

Kontrollierte Translokation und Detektion von DNA mittels Nanoporen

Dissertation zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

an der Fakultät für Physik

der Universität Bielefeld

Vorgelegt von

Thomas Töws

am 17.12.2020

Erstgutachter:

Prof. Dr. Peter Reimann

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Jürgen Schnack

Danksagung

Mein Dank gilt den Menschen, die mich in der Zeit meines Studiums und meiner Promotion unterstützt und begleitet haben.

Besonders danken möchte ich Professor Dr. Peter Reimann für seine hervorragende, konstruktive Betreuung und die anschließende Begutachtung der Arbeit. Ich danke Professor Dr. Jürgen Schnack für die Erstellung des Zweitgutachtens. Ich danke Hannelore Litschewsky und Anja Deuchars für die reibungslose Abwicklung sämtlicher Formalitäten und die positive Stimmung auf dem Flur. Herzlichen Dank an meinen Freund und Kollegen Dr. Andreas Meyer für die guten Gespräche, die gemeinsamen Unternehmungen auf Konferenzen und die hilfreichen Diskussionen rund um Nanoporen. Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Olga und meiner stetig gewachsenen Familie für die Geduld und Liebe, die uns gemeinsam auch durch schwierige Zeiten getragen hat. Danke an meine Geschwister und Freunde, die mich auf diesem Weg begleitet haben. Ich danke meinen Eltern Heinrich und Elvira, durch deren frühe Unterstützung und Förderung mein Bildungsweg in dieser Form erst möglich wurde.

Publikationsliste

Sebastian Getfert, Thomas Töws, and Peter Reimann. *Opposite translocation of long and short oligomers through a nanopore*. Phys. Rev. E **87**, 062710, Jun 2013.

Sebastian Getfert, Thomas Töws, and Peter Reimann. *Reluctance of a neutral nanoparticle to enter a charged pore*. Phys. Rev. E **88**, 052710, Nov 2013.

Thomas Töws and Peter Reimann. *Lateral trapping of DNA inside a voltage gated nanopore*. Phys. Rev. E **95**, 062413, Jun 2017.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Publikationsliste	iii
1 Einleitung	1
1.1 Entwicklung und Relevanz der DNA-Sequenzierung	1
1.2 Sequenzierung dritter Generation - Nanoporen-Sequenzierung	2
1.3 Herausforderungen und Ansätze der Nanoporen-Sequenzierung	5
1.4 Fragestellungen und Ziele dieser Dissertation	8
1.5 Aufbau der Dissertation	9
2 Konzeption eines Nanoporensensors	10
2.1 Konzeption der Translokationskontrolle	10
2.2 Konzeption der Detektion	11
3 Grundgleichungen	13
3.1 Elektrostatik	14
3.1.1 Poisson-Gleichung	14
3.1.2 Maxwellscher Reibungstensor	15
3.1.3 Randbedingungen	16
3.2 Hydrodynamik	17
3.2.1 Navier-Stokes-Gleichungen	17
3.2.2 Stokes-Gleichungen	21
3.2.3 Randbedingungen	22
3.3 Transportgleichungen	23
3.3.1 Nernst-Planck-Gleichung	23
3.3.2 Randbedingungen	26
3.4 Poisson-Nernst-Planck-Stokes Gleichungen	26
3.5 Vereinfachungen im thermischen Gleichgewicht	27
3.5.1 Debye-Hückel Approximation	28
3.5.2 Einfache Lösungen	29

4	Modellsysteme	32
4.1	DNA	33
4.2	Dreidimensionales Modell	34
4.2.1	Geometrie und Parameter	34
4.2.2	Graphen-Nanoband-Nanopore	37
4.3	1D-Modell	40
4.3.1	Geometrie und Parameter	41
4.3.2	Analytische Behandlung	41
4.4	Zweidimensionale Modelle	62
4.4.1	Geometrie	63
4.5	Finite Elemente Methode	71
5	Resultate	73
5.1	1D Modell: Erwartungen, Ergebnisse und Diskussion	73
5.1.1	1D Modell: Analytische Ergebnisse	74
5.1.2	1D Modell: Beschichtungsmaterialien	77
5.2	Querschnittmodell: Ergebnisse und Diskussion	82
5.3	Dreidimensionales Modell	93
5.4	Druck-Gatespannungs-Falle	97
5.5	Graphen-Nanoband	106
6	Zusammenfassung und Ausblick	110
	Literaturverzeichnis	112

1 Einleitung

1.1 Entwicklung und Relevanz der DNA-Sequenzierung

Die Sequenzierung individueller DNA-Moleküle, sowie das erst dadurch ermöglichte Verstehen ihrer Funktionseinheiten, den Genen, zählt zu den bedeutenden Themen des 21. Jahrhunderts. 1980 erhielten F. Sanger, W. Gilbert und P. Berg den Nobelpreis für ihre 1975 [1] und 1977 [2] entwickelten Methoden zur DNA-Sequenzierung. Die nach Sanger benannte Methode für die Sequenzierung von DNA-Molekülen ist seit 1977 stetig weiterentwickelt worden, so dass die daraus folgenden *Sequenzierungsmethoden zweiter Art* und *dritter Art*, jeweils als Methoden des Jahres 2007 und 2013, im Magazin *Nature Methods* ausgezeichnet wurden [3,4]. Methoden der DNA-Sequenzierung werden in verschiedenen Forschungs- und Anwendungsfeldern der Medizin, Biologie, Landwirtschaft und Forensik auf unterschiedlichen Sequenzierungsebenen eingesetzt, um beispielsweise Zusammenhänge zwischen genotypischen und phänotypischen Ausprägungen auf Einzelzellebene zu untersuchen, um genetische Fingerabdrücke zu erstellen oder spezielle Biomarker in Pathogenen zu identifizieren.

Ein hohes Maß an gesellschaftlicher Relevanz ist im Bereich der Medizin vorhanden, da zum Beispiel in der Onkologie, viele Fortschritte in der Forschung hinsichtlich personalisierter Diagnostik und Therapie durch DNA-Sequenzierung erzielt wurden und somit ein wachsender Bedarf an günstigen, schnellen und präzisen Sequenzierungstechnologien für den klinischen Einsatz besteht [5–8]. Hinsichtlich personalisierter Medizin ist man bestrebt, Krankheiten auf genetischem Level zu verstehen, vorherzusagen und maßgeschneiderte, auf die Genexpression einzelner Zellen angepasste Medikamente und Therapien zu entwickeln. Historisch gesehen, stellte dabei das 1990 gegründete Humangenomprojekt, mit einem veranschlagten Gesamtvolumen von drei Milliarden US-Dollar über eine Laufzeit von etwas mehr als 10 Jahren, einen Meilenstein dieser Forschung dar [9]. Ziele dieses internationalen Projektes waren es, die komplette Sequenz eines menschlichen Genoms zu bestimmen und die darin enthaltenen Gene zu identifizieren. Von viel größerer Bedeutung hingegen als das bloße Katalogisieren von Genen, sind die im Zuge dieses Projektes neu entwickelten

Sequenzierungs-Technologien und bioinformatischen Methoden für die Rekonstruktion der Sequenz. Diese neuen Sequenzierungstechnologien sind unter den Begriffen *Second-* oder *Next-Generation-Sequencing* bekannt. Mit der rapiden Abnahme der Kosten einer DNA-Sequenzierung und dem steigenden Bedarf an personalisierter Medizin, stieg gleichzeitig das Geschäftspotential diverser Biotech-Unternehmen. Die Kosten für die Entwurfs-Sequenzierung¹ eines Wirbeltiergenoms betragen im Jahr 2018 1000\$ [11], wobei der Trend weiter fallend ist. In Zukunft ist deshalb nur zu erwarten, dass die DNA-Sequenzierung zunehmend Einfluss in die medizinische Diagnostik erhalten wird.

Der Forschungstrend in der DNA-Sequenzierung geht, wie in anderen bioanalytischen Anwendungen auch, hin zu kompakten, einfach zu bedienenden Geräten im Hosentaschenformat, die innerhalb von Minuten oder Stunden und ohne aufwändige Aufbereitung der Proben, die DNA-Sequenz liefern sollen [12]. Portable on-Chip Geräte bieten ein hohes Potential für das *Point-of-Care/Need Testing* in Arztpraxen, Kliniken, Apotheken oder in Krisenregionen, wo dem Patienten in kurzer Zeit genaue Diagnosen und auf individuelle Biomarker basierende Therapiepläne erstellt werden könnten. Eine kürzliche veröffentlichte Publikation beschreibt die Untersuchung von Fieber unbekannter Ursache und die Identifikation des Ursprungs der genetischen Variante eines Zika-Virus-Genoms mittels des auf biologischen Nanoporen basierenden MinION-Systems von *Oxford Nanopore Technologies* (ONT) [13]. Eine weitere Publikation beschreibt einer *outbreak-study* die Typisierung von Salmonellen-Spezies binnen 2 h mittels ONTs MinION, wohingegen man bei herkömmliche Methoden bis zu drei Tage auf die Ergebnisse warten muss [14].

1.2 Sequenzierung dritter Generation - Nanoporen-Sequenzierung

Die Sequenzierung von DNA-Strängen mittels Nanoporen zählt zu den Technologien des *third-generation sequencing* (TGS). TGS beschreibt eine Klasse von Methoden, die es erlauben, DNA- oder RNA-Stränge auf Einzelmolekülebene zu sequenzieren, ohne diese, wie bei der Sequenzierung zweiter Generation (SGS), aufzubrechen und zu amplifizieren. Da die mittlere Übereinstimmung (*nucleotide diversity*) menschlicher Genome etwa 99,9% beträgt [15], sind die aktuellen TGS Technologien mit ihren im ein- bis zweistelligen Prozentbereich liegenden Fehlerraten, zum heutigen Ent-

¹ *draft sequencing*: Sequenzierung mit Mindestmaß an Qualität/Genauigkeit, sodass die meisten Gene einer Probe untersucht und erforscht werden können [10]

wicklungsstand noch ungeeignet, um beispielsweise Einzelnukleotid-Polymorphismen abzubilden. Dafür sind sie, insbesondere in der Metagenomik, für Entwurfssequenzierungen und Screenings, Techniken der amplifikationsbasierten Sequenzierung der zweiten Generation überlegen, was Lesegeschwindigkeit, Portabilität und Aufwand der Probenpräparation angeht [16–19].

Zwei führende Hersteller von TGS-Geräten sind die Firmen Pacific Biosciences (PacBio) und Oxford Nanopore Technologies (ONT). PacBio stellt Sequenzierer her, die zero-mode waveguides mit DNA-Polymerase kombiniert. Bei der Synthese eines komplementären Stranges werden die Phosphatreste mit basenspezifischen Fluoreszenzmarkern bestückt, die in einem nächsten Schritt wieder abgetrennt werden. Dabei wird die Fluoreszenzintensität des abgetrennten Bausteins gemessen, welcher über den zero-mode waveguide hoch-ortsaufgelöst angeregt wurde. Aus der zeitlichen Aufnahme des Fluoreszenzsignals schließt man nun auf die Sequenz der ursprünglichen DNA. Die zweite Technologie, die für erste Studien schon 2014 bereitgestellt wurde [20], stammt von ONT: DNA wird mittels eines Motorproteins schrittweise durch eine biologische Nanopore gezogen, wobei ähnlich wie bei einem Coulter-Zähler [21] ein elektrischer Strom aufgezeichnet wird, der sich bei der Translokation der DNA durch die Nanopore ändert. Vereinfacht ist das Detektionsprinzip in Abbildung 1.1 dargestellt. Eine zeitlich konstante elektrische Potentialdifferenz wird über einer nichtleitenden Membran angelegt, welche zwei mit Elektrolytlösung gefüllte Reservoirs durch eine nanometergroße Pore miteinander verbindet. Die Spannung fällt aufgrund des großen Widerstandes der Membran, fast vollständig über der Pore ab und induziert einen Ionenstrom, welcher an den, die Potentialdifferenz induzierenden Elektroden, als elektrischer Strom gemessen wird. Gibt man nun DNA-Stränge in die Salzlösung, bilden diese Oberflächenladungen aus, welche durch eine räumlich ausgedehnte Wolke aus Salzionen abgeschirmt werden. Das äußere elektrische Feld übt eine Kraft auf die geladene DNA aus und zieht diese entlang der elektrischen Feldlinien in Richtung Pore. Dieses Phänomen nennt man Elektrophorese. In der Pore fließt zudem ein Flüssigkeitsstrom, auch als elektroosmotischer Fluss bekannt. Dieser Fluss erzeugt Reibungskräfte und kann die DNA-Bewegung, je nach Strömungsrichtung abbremsen oder beschleunigen. Der elektroosmotische Fluss entsteht durch die Lorentzkraft, die auf die abschirmenden Ionen der im Allgemeinen geladenen Porenwand und damit auf die Flüssigkeit an der Porenwand wirkt. Je nach Differenz der Ladungen von Pore und DNA, kann somit eine Gesamtkraft auf die DNA wirken, welche die DNA durch die Pore zieht. Beim Eintreten der DNA in die Pore verändert sich der gemessene Strom. ONT macht es sich zu Nutze, dass dieser Strom basenspezifisch ist. Somit

1.3 Herausforderungen und Ansätze der Nanoporen-Sequenzierung

John J. Kasianowicz und David W. Deamer et. al. postulierten fünf, implizit voneinander abhängige Bedingungen an einen Nanoporensequenzierer. Unter diesen Bedingungen sollte es theoretisch möglich sein, anhand von Stromänderungen, die Sequenz der DNA beim Durchgang durch eine Pore ablesen können [22]:

- Basenspezifität
- Räumliche Auflösung
- Zeitliche Auflösung
- minimale Rückwärtsbewegungen
- chemische/thermische/mechanische Stabilität

Die Basenspezifität ist essenziell, um die Basen anhand ihrer Stromsignatur unterscheiden zu können. Dies ist aber nur möglich, wenn die räumliche Auflösung, etwa durch eine an die Ausdehnung der Basen angepasste Engstelle, maximiert wird. Um das Stromsignal den Basen zuordnen zu können (*base-calling*), bedarf es einer zeitlichen Auflösung des Messapparates, die mindestens eine Größenordnung höher ist, als die mittlere Residenzzeit einer Base in der Engstelle. Deshalb ist eine langsame, kontrollierte Translokation des DNA-Stranges wünschenswert. Die mittlere Geschwindigkeit der DNA ist entweder durch die Rate, mit der das Motorprotein arbeitet (ONT) oder bei freier Translokation durch die treibende Kraft (Elektrophorese, Dielektrophorese, druckgetriebene Translokation etc.) gegeben. Bei der freien Translokation sorgt die stochastische Natur der DNA-Bewegung jedoch unweigerlich zu Rückwärtsbewegungen. Diese führen ohne weitere Translokationskontrolle, selbst bei maximaler zeitlicher, räumlicher und basenspezifischer Auflösung, zu einer fehlerhaften Zuordnung der Basenabfolge.

