).

M. PREUSS, W. G. SCHMIDT, F. BECHSTEDT: COULOMBIC AMINO GROUP-METAL BONDING: ADSORPTION OF ADENINE ON Cu(110), PHYS. REV. LETT 94, 236102 (2005).

E. RAULS, S. BLANKENBURG, W. G. SCHMIDT: DFT CALCULATIONS OF ADENINE ADSORPTION ON COIN METAL (110) SURFACES, SURF. SCI. 602, 2170 (2008).

S. BLANKENBURG, W. G. SCHMIDT: ADSORPTION OF PHENYLGLYCINE ON COPPER: DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS, PHYS. REV. B 74, 155419 (2006).

F. ORTMANN, W. G. SCHMIDT, F. BECHSTEDT: ATTRACTED BY LONG-RANGE ELECTRON CORRELATION: ADENINE ON GRAPHITE, PHYS. REV. LETT 95, 186101 (2005).

Kontakt

Prof. Dr. rer. nat. Wolf Gero Schmidt

Fakultät für Naturwissenschaften – Theoretische Physik

05251.60-2335

W.G.Schmidt@upb.de