Seit Herausgabe der ersten ONT-Sensoren 2014 [20], wurden im Bereich der Sequenzierung durch biologische Nanoporen große Fortschritte hinsichtlich der Genauigkeit erreicht. So wurden die anfangs verwendeten α -Hämolyisin- und MspA-Poren in der neuesten Generation von Sensoren, durch CsgG-Poren ersetzt. Diese ermöglichen aufgrund ihrer günstigeren Geometrie der Porenengstelle, eine höhere räumlich Auflösung [23]. Die kritischen Punkte hinsichtlich der Sequenzierung mittels der Geräte von ONT, sind die mangelnde chemische und mechanische Stabilität der

Membranen und Motorproteine. Im Lauf der Zeit nimmt beispielsweise die Aktivität der Motorproteine ab, was die Lebensdauer eines solchen Gerätes einschränkt.

Große Fortschritte bezüglich chemischer und mechanischer Stabilität wurden mit der Herstellung von Festkörpernanoporen (*solid-state nanopores* (SSNP)) erzielt. Bei diesen SSNP werden wenige Nanometer große Löcher mit Hilfe von Elektronen-, Ionenstrahlen (FEB, FIB) oder Spannungsdurchschlägen, in synthetisierte Festkörpermembranen gebohrt [24]. Die Membranen können aus einer Reihe von mechanisch und chemisch robusten Materialien wie zum Beispiel SiN, SiO₂, Metall, oder 2D-Materialien wie Graphen oder MoS₂ hergestellt werden [24]. Nachträgliche Veränderungen der Oberflächeneigenschaften durch Ångströmgenaue Beschichtung mittels *atomic layer deposition*, Funktionalisierung und Manipulation der Pore bieten ein hohes Maß an Flexibilität für die maßgeschneiderte Detektion von DNA. Festkörpermembranen widerstehen einer Vielzahl chemischer und mechanischer Prozeduren und Umgebungsbedingungen und können, im Vergleich zur Produktion biologischer Nanoporensensoren, einfacher und skalierbarer hergestellt werden.

Üblicherweise erfolgt die Detektion der DNA wie bei ONT über die Änderung des Ionenstromes bei der Translokation von DNA durch die Nanopore. Diese Art der Detektion bringt bei SSNP Nachteile in der räumlichen Auflösung mit sich, da aufgrund der größeren Struktur im Allgemeinen viele DNA-Basenpaare gleichzeitig zum Signal beitragen. Um diese Nachteile zu umgehen, wurden theoretisch und experimentell eine Reihe lokaler Detektionsmechanismen in Kombination mit SSNP untersucht. Dazu zählen die markierungsfreie Detektion von DNA mittels Gold-Nanoantennen, die in der Nähe des Poreneingangs aufgebracht sind [25], die Messung von DNA-Basen-modifizierten Tunnelströmen zwischen Elektroden, die sich in der Nanopore befinden [26] oder die Messung von lokal induzierten Leitfähigkeitsschwankungen in beispielsweise nah am Poreneingang verlaufenden Graphennanobändern (*graphene nanoribbons* (GNR)) [27–29] oder Nanodrähten [30] über deren Kontaktierungen eine Potentialdifferenz angelegt wird. Die lokale Detektion ist im Vergleich zur Ionenstromdetektion mit üblichen Membranstärken von mehreren Nanometern räumlich höher aufgelöst, da weniger Basenpaare die Leitfähigkeit eines solchen Nanobandes, Nanodrahtes oder Tunnelkontaktes beeinflussen können. Zudem ist die Detektion von der treibenden Kraft entkoppelt, was sich vorteilhaft auf die Steuerung der Detektion auswirken kann.

Basenspezifische Signal-Änderungen bei Einzelnukleotiden oder Einzelstrang DNA-Homopolymeren unterschiedlicher Nukleotide wurden experimentell sowohl im Ionenstrom durch sehr kurze Poren in MoS₂- oder SiN-Membranen [31, 32] als auch im

Tunnelstrom zwischen Elektroden in der Pore [33] nachgewiesen. Die zu schnelle Translokation oder komplementär dazu die zu geringe zeitliche Auflösung verhindern aber eine fehlerfreie Messung der Basenabfolge. Obwohl die Basenspezifität von induzierten Leitfähigkeitsänderungen in Silizium Nanodrähten oder Graphen Nanobändern bis dato nur über Simulationen gezeigt [34–37] wurde, ist dieses Detektionsprinzip dennoch von hohem Interesse, da solche Systeme ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis, eine hohe Bandbreite und eine damit verbundene hohe zeitliche Auflösung im Vergleich zur Ionenstromdetektion bieten [38]. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass die Multi-Punkt-Korrelation der Signale von mehreren Graphen-Nanobändern, die der Reihe nach in die Trägermembran eingebaut werden, das Rausch-Signal Verhältnis mit jedem zusätzlichen Band reduziert [39].

Eine zuverlässige Translokationskontrolle ist in jedem Fall unerlässlich. Eine Vielzahl von Bemühungen wurde unternommen, um die DNA-Passage durch die Nanopore zu verlangsamen. Die simultane Optimierung von Viskosität, Temperatur und Konzentration des Salzmediums [40], die Verwendung von Lithiumchlorid [41], die Ausnutzung von DNA-Graphen Wechselwirkungen [42], die optoelektronische Kontrolle der Membran-Oberflächenladung [43] oder die Verlangsamung der DNA-Bewegung mittels Druckgradienten über der Membran [44] stellen nur einen Ausschnitt an Umsetzungen zur Verlangsamung der DNA-Translokation dar. Die Verlangsamung der DNA-Translokation führt unweigerlich dazu, dass die Translokationszeitverteilung breiter wird, da die DNA mehr Zeit hat, durch thermische Fluktuationen einen größeren Phasenraum zu explorieren. Diese thermischen Fluktuationen einer doppelsträngigen DNA in einer Nanopore, bestehen, zumindest lokal, aus kollektiven lateralen, longitudinalen und rotatorischen Zufallsbewegungen der Basenpaare. Die Autoren der Publikationen [45, 46] zeigen mittels MD Simulationen, dass die DNA-Bewegung im Kontakt zur Porenoberfläche vollständig zum Erliegen kommen kann und führen die breiteren Translokationszeitverteilung darauf zurück, dass die DNA-Geschwindigkeit von der radialen Position der DNA in der Pore abhängt [46]. Die simulierte DNA-Geschwindigkeit fällt im Setup aus Quelle [46], innerhalb von 5 Ångström vom recht konstanten Wert in der Porenmitte auf null an der Porenwand ab.

Laterale Fluktuationen könnten durch Reduzierung des zugänglichen Bereichs der DNA in der Pore eingeschränkt werden. Dies kann man erreichen, indem der Porendurchmesser reduziert oder die Wechselwirkung der DNA mit der Porenwand mittels geeigneter Modifikation der Oberflächenladungen gezielt genutzt wird um die laterale DNA-Bewegung einzuschränken. Ist die Pore dabei lang genug, führen

diese Wechselwirkungen auch zu einer Stabilität gegenüber Verkippungen der DNA. Ohne zusätzliche Instrumentation, wie z.B. magnetische Pinzetten, ist die thermisch bedingte Rotation der DNA um ihre Längsachse nur verhinderbar, wenn die DNA an der Porenwand immobilisiert wird. Es ist aber zu erwarten, dass zumindest der Ionenstrom und die axiale Kraft auf die DNA wenig sensitiv auf die Orientierung der Basen relativ zur radialen Richtung der Pore sind. In mehreren experimentellen [47–51] und theoretischen Arbeiten [46, 52, 53] wurde gezeigt, dass durch eine positive Gate-Elektrode in der Membran oder durch native positive Oberflächenladungen des Membranmaterials, die Reibung zwischen DNA und Porenwand erhöht wird und dabei, je nach Richtung des elektrischen Feldes, die mittlere Translokationsgeschwindigkeit der DNA abnimmt. Ferner ist es möglich, Poren durch Membranen zu bohren, die aus mehreren einzeln kontaktierbaren leitenden und nicht-leitenden Schichten bestehen [42, 54, 55]. Durch die elektrische Kontaktierung der leitenden Schichten, können elektrostatische Felder senkrecht zur Translokationsrichtung der DNA induziert und abhängig vom Potential, zumindest theoretisch, lokale Fallen für einzelne Basen erzeugt werden [56].

Obwohl die DNA-Porenwand-Wechselwirkung im Kontext der Translokationskontrolle, Gegenstand vieler Publikationen ist, mangelt es an dieser Stelle jedoch an theoretischen Untersuchungen.

1.4 Fragestellungen und Ziele dieser Dissertation

In der vorliegenden Dissertation wird ausgehend von den diskutierten Herausforderungen ein Konzept zur DNA-Sequenzierung mittels Festkörpernanoporen entwickelt und mit Hilfe von realistischen, physikalischen Modellen, auf theoretischer Ebene umgesetzt. Eines der Ziele ist die möglichst einfache theoretische Modellierung und Optimierung der DNA-Poren-Wechselwirkung unter dem Einfluss einer Gatespannung, die mit Hilfe einer Elektrode, die sich in der Membran befindet, appliziert wird. Die Gatespannung erzeugt hierbei zusammen mit den im Allgemeinen vorhandenen Membranoberflächenladungen, ein elektrisches Feld senkrecht zur Translokationsrichtung der DNA. Im Zentrum steht dabei die Frage nach den geeignetsten Passivierungsmaterialien der Gate-Elektrode und den vielversprechendsten Parametern für eine effektive laterale Positionskontrolle. Ein weiteres Ziel ist es, die daraus folgenden Implikationen auf kontrollierte DNA-Translokation und Detektion von DNA mit Hilfe von leitenden Nanobändern aufbauend auf den schon bis hierher entwickelten Modellen zu untersuchen. Im Experiment kommen Einflüsse makroskopischer und

mikroskopischer Parameter gleichsam zum Tragen. Translokationen von DNA durch eine Nanopore finden innerhalb von Millisekunden bis Sekunden statt, wohingegen die mikroskopischen Wechselwirkungen, durch welche die Translokation maßgeblich bestimmt wird, auf Skalen weit unterhalb dieses Bereichs stattfinden. Ein weiteres Beispiel ist die DNA-Länge, die je nach Anwendung im Mikrometer oder Meter Bereich liegt und im Vergleich dazu die Wechselwirkungsregion im Bereich der Pore, welche im Nanometer-Bereich liegt. Methodisch beschränken wir uns daher auf eine Kontinuumsbeschreibung der Physik um das Multiskalenproblem sinnvoll aufzutrennen und effizient, aber dennoch mit hinreichender Genauigkeit und Aussagekraft lösen zu können. Insbesondere soll die theoretische Berechnung der Leifähigkeitsänderung in einem Graphen-Nanoband durch die Wechselwirkung mit einer geladenen DNA, in einer vergleichsweise einfachen Kontinuumsbeschreibung erfolgen. Um die Arbeit methodisch und inhaltlich abzugrenzen, verzichten wir auf Untersuchungen von Adhäsion, van der Waals Wechselwirkung und anderen chemischen Bindungen zwischen DNA und Porenwand, die unter Umständen einen Einfluss auf die Translokationsdynamik der DNA haben können. Für einen Ansatzpunkt zur Diskussion dieser Kräfte im Kontext von DNA und Nanoporen verweisen wir auf die Publikationen [45, 46].

1.5 Aufbau der Dissertation

Die Untersuchung der Fragestellungen ist in folgende Kapitel unterteilt: Basierend auf Forschungsergebnissen der letzten Jahre werden wir in Kapitel 2 konzeptionelle Überlegungen zur Realisierung der DNA-Sequenzierung mittels künstlich hergestellter Nanoporen präsentieren. Das dritte Kapitel enthält den mathematisch-physikalischen Formalismus, um diese Konzepte auf theoretischer Ebene zu untersuchen. Im vierten Kapitel werden geeignete Modellsysteme zur Untersuchung der im zweiten Kapitel entwickelten Kontroll- und Detektionsmechanismen aufgestellt, um die daraus resultierenden Ergebnisse im fünften Kapitel darzustellen und zu diskutieren. Eine Zusammenfassung und ein Ausblick folgen in Kapitel 6.

2 Konzeption eines Nanoporensensors

2.1 Konzeption der Translokationskontrolle

Um den Problemen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Strategien zur Translokationskontrolle beizukommen, müssen Konzepte und daraus theoretische Modelle entwickelt werden, die es erlauben mit moderatem Aufwand quantitative Aussagen über Kräfte auf DNA in Nanoporen machen zu können.

Die bei Experimenten mit attraktiver DNA-Wand Wechselwirkung breitere Streuung in den Translokationszeiten [48–50] deutet einerseits auf einen erhöhten Einfluss longitudinaler DNA-Fluktuationen und andererseits auf einen größeren Einfluss der radialen Abhängigkeit der DNA-Geschwindigkeit bei größeren mittleren Translokationszeiten hin [46]. Die longitudinalen Fluktuationen könnte man im Prinzip eliminieren, indem die DNA in einem Setup mit Gate-Elektrode mittels geeigneter gewählter Gatespannung nur stark genug an die Porenwand drückt und dadurch die Reibung in Translokationsrichtung so stark erhöht, dass elektrophoretische sowie thermische Kräfte keinen nennenswerten Einfluss mehr auf die Position der DNA haben [45, 46]. Um die DNA in einer stop-and-go Bewegung durch die Pore zu ziehen, müsste man die Normalkomponente der Kraft auf die DNA so einstellen, dass die elektrophoretische Kraft die auf die DNA in der Pore wirkt bei einem (zusätzlichen) Spannungspuls die Haftreibungskraft für einen kurzen Moment übersteigt. Hierbei wird die potentielle Energie der DNA kurz verkippt, so dass sie die Chance hat, die Potentialbarriere für eine weitere Translokation kurzzeitig zu überwinden und somit ein Stück weiter durch die Pore zu fädeln. Die Haftreibungskräfte müssen hierbei einerseits viel größer sein, als Kräfte aufgrund von thermischer Bewegung, aber immer noch klein genug, um durch eine kurze Änderung der Spannung eine Bewegung zuzulassen.

Ein anderer Weg, die mittlere Translokationsgeschwindigkeit zu verlangsamen oder gar auf Null zu setzen ohne die externe Spannung zu variieren, wäre, die laterale Position der DNA mittels Gate-Elektrode zu kontrollieren und dabei zusätzlich zum treibenden elektrischen Feld, eine Druckdifferenz über der Membran anzulegen. Die

Druckdifferenz erzeugt einen Poiseuille-Fluss in der Pore, welches dem elektroosmotischen Fluss überlagert ist und somit die Gesamtkraft auf die DNA abhängig von ihrer radialen Position in der Pore modifiziert. Die DNA ist dabei idealerweise in einem Energieminimum gefangen. Sofern das Energieminimum tief und schmal genug ist, ist zu erwarten, dass die lateralen Fluktuationen deutlich reduziert werden. Im Gegensatz zu den von Hoogerheide et al. durchgeführten Berechnungen der mittleren Kraft als Boltzmann-gewichteter Mittelwert über alle möglichen lateralen DNA Positionen in der Pore [44,57], tragen nur Werte in unmittelbarer Umgebung des lateralen Minimums zur longitudinalen Kraft auf die DNA bei. Gelingt es, die longitudinale treibende Kraft auf die DNA im lateralen Minimum zu Null auszubalancieren, ließe sich im Prinzip die longitudinale thermische Bewegung der DNA mittels Ionenstroms messen. Für diesen Fall ist zu erwarten, dass die mittlere Residenzzeit der DNA in der Pore viel größer ist als im Fall der rein elektrisch getriebenen Translokation. Bei gegebener Konfiguration aus externem Druck, externer Spannung und Gatespannung, sodass die mittlere axiale Kraft im Minimum der lateralen potentiellen Energie der DNA verschwindet, könnte man durch kleine Variationen der Gatespannung, im Prinzip beliebig kleine Kräfte auf die DNA einstellen und somit die Translokation kontrollieren.

Zusammenfassend erwarten wir, dass die DNA durch geeignete Wahl der Gatespannung der Membranelektrode eines Nanoporensensors in einem potentiellen Energieminimum radial positioniert und im Zusammenspiel mit externen Druck- und elektrischen Potentialgradienten auch axial kontrolliert bewegt werden kann. Des Weiteren erwarten wir, in Einklang mit den Berechnungen von Luan [45, 46], dass die Kraft auf eine DNA im Kontakt zu Porenoberfläche verschwindet, wenn sie nur stark genug an die Oberfläche gedrückt wird.

2.2 Konzeption der Detektion

Gelingt es, die Bewegung und Position der DNA, wie in Abschnitt 2.1 vorgeschlagen, zu kontrollieren, ist es nur konsequent, diese zusammen mit den in 1.3 beschriebenen, lokalen Detektionsschemen einzusetzen, um die Basenfolge der DNA zu bestimmen. Idealerweise liest man das Sensorsignal bei gegebener DNA-Position so lange aus, bis sich ein stabiler Mittelwert ergibt. Dabei sollte die typische Zeit für die Messung einer einzelnen Base laut Deamer und Branton bei mindestens 1 ms liegen [53]. Da die DNA im Allgemeinen axialen Fluktuationen unterworfen ist, wäre ein Feedback-Mechanismus [53] zwischen Ionenstrom in Kombination mit dem Signal

eines zusätzlich aufgebrauchten Nanobandes und der Gatespannung von Vorteil. Solange das Signal des Nanobandes stabil ist, sollte die Gate-Spannung konstant gehalten werden. Sobald das Signal des Nanoleiters sich ändert, muss die Gatespannung so verändert werden, dass die DNA zurück in die ursprüngliche axiale Position gezogen wird. Dies könnte man bewerkstelligen, wenn man die Änderung im Ionenstrom beobachtet. Der Ionenstrom hängt im Allgemeinen von der Geschwindigkeit und damit auch von der Bewegungsrichtung der DNA ab [45]. Je nachdem, ob der Ionenstrom wächst oder fällt, muss die Gatespannung so angepasst werden, dass eine rücktreibende Kraft auf die DNA in axiale Richtung wirkt. Der Porendurchmesser muss dabei so gewählt werden, dass die Eintrittsbarriere für jede weitere, sich der Pore nähernden DNA so hoch ist, dass sich möglichst nur ein DNA-Strang in der Pore befindet.

3 Grundgleichungen

Ziel ist es, im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung, alle relevanten Felder und die daraus abgeleiteten Größen, wie Ströme und Kräfte zu berechnen, die sich bei der Translokation eines DNA-Strangs durch eine kleine Nanopore ergeben, welche sich in einer wenige Nanometer dicken Membran, umgeben von wässriger Salzlösung befindet. In der Nähe der Nanopore, also im Bereich, der für die Beschreibung der Kräfte auf eine DNA in einer Nanopore relevant wird, sind die größten Kräfte elektrostatischer und hydrodynamischer Natur. Für die elektrische Stromdichte müssen wir die Teilchenstromdichten der gegensätzlich geladenen Salzionen beschreiben. Man benötigt nun physikalische Gesetze und Modelle, gemäß derer sich die Feldgrößen, welche die zu berechnenden Ströme und Kräfte erzeugen, räumlich und zeitlich verhalten. Wir beschränken uns in der Beschreibung auf (stationäre) Gleichgewichtszustände, da die Dynamik der DNA und die Dynamik der molekularen Umgebung auf getrennten Zeitskalen stattfindet. Die grundlegenden Größen, aus denen die Kräfte und Ströme abgeleitet werden können, sind das elektrische Potential (bzw. elektrische Feld), die Salzkonzentration, das Geschwindigkeits- sowie das Druckfeld. Diese Größen sind im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung, Lösungen von gekoppelten Differentialgleichungen. Die elektrischen Kräfte werden durch elektrische Felder vermittelt, welche man aus der Poisson-Gleichung für das elektrische Potential erhält. Die hydrodynamischen Kräfte auf die DNA treten überwiegend aufgrund von Dissipation auf, dabei wird Bewegungsenergie der DNA in Form von Wärmeenergie auf die umgebende Flüssigkeit übertragen. Die Kopplung von elektrischen und hydrodynamischen Feldern erfolgt unter anderem über die Transportgleichung für die gelösten Salzionen, aus denen sich schließlich die Ströme berechnen lassen.

Eine umfassende Kontinuumsbeschreibung würde die Lösung aller vier Maxwell-Gleichungen sowie der vollständigen Navier-Stokes- Gleichungen zusammen mit den Nernst-Planck-Gleichungen erfordern. Für die relevanten Längenskalen auf denen Wechselwirkungen stattfinden, können wir annehmen, dass der Einfluss von Wärmeproduktion, von magnetischen Feldern und Gravitation in den jeweiligen Gleichungen zu vernachlässigen ist [58]. Im Folgenden werden die Gleichungen in

separaten Abschnitten eingeführt, begründet und zum Schluss als gekoppeltes System dargestellt.

Als Referenzen für die grundlegenden Gleichungen haben wir die Bücher *Klassische Elektrodynamik* von J.D. Jackson [59], *Elektrodynamik der Kontinua* und *Hydrodynamik* von L.D. Landau und E.M. Lifschitz [60, 61], *Elementary Fluid Dynamics* von D.J. Acheson [62], *Theoretical Microfluidics* von H. Bruus [63] und *Electrocinetic and Colloid Transport Phenomena* von J.H. Masliyah und S. Bhattacharjee [64] verwendet.

Für Definitionen, verwenden wir entweder „ \equiv “ oder „ $:=$ “.

3.1 Elektrostatik

In diesem Abschnitt werden die Poisson-Gleichung und der Maxwellsche Reibungstensor diskutiert. Als Grundlage dienen dabei die gemittelten Maxwellgleichungen in Materie. Als Referenzen für den folgenden Abschnitt haben wir das Buch *Klassische Elektrodynamik* von J.D. Jackson [59] und das Buch *Elektrodynamik der Kontinua* von L.D. Landau und E.M. Lifschitz [60] verwendet.

3.1.1 Poissongleichung

Die Poissongleichung ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung, die aus der ersten Maxwell-Gleichung folgt, welche am Ort \mathbf{x} das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ in einem Medium mit Permittivität $\epsilon(\mathbf{x}) = \epsilon_r(\mathbf{x})\epsilon_0$ in Beziehung zur Ladungsdichte $\rho_e(\mathbf{x})$ am Ort \mathbf{x} setzt. $\epsilon_0 = 8.854 \dots \times 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} / \text{kg}$ ist dabei die Permittivität des Vakuums und $\epsilon_r(\mathbf{x})$ sei die ortsabhängige relative Permittivität. Es gilt:

$$\nabla [\epsilon(\mathbf{x})\mathbf{E}(\mathbf{x})] = \rho_e(\mathbf{x}) . \quad (3.1)$$

Im stationären Fall ist das elektrische Feld rotationsfrei und lässt sich als Gradient eines skalaren Potentials darstellen:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) := -\nabla\psi(\mathbf{x}) . \quad (3.2)$$

Ersetzt man das elektrische Feld in Gl. (3.1) mittels Gl. (3.2) erhält man schließlich die Poissongleichung

$$\nabla [\epsilon(\mathbf{x})\nabla\psi(\mathbf{x})] = -\rho_e(\mathbf{x}) , \quad (3.3)$$

mit dem elektrischen Potential $\psi(\mathbf{x})$.

3.1.2 Maxwell'scher Reibungstensor

Um die elektrische Kraft auf einen Körper zu berechnen, wird die Dichte der Lorentzkraft $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ über das Volumen V_K des Körpers integriert:

$$\mathbf{F} = \int_{V_K} \mathbf{f}(\mathbf{x}) dV . \quad (3.4)$$

Die i -te Komponente der Lorentz'schen Kraftdichte am Ort \mathbf{x} einer Ladungsverteilung $\rho_e(\mathbf{x})$ ist gegeben durch

$$f_i(\mathbf{x}) = \rho_e(\mathbf{x})E_i(\mathbf{x}) = \nabla [\epsilon(\mathbf{x})\mathbf{E}(\mathbf{x})] E_i(\mathbf{x}) . \quad (3.5)$$

Nach dem zweiten Gleichheitszeichen wurde Gl. (3.1) verwendet. Mit Hilfe von Einsteinscher Summenkonvention und Umformung mittels partieller Ableitung lässt sich Gl. (3.4) (ohne explizite Ausschreibung der Ortsabhängigkeit) wie folgt umschreiben:

$$f_i(\mathbf{x}) = \partial_j(\epsilon E_j)E_i = \partial_j(\epsilon E_i E_j) - \epsilon E_j \partial_j E_i . \quad (3.6)$$

Dabei wurde die Konvention $\partial_j := \partial/\partial x_j$ verwendet. Um die Integration in Gl. (3.4) im Anwendungsfall zu vereinfachen, werden wir die Kraftdichte als Divergenz eines Tensorfeldes schreiben und das Volumenintegral mit Hilfe des Gauß'schen Satzes in ein Oberflächenintegral umwandeln. Die physikalische Motivation ist hier, dass aus Impulserhaltungsgründen die volumetrischen Kräfte, welche auf einen geladenen Körper wirken auf Kräfte zurückführbar sein müssen, die an dessen Oberfläche angreifen. Der letzte Term in Gl. (3.6) muss somit nur noch in geeignete Form überführt werden:

$$\epsilon E_j \partial_j E_i = \epsilon \delta_{il} \delta_{jk} E_j \partial_k E_l = \epsilon [(\delta_{il} \delta_{jk} - \delta_{ik} \delta_{jl}) E_j \partial_k E_l + \delta_{ik} \delta_{jl} E_j \partial_k E_l] \quad (3.7a)$$

$$= \epsilon [\epsilon_{mij} \epsilon_{mlk} E_j \partial_k E_l + \delta_{ik} \delta_{jl} E_j \partial_k E_l] \quad (3.7b)$$

$$= \epsilon [-\epsilon_{ijm} E_j \epsilon_{mkl} \partial_k E_l + E_l \partial_i E_l] \quad (3.7c)$$

$$= \epsilon \partial_j \frac{\mathbf{E}^2}{2} \delta_{ij} . \quad (3.7d)$$

In Zeile (3.7a) wurde der fehlende Term für die Umschreibung der Kronecker-Delta's in Epsilon-Tensoren in Zeile (3.7b) als Null addiert. In Zeile (3.7c) wurde die Antizyklizität der Epsilon-Tensoren ausgenutzt, um die Indizes an geeignete Stelle zu bringen. Im verbleibenden Term aus der Nulladdition wurde über die Indizes der Kronecker-Delta's summiert. In Zeile (3.7d) wurde schließlich ausgenutzt, dass das

elektrische Feld rotationsfrei ist ($\varepsilon_{mkl}\partial_k E_l=0$). Nun können wir die Kraftdichte bezüglich einer beliebigen, dreidimensionalen Orthonormalbasis $\{e_i\}_{i=1,2,3}$ folgendermaßen schreiben:

$$\mathbf{f} = \partial_j \tau_{ij} \mathbf{e}_i = \nabla \cdot \tau , \quad (3.8)$$

wobei τ den Maxwell'schen Reibungstensor mit Komponenten

$$\tau_{ij} = \epsilon \left[E_i E_j - \frac{\mathbf{E}^2}{2} \delta_{ij} \right] \quad (3.9)$$

bezeichnet. Die Darstellung des Tensors bezüglich der obigen Basis lautet:

$$\tau = \tau_{ij} \mathbf{e}_i \otimes \mathbf{e}_j , \quad (3.10)$$

mit dem dyadischen Produkt \otimes . Einsetzen von Gleichung (3.8) in Gleichung (3.4) ergibt unter Verwendung des Gauß'schen Satzes für Tensorfelder und der Symmetrie von τ

$$\mathbf{F} = \int_{V_K} \nabla \cdot \tau \, dV = \oint_{\partial V_K} \tau \cdot \mathbf{n} \, da = \oint_{\partial V_K} \tau_{ij} n_j \mathbf{e}_i \, da , \quad (3.11)$$

mit dem differentiellen Oberflächenelement $d\mathbf{a} := \mathbf{n} \, da$, wobei $\mathbf{n} = n_i \mathbf{e}_i$ der lokale Einheitsnormalenvektor der Oberfläche ist, mit Komponenten n_i bezüglich der obigen Orthonormalbasis. Der Betrag des Oberflächenelements ist demnach da . Die i -te Komponente der Kraft ist durch $F_i = \mathbf{F} \cdot \mathbf{e}_i$ gegeben und berechnet sich gemäß

$$F_i = \oint_{\partial V_K} \tau_{ij} n_j \, da . \quad (3.12)$$

3.1.3 Randbedingungen

Für die Auswertung von Gl. (3.12) bzw. (3.11) müssen wir Gl. (3.1) oder (3.3) lösen. Um dies zu tun müssen Rand- und Grenzbedingungen vorgegeben werden. Für die eindeutige Lösung von Gl. (3.1) reicht es am geschlossenen Rand des Systems Dirichlet'sche oder Neumann'sche Randbedingungen vorzugeben, das heißt, entweder den Wert des Potentials oder dessen Ableitung an jedem Punkt des Randes vorzugeben. Befinden sich innerhalb des Systems Grenzflächen zweier Gebiete mit Indizes 1 und 2 und Permittivitäten ϵ_1 und ϵ_2 , kann man mit Hilfe des Gauß'schen Satzes und Gl. (3.1) leicht zeigen, dass das elektrische Feld lokal folgende Bedingung erfüllen muss:

$$[\epsilon_2 \mathbf{E}_2 - \epsilon_1 \mathbf{E}_1] \cdot \mathbf{n}_{12} = \sigma , \quad (3.13)$$

mit der Flächenladungsdichte σ und dem Normalen-Einheitsvektor \mathbf{n}_{12} der von Gebiet 1 in das Gebiet 2 zeigt.

3.2 Hydrodynamik

In diesem Kapitel werden die für den Flüssigkeitstransport in der Nanofluidik relevanten Gleichungen dargelegt und erläutert. Die Relevanz für hydrodynamischen Transport in Nanoporen ergibt sich aus der Tatsache, dass Grenzflächen, wie z.B. Membranen und Wände aber auch DNA-Moleküle, im Kontakt mit einer wässrigen Lösung Oberflächenladungen ausbilden. Diese Oberflächenladungen werden durch die in der Flüssigkeit gelösten Ionen abgeschirmt und bilden eine Raumladungszone, die Debye-Schicht, aus. Wirken nun elektrische Felder tangential zu diesen Grenzschichten, wird diese räumlich verteilte Ladung samt umgebender Flüssigkeit in Bewegung gesetzt. Dieses Phänomen wird als elektroosmotischer Fluss bezeichnet. Für die Beschreibung der Geschwindigkeit eines Fluids, wählen wir die *Cauchy'sche Betrachtungsweise*. In dieser Betrachtungsweise wird die Geschwindigkeit in einem Fluid mit einem Feld der Form $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ assoziiert, wobei der Ort \mathbf{x} nicht explizit zeitabhängig ist, d.h. wir wählen ein zeitlich konstantes, ortsfestes Koordinatensystem. Als Referenzen haben wir die Bücher *Elektrodynamik der Kontinua* und *Hydrodynamik* von L.D. Landau und E.M. Lifschitz [60,61], *Elementary Fluid Dynamics* von D.J. Acheson [62] und *Theoretical Microfluidics* von H. Bruus [63] verwendet.

3.2.1 Navier-Stokes-Gleichungen

Die Bewegungsgleichung für ein inkompressibles, viskoses Fluid wird als inkompressible Navier-Stokes-Gleichung bezeichnet. Gemäß des zweiten newtonschen Gesetzes ist die Beschleunigung $\ddot{\mathbf{x}}(t)$ mal der Masse m eines Fluidelements, gegeben durch die Summe der auf dieses Element angreifenden Kräfte \mathbf{F}_j :

$$m\ddot{\mathbf{x}}(t) = \sum_j \mathbf{F}_j . \quad (3.14)$$

Die angreifenden Kräfte lassen sich in Oberflächen und Volumenkräfte unterteilen. Oberflächenkräfte können sowohl normal als auch tangential angreifen und werden, wie auch in der Elektrostatik, durch die Divergenz eines Tensors zweiter Stufe beschrieben. Volumenkräfte wie Gravitations- oder Coulombkraft lassen sich als gewöhnliche Vektoren darstellen. Das Geschwindigkeitsfeld $\mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ zur Zeit t am Ort \mathbf{x} stimmt mit der Geschwindigkeit $\dot{\mathbf{x}}(t)$ eines bestimmten Fluidelements überein. Also

ist die Geschwindigkeit des betrachteten Fluidelements am Ort $x(t)$ durch $\mathbf{v}(\mathbf{x}(t), t)$ gegeben. Die Beschleunigung des Fluidelements ist somit durch die totale Ableitung $\ddot{\mathbf{x}}(t) = d_t \mathbf{v}(\mathbf{x}(t), t)$ gegeben, welche explizite Orts- und Zeitabhängigkeiten des Feldes berücksichtigt. Teilt man Gl. (3.14) durch das Volumen des Fluidelements, kann man die linke Seite von Gl. (3.14) mit Hilfe der totalen Ableitung folgendermaßen darstellen:

$$\rho(\mathbf{x}, t) d_t \mathbf{v}(\mathbf{x}(t), t) = \rho(\mathbf{x}, t) [\partial_t \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) + (\dot{\mathbf{x}}(t) \cdot \nabla) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)] , \quad (3.15)$$

mit $\rho(\mathbf{x}, t)$, der Massendichte des Fluidelements. Ersetzen wir nun die Geschwindigkeit des Fluidelements mit dem Wert des Geschwindigkeitsfeldes am Ort des Fluidelements, kann Gl. (3.14) mit Hilfe von (3.15) in folgende Form gebracht werden:

$$\rho(\mathbf{x}, t) D_t \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = \sum_j \mathbf{f}_j , \quad (3.16a)$$

$$D_t := \partial_t + (\mathbf{v}(\mathbf{x}, t) \cdot \nabla) . \quad (3.16b)$$

Gleichung (3.16b) definiert dabei die sogenannte substantielle oder auch materielle Ableitung für Felder. Sie beschreibt die zeitliche Modifikation eines Feldes aufgrund von expliziten und konvektiven Änderungen. Da wir mit (3.16a) eine Differentialgleichung für Felder aus der Perspektive eines ortsfesten Koordinatensystems gefunden haben, wird die explizite Orts- und Zeitabhängigkeit im Folgenden, bis auf Ausnahmen, nicht mehr ausgeschrieben. Auf der rechten Seite von Gl. (3.16a) tauchen nun die Dichten der einzelnen Kraftfelder auf.

Die in dieser Arbeit relevanten Kraftdichten ergeben sich aufgrund von Druck, Viskosität (Reibung) und Coulombkraft. Die Kraft aufgrund der Wechselwirkung einer Ladungsverteilung innerhalb des Fluidelements mit einem elektrischen Feld, ist durch folgende Kraftdichte gegeben:

$$\mathbf{f}_e = \rho_e \mathbf{E} = -\rho_e \nabla \psi . \quad (3.17)$$

Die Komponenten dieser Kraftdichte sind identisch zu denen der lorentzischen Kraftdichte in Gleichung (3.5).

Da der Druck auf Teilchenstößen beruht und die entsprechenden Impulse nur senkrecht zu einer Oberfläche übertragen werden können, ist die Kraft aufgrund eines

Druckgradienten durch folgende Kraftdichte gegeben:

$$\mathbf{f}_p = -\nabla p . \quad (3.18)$$

Um der Tatsache gerecht zu werden, dass die Kraft in Richtung abnehmenden Druckes zeigt, ist die Druckkraft (3.18) gleich dem negativen Druckgradienten.

Viskose Reibungskräfte können Komponenten tangential zur Oberfläche eines Fluidelements aufweisen. Sie werden also, wie in der Elektrodynamik, durch einen Tensor zweiter Stufe beschrieben. Die Form dieses Tensors ergibt sich aus grundlegenden Annahmen über die Eigenschaften des betrachteten Fluids. Im Folgenden wird ein isotropes Fluid betrachtet, d.h die Materialeigenschaften, sind nicht richtungsabhängig. Da die viskose Kraft nur auftritt, wenn Fluidelemente sich relativ zueinander bewegen, hängt der Tensor nur von den ersten räumlichen Ableitungen des Geschwindigkeitsfeldes ab. Für nicht zu große Relativgeschwindigkeiten sollten diese linear in den Tensor eingehen. Außerdem weist das spezielle Geschwindigkeitsfeld $\tilde{\mathbf{v}} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{x}$ eines gleichförmig rotierenden Fluids keine innere Reibung auf, da es in radialer Richtung keine Relativbewegungen zwischen den Fluidelementen gibt. Es lässt sich leicht zeigen, dass für ein solches Geschwindigkeitsfeld die Relationen $\partial_j \tilde{v}_i = -\partial_i \tilde{v}_j$ und $\partial_k \tilde{v}_k = 0$ erfüllt sind. Damit der Tensor für ein solches Feld verschwindet, dürfen also nur die symmetrische Kombination $\partial_j v_i + \partial_i v_j$ und Terme der Form $\partial_k v_k$ auftauchen. Die allgemeinste Form eines solchen Tensors ist also gegeben durch

$$\pi'_{ij} = \nu \left(\partial_i v_j + \partial_j v_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_k v_k \right) + \zeta \delta_{ij} \partial_k v_k . \quad (3.19)$$

Die Terme in der Klammer sind so gewählt, dass die Spur dessen verschwindet, was innerhalb der Klammer steht. In der Kontinuumsmechanik ist die Spur eines solchen Tensors ein Maß für die lokale Volumendehnung. Verschwindet diese, ist die Verzerrung volumentreu. Damit wird die Bedeutung des letzten Terms in (3.19) klar: Dieser Anteil ist auf die viskose Volumenarbeit in einem strömenden Fluid zurückzuführen. ν und ζ sind isotrope Materialkonstanten und werden erste und zweite Viskosität oder dynamische- und Volumenviskosität genannt. Sie können in einem isotropen Fluid dennoch von der Temperatur abhängen. Addiert man den Druck aus Gleichung (3.18) zu (3.19) erhält man den vollen Reibungstensor

$$\pi_{ij} = -\delta_{ij} p + \nu \left(\partial_i v_j + \partial_j v_i - \frac{2}{3} \delta_{ij} \partial_k v_k \right) + \zeta \delta_{ij} \partial_k v_k . \quad (3.20)$$

Die i -te Komponente der resultierenden Kraftdichte ergibt sich dann durch Gradientenbildung zu

$$(\mathbf{f}_h)_i = \partial_j \pi_{ij} \quad (3.21a)$$

$$= -\partial_j (\delta_{ij} p) + \nu \left(\partial_j \partial_i v_j + \partial_j \partial_j v_i - \frac{2}{3} \partial_j \delta_{ij} \partial_k v_k \right) + \zeta \partial_j \delta_{ij} \partial_k v_k \quad (3.21b)$$

$$= -\partial_i p + \nu \left(\partial_i (\partial_j v_j) + \partial_j^2 v_i - \frac{2}{3} \partial_i (\partial_k v_k) \right) + \zeta \partial_i (\partial_k v_k) \quad (3.21c)$$

$$= \left[-\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \nu \left(\frac{1}{3} + \frac{\zeta}{\nu} \right) \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}) \right]_i . \quad (3.21d)$$

Bevor die vollständige Impulsbilanzgleichung gemäß Gleichung (3.16a) aufgestellt wird, brauchen wir noch eine Kontinuitätsgleichung um Massenerhaltung zu berücksichtigen. Sei Ω ein fest vorgegebenes Fluidvolumen, so ist zur Zeit t die Masse $M(\Omega, t)$ in Ω durch das Volumenintegral über die Massendichte ρ gegeben. Die zeitliche Änderung von $M(\Omega, t)$ lässt sich dann wie folgt ausdrücken:

$$\partial_t M(\Omega, t) = \int_{\Omega} \partial_t \rho(\mathbf{x}, t) dV . \quad (3.22)$$

Eine andere Darstellung der zeitlichen Massenänderung ergibt sich durch den negativen Anteil des normalen Massenstroms durch die Oberfläche von Ω . Dafür integriert man die Massenstromdichte $\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)$ über die Oberfläche von Ω .

$$\partial_t M(\Omega, t) = - \oint_{\partial\Omega} \mathbf{n} \cdot (\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) da \quad (3.23a)$$

$$= - \int_{\Omega} \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) dV , \quad (3.23b)$$

wobei in (3.23b) der Gauß'sche Satz verwendet wurde und das Minuszeichen dadurch zustande kommt, dass die Oberflächennormale \mathbf{n} aus dem Volumen heraus zeigt. Ist das Geschwindigkeitsfeld nun aus dem Volumen heraus gerichtet, tragen die Komponenten parallel zu \mathbf{n} zum Abtransport von Masse aus Ω bei. Gleichsetzen von Gl. (3.22) und Gl. (3.23b) liefert uns unter Berücksichtigung, dass die aufgestellten Gleichungen für beliebige Volumina Ω gelten, die lokale Version der Kontinuitätsgleichung für Fluide:

$$\partial_t \rho(\mathbf{x}, t) + \nabla \cdot (\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{v}(\mathbf{x}, t)) = 0 . \quad (3.24)$$

In dieser Arbeit betrachten wir ausschließlich inkompressible Fluide mit räumlich konstanter Massendichte. Damit folgt

$$\nabla \mathbf{v}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (3.25)$$

an jedem Ort und zu jeder Zeit. Nun können wir unter Kombination von Gl. (3.16), (3.17), (3.21d) und (3.25), die nichtlineare Navier-Stokes-Gleichung für inkompressible Fluide angeben:

$$\rho [\partial_t \mathbf{v} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}] = -\nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{v} + \rho_e \mathbf{E}. \quad (3.26)$$

Der hydrodynamische Reibungstensor aus Gl. (3.20) lautet dann mit der Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes (3.25):

$$\pi_{ij} = -\delta_{ij} p + \nu (\partial_i v_j + \partial_j v_i). \quad (3.27)$$

Die i -te Komponente der Kraft, welche ein Fluid auf einen Körper mit Oberfläche ∂V_K ausübt ist analog zu Gl. (3.12) gegeben durch

$$(F_h)_i = \oint_{\partial V_K} \pi_{ij} n_j da. \quad (3.28)$$

3.2.2 Stokes-Gleichungen

Für unsere Zwecke können zwei Vereinfachungen vorgenommen werden: Da wir in unseren Systemen stationäre Strömungen betrachten, verschwindet die Zeitableitung in Gl. (3.26). Als zweites wird der nichtlineare Term $(\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v}$ vernachlässigt. Dies wird gerechtfertigt, indem man die Größenskala der einzelnen Terme vergleicht. Dazu wird die Navier-Stokes-Gleichung über Einführung von typischen Längen- und Geschwindigkeits- sowie Druckskaalen l_0 , v_0 und p_0 entdimensionalisiert. Mit $\nabla \equiv l_0 \bar{\nabla}$, $\mathbf{v} \equiv v_0 \bar{\mathbf{v}}$, $p \equiv p_0 \bar{p}$ und mit entdimensionalisierten gestrichenen Größen $\bar{\cdot}$, lautet die stationäre, entdimensionalisierte Version der Navier-Stokes-Gleichung ohne äußere Kraftdichte

$$\frac{\rho v_0^2}{l_0} (\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\nabla}) \bar{\mathbf{v}} = -\frac{p_0}{l_0} \bar{\nabla} \bar{p} + \frac{\nu v_0}{l_0^2} \bar{\nabla}^2 \bar{\mathbf{v}}. \quad (3.29)$$

Für die Druckskala gibt es keine naheliegende Wahl, deshalb passt man diese dem betrachteten Problem an. In unserem Fall sind die dominanten Beiträge zu (3.29) auf Viskositätseffekte zurückzuführen, da die in unseren Systemen betrachteten Geschwindigkeiten relativ klein sind. Der Druck sollte somit die gleiche Größenordnung

haben wie der viskose Term. Dies erreicht man mit der Wahl $p_0 = \nu v_0/l_0$. Einsetzen und teilen durch die Skalenfaktoren auf der rechten Seite von Gl. (3.29) liefert

$$Re \cdot (\bar{\mathbf{v}} \cdot \bar{\nabla}) \bar{\mathbf{v}} = -\bar{\nabla} \bar{p} + \bar{\nabla}^2 \bar{\mathbf{v}} , \quad (3.30)$$

mit der dimensionslosen *Reynoldszahl*, die durch folgende Kombination der Skalenfaktoren gegeben ist

$$Re = \frac{\rho v_0 l_0}{\nu} . \quad (3.31)$$

In Nanofluidiksystemen mit einer Längenskala von einigen zehn Nanometern, z.B. $l = 1 \times 10^{-7}$ m und einer typischen Geschwindigkeitsskala $u = 1 \times 10^{-2}$ m/s, ergibt sich zusammen mit Dichte und dynamischer Viskosität von Wasser bei 20 °C ($\rho = 1 \times 10^3$ kg/m³, $\nu = 1 \times 10^{-3}$ Pa s) eine Reynoldszahl von $Re = 10^{-3}$. Der kinetische Term auf der linken Seite von (3.30) ist somit gegenüber den anderen Termen der Größenordnung 1 vernachlässigbar. Durch Resubstitution der Skalenfaktoren und unter Berücksichtigung von elektrischen Volumenkräften erhält man den vollständigen Satz an Gleichungen für stationäre, viskose und inkompressible Fluide

$$\nu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p + \rho_e \nabla \psi , \quad (3.32a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 . \quad (3.32b)$$

3.2.3 Randbedingungen

Um die Gleichungen (3.32) zu lösen, müssen Randbedingungen angegeben werden. Innerhalb des Systems wählen wir an Festkörpergrenzen ∂V standardmäßig die idealisierte no-slip Randbedingung. Die no-slip Randbedingung bedeutet, dass das Geschwindigkeitsfeld im Fluid an der fest/flüssig Phasengrenze mit der Tangentialgeschwindigkeit der festen Phase übereinstimmt. Die Flüssigkeitsteilchen haften idealerweise an einer solchen Phasengrenze. Für ruhende Körper lautet die no-slip Randbedingung:

$$\mathbf{v}(\mathbf{x}) = 0 \quad \forall \mathbf{x} \in \partial V . \quad (3.33)$$

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass je nach Oberflächenbeschaffenheit und Modellierungsgrad der festen Phase, auch eine slip-Geschwindigkeit angenommen werden kann. Dabei wird eine slip-Länge festgelegt, welche den linear extrapolierten Abstand relativ zur und in die Oberfläche hineinzeigend angibt, bei dem die Tangentialgeschwindigkeit verschwinden würde. Multipliziert man die Slip-Länge mit der Normalenableitung des Geschwindigkeitsfeldes an der Oberfläche, erhält man

die Slip-Randbedingung für die Geschwindigkeit. Die Normalenableitung ist dabei Teil der Lösung. An den offenen Grenzen unserer Modelle werden wir standardmäßig den Druck p vorgeben und gleichzeitig fordern, dass die viskosen Kräfte Null sind. Zusätzlich legen wir fest, dass das Fluid an solchen Systemgrenzen normal zur Oberfläche strömt:

$$n_i \pi_{ij} n_j = -p \quad (3.34a)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{t} = 0, \quad (3.34b)$$

wobei \mathbf{t} der Tangentialvektor auf dem Rand ist. Um die festen Wände eines Fluidiksystems nicht mit modellieren zu müssen, wenn das System beispielsweise zu groß ist, können alternativ virtuelle Systemgrenzen gesetzt werden, an denen die viskose Kraft verschwindet und das Geschwindigkeitsfeld tangential zur Oberfläche strömt:

$$n_i \pi'_{ij} n_j = 0 \quad (3.35a)$$

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{n} = 0. \quad (3.35b)$$

Möchte man die Wände des Systems explizit modellieren, wählen wir an diesen Wänden die no-slip Randbedingung.

3.3 Transportgleichungen

Um Ströme und Ladungsverteilungen in unseren Systemen zu beschreiben, brauchen wir ein Transportmodell, welches die Dynamik mehrerer Komponenten berücksichtigt, die im Allgemeinen aus geladenen Punktteilchen bestehen. Für Flüssigkeiten, die nur relativ geringe Mengen an gelösten Teilchen enthalten, kann man die Nernst-Planck-Gleichung herleiten. Hier wird das Fluid als Einzelkomponente von den anderen Komponenten abgekoppelt, indem man annimmt, dass die Gesamtdichte an gelösten Teilchen gleich der Dichte des Fluids ist. Daraus ergibt sich eine besonders einfache Darstellung der entsprechenden Gleichungen für die molaren Teilchenströme. Für die folgende Darstellung haben wir die Referenzen [63, 64] verwendet.

3.3.1 Nernst-Planck-Gleichung

Das Geschwindigkeitsfeld \mathbf{u} eines mehrkomponentigen Fluids kann man als molaren, lokalen Mittelwert der Geschwindigkeitsfelder \mathbf{w}_i einzelner Komponenten mit Index i darstellen. In den von uns betrachteten Systemen befinden sich zwei Sorten von

Salzionen, die entgegengesetzt geladen sind und die Wasserteilchen. Es handelt sich also um ein dreikomponentiges System. Die molare Konzentration c_i der i -ten Spezies ist definiert durch

$$c_i := \frac{\text{Anzahl der Mole der } i\text{-ten Spezies}}{\text{Fluidvolumen}} . \quad (3.36)$$

Die molare Gesamtkonzentration ist dann gegeben durch

$$c = \sum_i c_i . \quad (3.37)$$

Die molar gemittelte Geschwindigkeit \mathbf{u} lässt sich dann folgendermaßen aufspalten

$$\mathbf{u} = \frac{\sum_{i=1}^2 c_i \mathbf{w}_i}{c} + \frac{c_3 \mathbf{v}}{c} . \quad (3.38)$$

Der erste Term stellt die molar gemittelte Geschwindigkeit der Salzionen dar, der zweite Term ist die gewichtete molare Geschwindigkeit der Wasserteilchen mit dem aus Kapitel 3.2 bekannten Geschwindigkeitsfeld. Hierbei gibt c_3 die Konzentration an Wasserteilchen an. Unter der Annahme, $c_3 \gg c_i$ für $i = 1, 2$, lautet Gleichung (3.38)

$$\mathbf{u} = \mathbf{v} . \quad (3.39)$$

Gleichung (3.39) bedeutet, dass das Geschwindigkeitsfeld einer verdünnten Salzlösung, durch das Geschwindigkeitsfeld des Lösungsmittels, hier Wasser, gegeben ist. Die konvektive molare Stromdichte \mathbf{J}_i^c der i -ten Spezies lautet damit

$$\mathbf{J}_i^c = c_i \mathbf{u} = c_i \mathbf{v} . \quad (3.40)$$

Gleichung (3.40) beschreibt die lokale Rate mit der die i -te Spezies durch eine Fläche normal zum lokalen Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} des Wassers transportiert wird. Alle anderen Transportmechanismen finden relativ zum konvektiven Transport statt und werden diesem linear überlagert. Das Fick'sche Gesetz beschreibt die Diffusion gelöster Teilchen entlang ihres negativen Konzentrationsgradienten:

$$\mathbf{J}_i^d = -D_i \nabla c_i . \quad (3.41)$$

D_i bezeichnet den isotropen Diffusionskoeffizienten der i -ten Spezies und hat die SI-Einheit m^2/s . Für freie Diffusion sowie Diffusion in einem homogenen Kraftfeld

ist der Diffusionskoeffizient durch die Einsteinrelation gegeben:

$$D_i = \frac{k_B T}{\eta_i} , \quad (3.42)$$

mit der Boltzmannkonstante $k_B = 1.380 \dots \times 10^{-23}$ J/K, der Temperatur T und η_i , einem Reibungskoeffizienten, welcher die Dissipation der Teilchenenergie in das Bad beschreibt. In einem zusätzlichen Kraftfeld beschleunigt die Spezies entlang der Kraftfeldlinien solange, bis die Reibung eine weitere Beschleunigung verhindert. Im überdämpften Limes stellt sich die resultierende Migrationsgeschwindigkeit instantan ein, so dass wir folgende lokale Beziehung annehmen können

$$\mathbf{v}_i^m = \mu_i \mathbf{F} . \quad (3.43)$$

Die Proportionalitätskonstante μ_i bezeichnet die elektrische Mobilität und hängt von der Größe und Form der Spezies und den viskosen Eigenschaften des Fluids ab. Für kleine Reynoldszahlen ist die Mobilität umgekehrt proportional zum Reibungskoeffizienten η_i , d.h. $\mu_i = 1/\eta_i$. In unseren Systemen ist die Kraft durch $\mathbf{F} = -Z_i e \mathbf{E}$ gegeben, wobei Z_i die Valenz der ionischen Spezies, $e = 1.602 \dots \times 10^{-19}$ C die Elementarladung und $\mathbf{E} = -\nabla\psi$ das elektrische Feld ist. Die Migrationsstromdichte der i -ten Spezies aufgrund eines elektrischen Feldes lässt sich unter Verwendung der Gleichungen (3.42) und (3.43) folgendermaßen ausdrücken

$$\mathbf{J}_i^m = c_i \mathbf{v}_i^m = -c_i Z_i e D_i / (k_B T) \nabla\psi . \quad (3.44)$$

Die molare Gesamtstromdichte der i -ten Spezies ergibt sich dann als lineare Überlagerung der einzelnen Beiträge (3.40), (3.41) und (3.44) zu

$$\mathbf{J}_i = c_i \mathbf{v} - D_i \nabla c_i - c_i Z_i e D_i / (k_B T) \nabla\psi . \quad (3.45)$$

Gleichung (3.45) wird Nernst-Planck Gleichung genannt. Ähnlich zur Kontinuitätsgleichung für Fluide (Kapitel 3.2) ist hier die zeitliche Änderung der molaren Teilchendichte in einem beliebigen Volumen durch die negative Divergenz der molaren Teilchenstromdichte gegeben. Zusätzlich können chemische Reaktionen die molare Dichte der Spezies ändern. Diese Reaktionen können durch einen Reaktionsterm R_i (Einheit: mol/(m³ s)) in der entsprechenden Kontinuitätsgleichung berücksichtigt werden. Diesen setzen wir oBdA gleich Null. Analog zur stationären Kontinuitäts-

gleichung der Hydrodynamik (3.25) folgt für stationäre Probleme:

$$\nabla \mathbf{J}_i = 0 . \quad (3.46)$$

3.3.2 Randbedingungen

Für die Lösung von (3.45) und (3.46) müssen Neumann'sche und/oder Dirichlet Randbedingungen vorgegeben werden. In unseren Systemen fordern wir im Allgemeinen, dass an festen Oberflächen (mit Normalenvektor \mathbf{n}) kein Strom ein- oder austreten darf. Mathematisch ausgedrückt lautet diese Bedingung

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{J}_i = 0 . \quad (3.47)$$

An Systemgrenzen, weit entfernt von den physikalisch interessanten räumlichen Bereichen (auch Bulk genannt), an welchen der Strom in Normalenrichtung nicht verschwindet, werden wir die Konzentration der einzelnen Spezies vorgeben, das heißt

$$c_i = c_i^0 . \quad (3.48)$$

c_i^0 ist die Bulkonzentration der i -ten Spezies, die in einer homogenen, neutralen Lösung vorliegt. Insbesondere nimmt die Bulkonzentration für zwei entgegengesetzt geladene Spezies in einer neutralen Lösung den gleichen Wert an.

3.4 Poisson-Nernst-Planck-Stokes Gleichungen

In diesem Abschnitt stellen wir das gekoppelte System aus den Differentialgleichungen der vorigen Abschnitte in einer Übersicht zusammen. Die Poisson-Nernst-Planck-Stokes (PNPS) Gleichungen für stationäre Systeme lauten:

$$\nabla [\epsilon \nabla \psi] = -\rho_e \quad (3.49a)$$

$$\mathbf{J}_i = c_i \mathbf{v} - D_i \nabla c_i - c_i Z_i e D_i / (k_B T) \cdot \nabla \psi \quad (3.49b)$$

$$\nabla \mathbf{J}_i = 0 \quad (3.49c)$$

$$\nu \nabla^2 \mathbf{v} = \nabla p + \rho_e \nabla \psi \quad (3.49d)$$

$$\nabla \mathbf{v} = 0 . \quad (3.49e)$$

Die elektrische Raumladungsdichte ρ_e lässt sich in der Flüssigkeit über die Differenz der Ionendichten angeben:

$$\rho_e = N_A e \sum_i Z_i c_i , \quad (3.50)$$

wobei $N_A = 6.022 \dots \times 10^{23} \text{ 1/mol}$ die Avogadrokonstante ist und die Anzahl der Teilchen in einem Mol eines Stoffes angibt. Für eine Beschreibung eines Systems in einem stationären Nicht-Gleichgewichtszustand werden die PNPS-Gleichungen zusammen mit den in den vorigen Abschnitten gegebenen Randbedingungen gelöst.

3.5 Vereinfachungen im thermischen Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht fließen gemäß Definition keine Transportströme. Dann gelten $\mathbf{v} = 0$ und $\mathbf{J}_i = 0$ und die Gleichungen vereinfachen sich zu:

$$\nabla [\epsilon \nabla \psi] = -\rho_e \quad (3.51a)$$

$$\nabla c_i = -c_i Z_i e / (k_B T) \nabla \psi \quad (3.51b)$$

$$\nabla p = -\rho_e \nabla \psi . \quad (3.51c)$$

Gleichung (3.51b) kann direkt, über einen mit der Variable $t \in [a, b]$ parametrisierten Weg $\mathbf{x}(t)$, mit Anfangspunkt $\mathbf{x}(a) := \mathbf{x}_0$ und Endpunkt $\mathbf{x}(b) := \mathbf{x}_1$, integriert werden:

$$\begin{aligned} & \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}_1} \frac{\nabla c_i(\mathbf{x})}{c_i(\mathbf{x})} d\mathbf{x} = -Z_i e / (k_B T) \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}_1} \nabla \psi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \\ \Leftrightarrow & \int_a^b \nabla \ln \left(\frac{c_i(\mathbf{x}(t))}{c_{\text{ref}}} \right) \dot{\mathbf{x}}(t) dt = -Z_i e / (k_B T) \int_a^b \nabla \psi(\mathbf{x}(t)) \dot{\mathbf{x}}(t) dt \\ \Leftrightarrow & \int_a^b \frac{d}{dt} \ln \left(\frac{c_i(\mathbf{x}(t))}{c_{\text{ref}}} \right) dt = -Z_i e / (k_B T) \int_a^b \frac{d}{dt} \psi(\mathbf{x}(t)) dt \\ \Leftrightarrow & \ln \left(\frac{c_i(\mathbf{x}_1)}{c_i(\mathbf{x}_0)} \right) = -Z_i e / (k_B T) (\psi(\mathbf{x}_1) - \psi(\mathbf{x}_0)) . \end{aligned} \quad (3.52)$$

Sei \mathbf{x}_0 ein Punkt mit $c_i(\mathbf{x}_0) = c_i^0$, dann gilt $\psi(\mathbf{x}_0) = 0$. Damit folgt dann die Boltzmannverteilung

$$c_i(\mathbf{x}) = c_i^0 \exp \left(\frac{-Z_i e \psi(\mathbf{x})}{k_B T} \right) . \quad (3.53)$$

Die Dichte der i -ten Spezies ist bezüglich der Bulkkonzentration exponentiell durch das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Energie bestimmt. Für eine binäre, monovalente Salzlösung mit $Z_1 = -Z_2 = 1$ und $c_i^0 := c_0$ für $i = 1, 2$ lautet

die Ladungsdichte (3.50)

$$\begin{aligned}\rho_e &= N_A e \sum_{i=1}^2 Z_i c_i = N_A c_0 e \left[\exp\left(-\frac{e\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) \right] \\ \Leftrightarrow \rho_e &= -2N_A c_0 e \sinh\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) .\end{aligned}\quad (3.54)$$

Die Poisson-Gleichung (3.51a) wird damit zur Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\nabla [\epsilon \nabla \psi] = 2N_A c_0 e \sinh\left(\frac{e\psi}{k_B T}\right) . \quad (3.55)$$

Gleichung (3.51c) für den hydrodynamischen Druck kann mit (3.54) direkt integriert werden:

$$\begin{aligned}\int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}_1} \nabla p(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} &= 2N_A c_0 e \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}_1} \sinh\left(\frac{e\psi(\mathbf{x})}{k_B T}\right) \nabla \psi(\mathbf{x}) \, d\mathbf{x} \\ \Leftrightarrow p(\mathbf{x}_1) - p(\mathbf{x}_0) &= 2N_A c_0 k_B T \int_{\mathbf{x}_0}^{\mathbf{x}_1} \nabla \cosh\left(\frac{e\psi(\mathbf{x})}{k_B T}\right) \, d\mathbf{x} \\ \Leftrightarrow p(\mathbf{x}_1) &= p(\mathbf{x}_0) + 2N_A c_0 k_B T \left[\cosh\left(\frac{e\psi(\mathbf{x}_1)}{k_B T}\right) - \cosh\left(\frac{e\psi(\mathbf{x}_0)}{k_B T}\right) \right] .\end{aligned}\quad (3.56)$$

OBdA wählen wir $p(\mathbf{x}_0) = 0$ und $\psi(\mathbf{x}_0) = 0$ und erhalten

$$p(\mathbf{x}) = 2N_A c_0 k_B T \left[\cosh\left(\frac{e\psi(\mathbf{x})}{k_B T}\right) - 1 \right] , \quad (3.57)$$

oder mit Gl. (3.53) alternativ ausgedrückt

$$p(\mathbf{x}) = RT (c_1(\mathbf{x}) + c_2(\mathbf{x}) - 2c_0) , \quad (3.58)$$

mit der universellen Gaskonstante $R = N_A k_B = 8.314 \dots \text{kg m}^2/(\text{s}^2 \text{mol K})$. Für $c_0 = 0$ beschreibt Gleichung (3.58) den Druck eines idealen zweikomponentigen Gases.

3.5.1 Debye-Hückel Approximation

Für $-Z_i e \psi(\mathbf{x})/k_B T \ll 1$ können Gl. (3.55) und (3.57) durch einfachere Ausdrücke approximiert werden. Dazu benutzen wir die Reihenentwicklungen $\sinh(x) = x + \dots$ und $\cosh(x) = 1 + 1/2x^2 + \dots$. Setzen wir diese Entwicklungen in die entsprechenden

Gleichungen ein, erhalten wir

$$\Delta\psi = \kappa^2\psi , \quad (3.59)$$

die Debye-Hückel-Gleichung und

$$p = \kappa^2 \frac{\epsilon}{2} \psi^2 , \quad (3.60)$$

dem Druck in Debye-Hückel-Näherung. Der Koeffizient κ ist durch $\kappa := 1/\lambda_D$ definiert, mit

$$\lambda_D := \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2N_A c_0 e^2}} , \quad (3.61)$$

der Debye-Länge. Für κ gilt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A c_0 e^2}{\epsilon k_B T}} . \quad (3.62)$$

Die Debye-Länge ist die charakteristisch Längenskala, auf der das Potential ψ um den Faktor $1/e$ variiert. Sie steigt mit der Temperatur und sinkt mit zunehmender Bulkonzentration der Salzionen. Als Faustformel erweitern wir unter der Wurzel von Gl. (3.61) mit 100 mM und erhalten für $T = 293$ K und $\epsilon = \epsilon_0 \cdot 80$:

$$\lambda_D \approx 0.96 \text{ nm} \cdot \sqrt{\frac{100 \text{ mM}}{c_0}} \quad (3.63)$$

und analog für κ aus (3.62)

$$\kappa \approx 1.04/\text{nm} \cdot \sqrt{\frac{c_0}{100 \text{ mM}}} \quad (3.64)$$

3.5.2 Einfache Lösungen

Für die spätere Verwendung und auch um einen groben Überblick über das analytische Handwerkszeug zu erlangen werden wir im Folgenden eine Standardlösung der Poisson-Boltzmann Gleichung angeben.

Ebene Platte

Wir betrachten eine in den Halbraum $x < 0$ unendlich ausgedehnte ebene Platte mit Oberflächenpotential ζ . Im Halbraum $x \geq 0$ befindet sich eine verdünnte, symmetrisch valente (Z:Z) Elektrolytlösung mit Permittivität ϵ_s dessen Konzentration weit entfernt von der Grenzfläche der Bulkkonzentration c_0 entspricht. In diesem Fall kann eine analytische Lösung durch Integration der nichtlinearen Poisson-Boltzmann Gleichung (3.55) mit den Randbedingungen $\psi(x=0) = \zeta$, $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$ und $-\partial_x \psi(x \rightarrow \infty) = 0$ gefunden werden. Sie wird als Gouy-Chapman Lösung (s. [63]) bezeichnet und lautet

$$\psi(x) = 4k_B T / Ze \operatorname{artanh} [\tanh (Ze\zeta / 4k_B T) \exp (-\kappa x)] . \quad (3.65)$$

Aus der Ladungsneutralität des Gesamtsystems und der Tatsache, dass das elektrische Feld für $x < 0$ verschwindet, folgt, dass das Integral der in (3.54) definierten Ladungsdichte ρ_e über den Halbraum $x \geq 0$, das negative der mit dem Oberflächenpotential ζ assoziierten (effektiven) Oberflächenladungsdichte ergeben muss:

$$\sigma_\zeta = - \int_0^\infty \rho_e(x) dx = \epsilon_s \int_0^\infty \partial_x^2 \psi(x) dx = -\epsilon_s \partial_x \psi(0) . \quad (3.66)$$

Setzen wir die Ableitung von (3.65) nach x , an der Stelle $x = 0$, in das Resultat von (3.66) ein, erhalten wir

$$\sigma_\zeta = [8\epsilon_s k_B T c_0]^{1/2} \sinh (Ze\zeta / 2k_B T) . \quad (3.67)$$

Die effektive Oberflächenladungsdichte an der Grenzfläche steigt nichtlinear mit dem Oberflächenpotential ζ und der Bulkkonzentration der Ionen c_0 an. In einem realen System wird das Oberflächenpotential oft von der Ladungsdichte kontrolliert, so dass die Umkehrrelation $\zeta(\sigma)$ relevant wird

$$\zeta_\sigma = 2k_B T / Ze \operatorname{arsinh} \left(\sigma_\zeta [8\epsilon_s k_B T c_0]^{-1/2} \right) . \quad (3.68)$$

Das Oberflächenpotential nimmt für steigende Oberflächenladungsdichten zu und für steigende Konzentrationen ab. Im Spezialfall $Ze\zeta / k_B T \ll 1$ müssen wir Gl. (3.59) lösen und erhalten

$$\psi(x) = \zeta \exp (-\kappa x) . \quad (3.69)$$

Für die Relation zwischen Oberflächenladungsdichte und Oberflächenpotential können wir den Sinushyperbolicus in (3.67) linearisieren und erhalten

$$\sigma_{\zeta} = \epsilon_s \kappa \zeta , \quad (3.70)$$

Für hohe Konzentrationen und somit kleine Oberflächenpotentiale haben wir hiermit eine lineare Relation zwischen Oberflächenladungsdichte und Oberflächenpotential erhalten.

4 Modellsysteme

In diesem Kapitel werden die Modellsysteme vorgestellt, die zur theoretischen Untersuchung gesteuerter Translokation und Detektion von DNA-Molekülen verwendet werden.

Alle Modellsysteme sind definiert durch eine geometrische Anordnung von physikalischen Entitäten mit entsprechenden geometrischen Parametern, einen Satz von Gleichungen und Randbedingungen, sowie Materialparameter. Die volle Lösung der PNPS Gleichungen in drei- oder zweidimensionalen Porengeometrien ist nur numerisch möglich. Bei der dreidimensionalen Modellierung der DNA-Detektion und Translokation unterscheiden wir zwischen zwei grundlegend verschiedenen Modellen, die jedoch miteinander kombinierbar sind. Einerseits untersuchen wir Nanoporenmodelle in denen die PNPS Gleichungen für alle möglichen konformationellen Zustände und Positionen der DNA und die Wechselwirkung mit jedweder Form und Zusammensetzung von Membran und Pore berechnet werden können. Andererseits betrachten wir Nanoleiter, die in einem experimentellen System in der Nähe der Pore auf die Membran aufgebracht werden, um DNA zu detektieren.

Die zweidimensionalen Modelle lassen sich als Spezialfälle eines dreidimensionalen Modells ableiten. Man unterteilt diese dann in Modelle mit axialer Symmetrie und Modelle mit Translationsinvarianz. In den axialsymmetrischen Modellen hat die DNA nur einen Freiheitsgrad, das heißt sie kann nur parallel zur Porenachse und entlang selbiger positioniert werden. Axialsymmetrische Modelle eignen sich insbesondere für die, im Vergleich zur dreidimensionalen Modellierung, effizientere Berechnung von Ionenströmen/Stromblockaden und Kräften im Nicht-Gleichgewicht, die eine über der Membran angelegte Potentialdifferenz auf die DNA entstehen lässt. Im Gegensatz dazu sind Modelle mit Translationsinvarianz im Wesentlichen dadurch charakterisiert, dass damit Systeme mit hohem Aspektverhältnis (Porenlänge zu Porenradius) beschrieben werden können. Geometrisch gesehen handelt es sich bei einem solchen Modell um ein exzentrisches Zylinderproblem, für welches bisher keine analytischen Lösungen der (linearisierten) Poisson-Boltzmann Gleichung gefunden wurde. Für lange zylindrische Poren, können damit auch Nichtgleichgewichtseigenschaften unter-

sucht werden, da Eintritts- und Endeffekte aufgrund der Reservoirs und der endlichen Porenlänge mit zunehmender Porenlänge vergleichsweise klein werden. Insbesondere eignet sich ein solches Modell für die Berechnung der Wechselwirkung der DNA mit der Porenwand. Die Kombination aus longitudinaler und axialer Symmetrie, d.h. ein unendlich langes, zylinderförmiges Teilchen ist in der Mitte und parallel zur Wand einer unendlich langen Pore positioniert, ergibt effektiv ein eindimensionales Modell, in dem die Variablen nur vom radialen Abstand zur Symmetrieachse abhängen. In diesem Fall sind analytische Lösungen der Debye-Hückel-Gleichung (3.59) möglich. Diese wurden zum Beispiel in Referenz [65] benutzt, um die Geschwindigkeit der DNA in einer Pore zu berechnen. Ein weiteres eindimensionales Modell ermöglicht es uns die Energie der Wechselwirkung eines DNA-Strangs mit der Nanoporenwand zu berechnen. Auch hier sind analytische Lösungen im Rahmen einer Debye-Hückel-Näherung möglich. DNA und Porenwand werden als ebene, parallele Platten modelliert, die durch eine wässrige Salzlösung getrennt sind. Die Wechselwirkungsenergie von DNA und Porenwand wird dann mithilfe des eindimensionalen Systems effektiv pro Fläche berechnet. Krümmungseffekte lassen sich im Rahmen einer (modifizierten) Derjaguin Approximation berechnen, bei der die Krümmung, durch Zerlegung der Geometrie in stückweise parallele Elemente, als Überlagerung der korrespondierenden eindimensionalen Probleme abgebildet wird [64,66].

Die Modelle werden in der Regel numerisch mittels der *Finite-Elemente-Methode* gelöst. Einen Überblick zur Methode geben wir in Abschnitt 4.5.

4.1 DNA

Unser DNA-Modell findet sich zwar in verschiedenen Formen, aber dennoch vergleichbar in allen Modellen wieder. Die grundlegende Annahme ist, dass die DNA sich in wässriger Salzlösung wie eine Kette von steifen, sich durch überlappende ionische Abschirmschichten gegenseitig abstoßenden, zylinderförmigen Segmenten, verhält. Die Längenskala auf welcher in Salzlösung gelöste DNA, durch zylinderförmige Segmente beschrieben werden kann, wird durch die doppelte Persistenzlänge beschrieben und hängt von der Stärke, der für die Stabilität der DNA verantwortlichen intermolekularen Bindungen und der Salzkonzentration ab [67]. Je höher die Salzkonzentration, desto stärker und lokalisierter wird die Ladung der Monomere abgeschirmt, so dass die DNA sich leichter verbiegen kann. Die Persistenzlänge nimmt also mit steigender Salzkonzentration ab [67]. Die Persistenzlänge von DNA beträgt unter moderaten Salzbedingungen etwa 50 nm [68,69]. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien

werden steife Zylinder mit maximal doppelter Persistenz-Länge (Kuhn-Länge) [69], also 100 nm, angesetzt. Da die für die laterale Wechselwirkung relevante Länge der DNA die Porenlänge ist und diese einige zehn Nanometer nicht überschreiten soll, spricht einer Modellierung der DNA als zylinderförmiges Objekt nichts entgegen. Die zylinderförmige DNA erhält in axialsymmetrischer und dreidimensionaler Formulierung sphärische Endkappen, um ein regularisiertes Verhalten der Feldgrößen zu gewährleisten. Das Innere der DNA wird durch ein homogenes Dielektrikum mit einer Permittivität von $\epsilon_m = 2 \epsilon_0$ [70] modelliert. Die für Ionen und Wassermoleküle impermeable Oberfläche ist durch eine Ladungsdichte $\sigma_p = -0.05 \text{ C/m}^2$ [71] charakterisiert und erhält eine no-slip Randbedingung für die hydrodynamische Strömung (Gl. (3.33)) und eine no-flux Bedingung für den Ionenstrom (Gl. (3.47)). In zwei Dimensionen mit longitudinaler Symmetrie wird die DNA durch eine Kreisscheibe modelliert. In einer Dimension werden wir die geometrische Komponente der DNA durch ein einfaches Intervall modellieren, dessen Länge dem Durchmesser doppelsträngiger DNA entspricht. In eindimensionaler sowie zweidimensionaler Modellierung mit longitudinaler Symmetrie, sollte die zu modellierende Länge des Systems die Kuhn-Länge nicht überschreiten, um Abweichungen aufgrund entropischer Effekte zu vermeiden.

4.2 Dreidimensionales Modell

Die Berechnung der dreidimensionalen PNPS Gleichungen in einem System aus Membran, Pore und Teilchen ist numerisch sehr aufwändig, da hier nur wenig effektiv Symmetrien ausgenutzt werden können. Um die Beschreibung der Modelle in drei Dimensionen so übersichtlich wie möglich zu gestalten, wird im Folgenden ein spezielles Modell beschrieben. Außerdem beschreiben wir ein Nanoporenmodell, das ein Graphen-Nanoband auf einer Seite der Membran enthält. Jede Änderung des unten beschriebenen Systems wird an entsprechender Stelle explizit beschrieben.

4.2.1 Geometrie und Parameter

Die Geometrie des dreidimensionalen Gesamtsystems zusammen mit dem Porenausschnitt ist in Abbildung 4.1 zu sehen und entspricht dem Modell aus unserer Publikation [70]. Die folgende Beschreibung des Systems ist in Teilen analog zu [70].

Die schwarze Linie durch den Querschnitt des Systems ist nur zu Visualisierungszwecken eingefügt. Das System besteht aus einem zylindrischen Bad der Höhe $H_C = 250 \text{ nm}$ mit Radius $R_C = 50 \text{ nm}$, welches mit Elektrolytlösung (blau) der Bulkzentra-

tion c_0 gefüllt ist und durch eine Membran der Dicke $T_m = 50$ nm (gelb, grau) in zwei Reservoirs unterteilt ist. An den Enden der Reservoirs kann über Elektroden (grau) eine Potentialdifferenz V angelegt werden. Die Membran besteht aus einer Elektrode

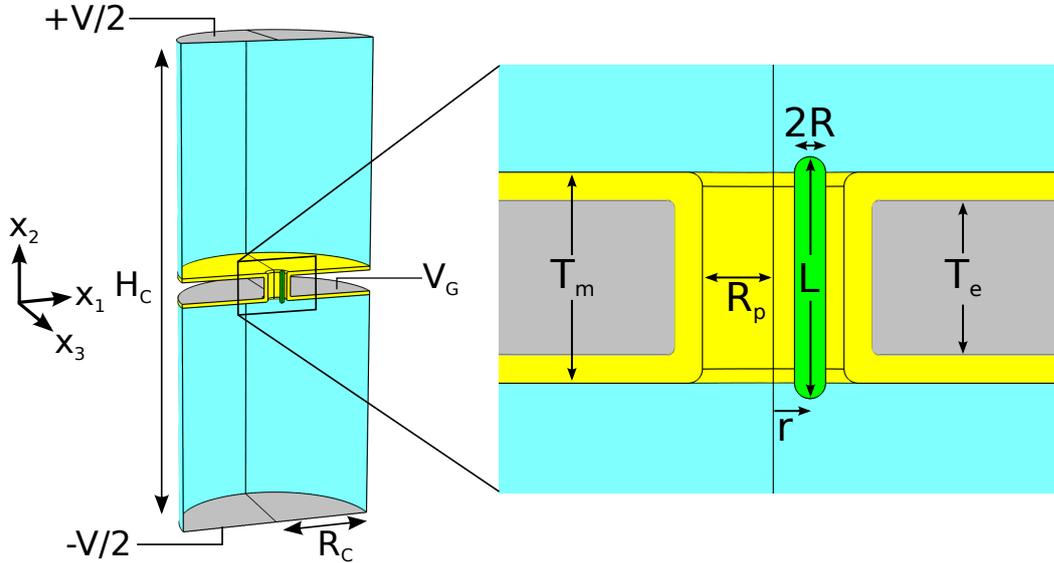


Abbildung 4.1: Links: Schematischer Querschnitt des dreidimensionalen Gesamtsystems. Ein zylindrischer Behälter mit Höhe H_C und Radius R_C ist mit Elektrolytlösung (blau) gefüllt und durch eine Membran in zwei Reservoirs unterteilt. Die Membran besteht aus einer beschichteten Gate-Elektrode und verbindet die zwei Reservoirs durch eine zylindrische Pore, deren Mittelpunkt mit dem Ursprung eines kartesischen Koordinatensystems mit den Achsen x_1, x_2, x_3 übereinstimmt. Ein zylindrisches Teilchen dessen lange Achse parallel zur Porenachse ausgerichtet ist befindet sich mit seinem geometrischen Mittelpunkt in der x_1 - x_3 Ebene. Externe Spannungen $V/2, -V/2$ können über Elektroden angelegt werden, die sich an den beiden Enden des Behälters befinden. Die Gate-Elektrode ist einem elektrischen Potential V_G ausgesetzt. Rechts: Vergrößerung der Porenregion, mit Porenradius R_p , Membrandicke T_m und Gate-Elektrode (grau) der Dicke T_e . Das Teilchen (grün) hat Radius R und Länge L und ist im Abstand r zur Porenachse positioniert. Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift angelehnt an/übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

(grau) der Dicke $T_e = 11$ nm, welche gleichmäßig mit einem dielektrischen Material der Dicke $C = 1/2(T_m - T_e) = 2$ nm beschichtet ist. Solche dünnen Beschichtungen können mittels *Atomic Layer Deposition* (ALD) hergestellt werden [72]. In Experimenten dienen eine Reihe von Halbmetall/Halbleiter- oder Metall-Oxide wie SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 und vornehmlich auch Al_3O_2 als Beschichtungsmaterialien [24, 54, 73]. Bei gegebenem pH-Wert der wässrigen Lösung tragen diese Materialien aufgrund der unterschiedlichen Dichte und Reaktivität der Oberflächengruppen, unterschiedlich hohe Oberflächenladungen. Äquivalent dazu ist der pH-Wert, bei dem die Ober-

flächenladung im Mittel Null ist von Material zu Material unterschiedlich. Dieser pH-Wert ist unter der Bezeichnung *point of zero charge* bekannt. Für pH-Werte zwischen 5 und 9 liegt die DNA stabil in der gewünschten doppelsträngigen helikalen Konformation vor [74], so dass dieser pH-Bereich für die Justierung der Oberflächenladung maßgebend ist. Die Permittivitäten sind im statischen Bereich Materialkonstanten und können sich je nach Material stark unterscheiden. Titanoxid hat beispielsweise eine Permittivität von $\epsilon(\text{TiO}_2) = 80 \cdot \epsilon_0$ [75], vergleichbar mit der von Wasser und zehnmal höher als die von Al_3O_2 . In einer Vielzahl von Nanoporen Experimenten [48, 54, 76, 77] wird Aluminiumoxid als Beschichtungsmaterial gewählt. Wenn nicht anders erwähnt, nehmen wir im Folgenden an, dass die Beschichtung der Metallmembran aus Al_3O_2 besteht. Aluminiumoxid hat im Kontakt mit einer pH-neutralen, wässrigen Lösung eine positive Oberflächenladungsdichte von $\sigma_m = 0.01 \text{ C/m}^2$ [54], sowie eine Permittivität von $\epsilon_m = 9 \epsilon_0$ [54].

In der Mitte der Membran befindet sich eine zylindrische Pore mit Radius $R_p = 5 \text{ nm}$. Der Porenrand ist mit einem Radius von 1 nm abgerundet, um in der Berechnung der PNPS Gleichungen numerische Artefakte zu vermeiden und herstellungsbedingten Verbreiterungen der Struktur an den Porenden gerecht zu werden. Andere Porenformen führen zu qualitativ ähnlichem Verhalten, was die Wechselwirkung von DNA und Porenwand angeht. Um die Untersuchungen so einfach wie möglich zu gestalten, beschränken wir unsere Untersuchungen auf zylindrischen Poren. Wir nehmen an, dass es nur zwei relevante, geladene Spezies ($i = 1, 2$) gibt, deren Diffusionskoeffizienten D_i die Werte $D_1 = D_2 = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ für verdünnte Lösungen von K^+ und Cl^- Ionen annehmen. Wir vernachlässigen den Effekt der Wärmeproduktion durch Dissipation und wählen $T = 293 \text{ K}$ als zeitlich und örtlich konstanten Wert.

Wir erwarten, dass entropische Kräfte auf die DNA-Kontur außerhalb der Pore, die lateralen Kräfte in der Pore nicht beeinflussen, deshalb reicht es aus für die Wechselwirkung der DNA mit der Porenwand ein relatives kurzes Teilchen (grün) mit Radius $R = 1.1 \text{ nm}$ zu betrachten, dessen Länge L bis auf die Endkappen mit der Membrandicke T_m übereinstimmt.

Aus der Lösung der Gleichungen können wir die Kraft auf die DNA berechnen. Die Wechselwirkung der DNA mit der Porenwand wird aus Symmetriegründen durch die Kraft in radialer Richtung, also parallel zur Verbindungslinie zwischen Porezentrum und Teilchenzentrum in 4.1 berechnet. Des Weiteren hängt die Stärke dieser Kraft nur von der Radialkoordinate r des Teilchens ab. Deshalb bezeichnen wir die Kraft im Folgenden mit $F_r(r)$. Die zugehörige potentielle Energie der DNA in radialer

Richtung können wir definieren als:

$$U(r) := - \int_0^r F_r(r') dr' . \quad (4.1)$$

Wie schon in den obigen Abschnitten erläutert, berechnen wir $F_r(r)$ für eine diskrete Anzahl fester radialer DNA-Position im stationären Zustand, und interpolieren zwischen den Datenpunkten für eine genaue Berechnung von (4.1). Wir verwenden für $F_r(r)$ die Summe aus elektrischer und hydrodynamischer Kraft gemäß Gl. (3.12) auf Seite 16 und Gl. (3.28) auf Seite 21.

4.2.2 Graphen-Nanoband-Nanopore

Ein immer mehr an Bedeutung gewinnendes Detektionsschema ist die lokal induzierte basenspezifische Leitfähigkeitsänderung von GNRs, die sich bei der Translokation einer DNA, durch eine in der Nähe des GNRs positionierten Pore ergibt. Auf theoretischer Ebene wurden in einigen Publikationen Basenspezifität vorhergesagt [38]. Die auf Dichtefunktionaltheorie basierenden Modelle, vernachlässigen aufgrund der erhöhten Komplexität einen großen Teil der realen Bedingungen, wie zum Beispiel Wasser, Salzionen und das Flüssigkeitsbad [38]. Experimentell ist mit GNR oder ähnlichen Systemen bis dato keine Basenauflösung gelungen, was einerseits am theoretischen Verständnis und der damit verbundenen schwierigen Interpretation der experimentell gemessenen Signale [27, 30] und andererseits an den sehr aufwendigen Herstellungsmethoden einer solchen Kombination liegen mag [28].

Ungeachtet der experimentellen Schwierigkeiten präsentieren wir in diesem Abschnitt ein GNR Modell, welches mit dem dreidimensionalen Modell gekoppelt, Aufschluss darüber geben soll, ob und unter welchen Bedingungen Leitfähigkeitsänderungen des Graphens auftreten, wenn eine geladene DNA durch eine unmittelbar benachbarte Pore transloziert. In diesem Modell vereinfachen wir die realen Bedingungen, indem wir das Graphen als n-dotierten Halbleiter in einer Drift-Diffusion-Approximation (Poisson-Nernst-Planck) modellieren. Die Fermi-Dirac-Verteilung der Ladungsträger wird dabei effektiv durch den Hochenergie-Limes, der Boltzmann-Verteilung, ersetzt. Da es sich hierbei um eine Erweiterung unseres dreidimensionalen Modells handelt, müssen wir bei der Berechnung nicht auf die zahlreichen Einflüsse, wie externe Spannung, wässrige Umgebung und Gate-Spannung verzichten. Da wir das Gesamtsystem klassisch und kontinuierlich beschreiben und lösen wollen, bleiben Quanteneffekte, Bandstruktur und Einflüsse der Randstrukturen des Graphens unberücksichtigt. Für die Lösung werden die Poisson-Nernst-Planck-Gleichungen im

Graphen mittels Randbedingungen an die restlichen PNPS Gleichungen des ursprünglichen Systems gekoppelt. Das geometrische Modell ist in Abbildung 4.2 zu sehen.

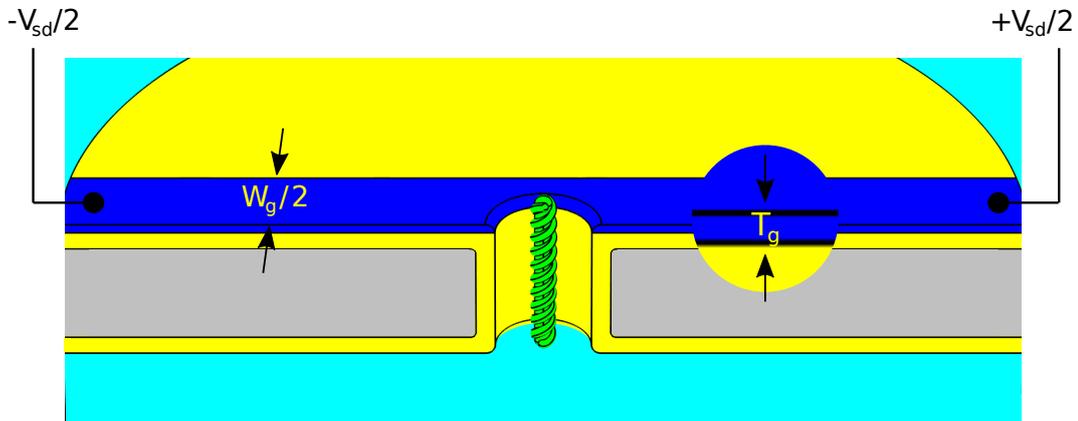


Abbildung 4.2: Graphen-Nanoband auf einer Membran mit Nanopore. Die Änderungen im Vergleich zu Abbildung 4.1 sind wie folgt: Ein Graphen-Band (blau) mit Dicke $T_g = 1$ nm und Breite $W_g = 18$ nm verläuft entlang der x_1 -Achse in Abb. 4.1 und ist unter der Verwendung eines Krümmungsradius von 1 nm an die Porenöffnung angepasst. Das Graphenband liegt flächig auf der Membranbeschichtung (gelb) aus Abb. 4.1. Die Dicke der Membranbeschichtung ist auf der übrigen Membranoberfläche um 1 nm erhöht, um eine ebene Fläche zu erzeugen. In der Pore ist ein DNA-Fragment platziert, welches im Mittel die Abmessungen aus Abb. 4.1 hat und um die helikale Struktur der Basenpaare mit einem Radius von 0.5 nm erweitert wurde. Die Ganghöhe beträgt 3.4 nm [78, 79]. Im Inneren der Helixstruktur befindet sich ein Zylinder. Der Radius des inneren Zylinders ist mit Radius 0.88 nm so gewählt, dass keine Lücken zwischen den Helizes und dem inneren Zylinder auftreten.

Die ursprüngliche Geometrie aus Abbildung 4.1 wird um ein quaderförmiges Graphenband (blau) mit einer Höhe von $T_g = 1$ nm¹ und Breite $W_g = 18$ nm erweitert, dessen Länge dem Systemdurchmesser von $2 \cdot R_C$ entspricht. Auf der graphenseitigen Membranoberfläche erhöhen wir die Dicke der dielektrischen Schicht (gelb) um einen Nanometer, um diese in einer Ebene mit dem Graphenband abzuschließen. Das Graphenband ist so platziert, dass die Pore mittig durch die mit W_g bemessene Seite des Graphens stößt. Dabei runden wir den Graphen-Porendurchtritt mit einem Radius von einem Nanometer ab. Um den Einfluss der geometrischen DNA-Struktur auf das Verhalten des Nanoband-Stroms einzuschließen, modellieren wir das ursprünglich zylindrische Teilchen aus Abb. 4.1 als rechtsgängige, Doppelhelix mit zylindrischem Inneren. Der äußere maximale Durchmesser ist durch die Summe aus Rückrat-Radius und Windungsdurchmesser gegeben. Der innere Durchmesser entspricht in etwa dem des inneren Zylinders. Die Werte sind dabei mit 2.7 nm und 1.7 nm so gewählt, dass

¹Graphen hat eigentlich eine Dicke von 0.6 nm, wir nehmen aber grob an, dass sich die effektive Gesamtdicke inklusive Oberflächenladungen und Bindungsstellen auf etwa 1 nm erhöht.

der mittlere Durchmesser dem der ursprünglichen DNA-Geometrie entspricht, also 2.2 nm [78]. Der Einfachheit halber beträgt die Phasenverschiebung der Helizes 180 Grad, so dass die Lücken zwischen den Helizes gleich groß sind. Die Steigung der helikalen Windungen ist dabei so gewählt, dass die resultierende Ganghöhe 3.4 nm beträgt [78, 79].

Das Graphenband modellieren wir als n-dotierten Halbleiter mit relativer Permittivität $\epsilon_g = 6.9$ [80]. Elektronen mit lokaler Dichte n und elektrischer Mobilität $\mu_n = 10^2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [28] bewegen sich relativ zu einer positiven Hintergrundladungsdichte von $n_0 = 10^{12}/\text{cm}^2$ [28]. Auf eine Schichtdicke von 0.6 nm Graphen umgerechnet entspricht die Ladungsdichte $n_0 = 28 \text{ mM}$. Dichte und Strom der mobilen negativen Ladungen sowie das elektrostatische Potential sollen den Poisson-Nernst-Planck Gleichungen (3.49a) - (3.49c) genügen.

Die äußeren Begrenzungen des Graphenbandes modellieren wir als Elektroden, mittels derer eine Spannungsdifferenz $\pm V_{sd}/2$ über den GNR angelegt wird. Wir nehmen an, dass der Kontaktwiderstand viel kleiner als der Graphenwiderstand ist und vernachlässigen somit Polarisations/Doping-Effekte im Graphen. An den Elektroden fordern wir deshalb $n = n_0$. Der Kontakt des Graphen-Nanobandes wird mit no-flux und no-slip Randbedingungen für den Ionenstrom und das Geschwindigkeitsfeld modelliert. Die Oberfläche, die an das Elektrolyt angrenzt, erhält der Einfachheit halber die gleiche Ladungsdichte wie das ursprüngliche Membranmaterial, nämlich 0.01 C/m^2 . Damit modellieren wir eine virtuelle Beschichtung des Graphen-Nanobandes mit Beschichtungsmaterial Al_2O_3 .

In dieser vereinfachten Modellierung des GNR vernachlässigen wir die Mobilität der positiven Ladungsträger. Die Mobilität und Dichte der negativen und positiven Ladungsträger im GNR hängt in der Realität von vielen Faktoren, wie zum Beispiel dem elektrischen Feld senkrecht zum GNR [81] oder Verunreinigungen durch Fremdatome [82] ab. Wir beschränken uns hiermit auf den Fall einer konstanten Mobilität der negativen Ladungsträger und einer verschwindenden Mobilität positiver Ladungsträger. Diese Annahmen können auch aus einer anderen Perspektive motiviert werden: Die positive Oberflächenladungsdichte der Al_2O_3 -Beschichtung im Kontakt zur Elektrolytlösung hat in unserem Modell die Funktion eines Gates für die Ladungsträger des GNRs und verschiebt die Lage des Dirac-Punktes. Der Dirac-Punkt entspricht einem Potential im Graphen, bei der die positiven und negativen Ladungsträger in gleicher Dichte vorliegen. Die Leitfähigkeit ist in diesem Punkt minimal. Durch das positive Gating durch die Oberflächenladungen auf der Graphenoberfläche, werden negative Ladungsträger, die in unserem Modell aus dem Bulk

hinzufließen, induziert. Äquivalent dazu wird der Dirac-Punkt in negative Richtung verschoben. Diese negativen Ladungsträger schirmen die positiven Oberflächenladungen ab. Insgesamt dominieren somit die negativen Ladungsträger und tragen überwiegend zum elektrischen Transport bei. Wir erwarten, dass der Effekt einer sich nähernden DNA, auf den Strom durch ein Graphen-Nanoband, sich dem Betrag nach, nicht grundsätzlich ändern wird, wenn positive Ladungsträger berücksichtigt werden. Die Gateelektrode in der Membran (FET) und die externe Spannung über der Membran (*Liquid Gate*) tragen zusätzlich zur Modifikation des Dirac-Punktes des GNRs bei. Um den Elektronenstrom durch das GNR zu berechnen, integrieren wir den mit den negativen Ladungsträgern n assoziierten normalen Stromdichtevektor $\mathbf{j}_n \cdot \mathbf{n}$ über einen beliebigen Querschnitt mit $x_1 = \text{const}$ im GNR.

4.3 1D-Modell

In einer Dimension approximieren wir die Wechselwirkung von DNA und Porenwand durch die, sich pro Flächeneinheit ergebende Wechselwirkung einer Pore unendlich großen Radiuses, mit einer Aneinanderreihung vieler DNA-Stränge. Porenwand und DNA-Stränge können damit näherungsweise als zwei unendlich ausgedehnte, sich parallel gegenüberliegende Platten dargestellt werden. In einer solchen Geometrie können wir die Poisson-Boltzmann-Gleichung in Debye-Hueckel Näherung (3.59) analytisch lösen und die Wechselwirkungsenergie pro Flächeneinheit berechnen. Für quantitative Vorhersagen des 1D-Modells müssten theoretisch mehrere Bedingungen erfüllt sein, um die geometrischen und mathematischen Approximationen zu rechtfertigen. Porenradius und Salzkonzentration müssen hinreichend groß sein, um Krümmungseffekte und Bulkverhalten der Ionen tief in der Pore zu berücksichtigen. Die im System auftretenden Potentialdifferenzen müssen hinreichend klein sein, um den Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel Näherung nicht zu verlassen. Die longitudinalen und transversalen Freiheitsgrade müssen entkoppeln, um eine korrekte Beschreibung durch das partielle Gleichgewicht zu gewährleisten. Nur der quantitative Vergleich der verschiedenen Modelle wird zeigen, unter welchen Bedingungen das 1D-Modell geeignet ist, die komplexe Wechselwirkung der gekrümmten Oberflächen zu berechnen.

Das hier präsentierte 1D-Modell ähnelt dem Modell aus unserer Veröffentlichung [70]. Der entscheidende Unterschied ist die Berücksichtigung einer endlichen, dielektrischen Beschichtung der Elektrode. Wir werden im Folgenden die Geometrie und die Parameter des Systems erläutern und die Debye-Hückel Gleichung (3.59)

analytisch lösen. Die Berechnung der potentiellen Energie als Funktion des Abstandes und der restlichen Parameter wird im mathematischen Sinne diskutiert. Die physikalische Interpretation erfolgt zusammen mit der Diskussion der Resultate in Kapitel 5.

4.3.1 Geometrie und Parameter

In Abbildung 4.3 ist das eindimensionale DNA-Porenmodell zu sehen. Die einzige nicht-triviale Koordinate des eindimensionalen Systems bezeichnen wir mit x . Eine Metallelektrode bei $x = 0$ mit Gatespannung V_G gegenüber $x \rightarrow \infty$ ist mit einer nichtleitenden Schicht (gelb) der Dicke C , Permittivität ϵ_m und Oberflächenladungsdichte σ_m , beschichtet. Die aneinandergereihten DNA-Stränge (grün) befinden sich im Abstand d zur Elektrodenbeschichtung und haben eine Dicke, die dem Durchmesser $2R$ der DNA aus 4.1 entspricht. Permittivität ϵ_p und Oberflächenladungsdichte σ_p (bei $x = d + C$ und $x = d + C + 2R$) entsprechen dem DNA-Modell in Abschnitt 4.1. Elektrolytlösung (blau) mit Permittivität ϵ_s und Bulkkonzentration c_0 bei $x \rightarrow \infty$ füllen den Raum zwischen DNA-Reihe und Porenwand und erstrecken sich jenseits davon nach $x \rightarrow \infty$. Die DNA-Reihe bezeichnen wir im weiteren Verlauf häufig als „Platte“ oder „Teilchen“.

4.3.2 Analytische Behandlung

Die analytische Berechnung der Wechselwirkungsenergie setzt die Lösung der zugrundeliegenden Differentialgleichungen im Halbraum $x > 0$ voraus. In den Dielektrika (I, III) sind keine Raumladungen vorhanden, sodass das elektrische Potential, Lösung der Laplacegleichung ist. Da keine analytische Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung (3.55) im Bereich II bekannt ist, wird in den Bereichen II und IV die Debye-Hückel Gleichung (3.59) gelöst. Die Kraft pro Fläche, die auf die Platte wirkt, berechnen wir aus der Summe der elektrischen Kraft (3.12) und der hydrodynamischen Kraft (3.28). Die potentielle Energie pro Platteneinheitsfläche im Abstand d ergibt sich aus dem Integral der Kraft über den Abstand:

$$U(d) = - \int_{\infty}^d f(y) dy \quad (4.2)$$

Jeder einzelne DNA-Strang in unserer approximativen, eindimensionalen Beschreibung hat einen Durchmesser von $2R$. Die relevante Länge in der Porenregion aus Abbildung 4.1 ist durch die Membrandicke T_m gegeben. Deshalb müssen wir die

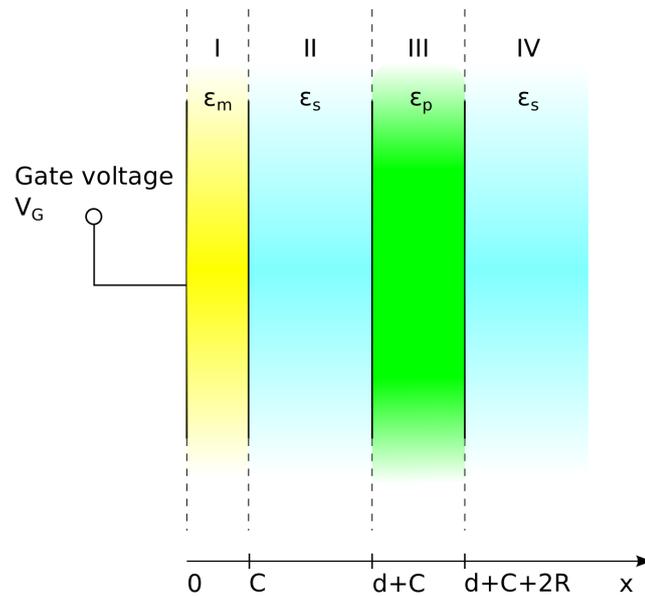


Abbildung 4.3: Geometrie für die analytische Berechnung der Wechselwirkung zwischen einer beschichteten Metallporenwand und einem DNA-Strang. Die Elektrode ($x = 0$) ist mit einer nichtleitenden Schicht (gelb) der Dicke C und Permittivität ϵ_m und Oberflächenladungsdichte σ_m beschichtet. Im Abstand d befindet sich eine nichtleitende Platte (grün) mit Permittivität ϵ_p , Dicke $2R$ und Oberflächenladungsdichte σ_p . In den Regionen III und IV befindet sich die Elektrolytlösung mit Permittivität ϵ_s und einer Bulkonzentration der Salzionen von c_0 .

pro Flächeneinheit wirkende Kraft und damit die potentielle Energie mit der effektiven DNA-Fläche $2RT_m$ multiplizieren um Kräfte und Energien zu erhalten, die vergleichbar mit den Ergebnissen des 3D-Modells sind. Die Distanz zwischen der Platte („DNA“) und der beschichteten Elektrode („Porenwand“) ist mit der radialen Position der DNA in Abbildung 4.1 über die Relation $d = R_p - (r + R)$ verknüpft. Damit gilt:

$$r = R_p - R - d . \quad (4.3)$$

Ausgehend von Abb. 4.3 lassen sich die Limites $C \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ einfach lösen. Der allgemeine Fall endlicher Werte von C und R folgt argumentativ aus den beiden Limites. Zur Erleichterung der Berechnung werden die Variablen, mittels charakteristischer Parameter, entdimensionalisiert. Im darauf folgenden Schritt lösen wir die Laplace-Gleichung zusammen mit der Debye-Hückel-Gleichung in den jeweiligen Bereichen I-IV (siehe 4.3) mit den dazugehörigen Randbedingungen. Aus der Lösung

wir danach die Kraft und die potentielle Energie berechnet.

$$C = 0$$

$$\partial_x^2 \psi_j(x) = \kappa^2 \psi_j(x) \quad \text{für } j=\text{II, IV und} \quad (4.4)$$

$$\partial_x^2 \psi_j(x) = 0 \quad \text{für } j=\text{III} . \quad (4.5)$$

Die allgemeinen Lösungen lauten

$$\psi_j(x) = A_j e^{-\kappa x} + B_j e^{\kappa x} \quad \text{für } j=\text{II, IV und} \quad (4.6)$$

$$\psi_j(x) = A_j + B_j x \quad \text{für } j=\text{III} , \quad (4.7)$$

mit sechs Koeffizienten A_j, B_j , die mit Hilfe der Grenzbedingung (3.13) und den Randbedingungen $\psi(x=0) = V_G$ und $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$ fixiert werden. Dazu führen wir folgende dimensionslose Variablen ein:

$$\hat{x} := \kappa x , \quad (4.8)$$

$$\hat{\psi}(\hat{x}) := \psi(x)/\psi_0 , \quad (4.9)$$

wobei ψ_0 noch frei wählbar ist. Mit Gl. (4.8) und (4.9) lassen sich die allgemeinen Lösungen von Gl. (4.4) und (4.5) umschreiben:

$$\hat{\psi}_j(\hat{x}) = \hat{A}_j e^{-\hat{x}} + \hat{B}_j e^{\hat{x}} \quad \text{für } j=\text{II, IV und} \quad (4.10)$$

$$\hat{\psi}_j(\hat{x}) = \hat{A}_j + \hat{B}_j \hat{x} \quad \text{für } j=\text{III} , \quad (4.11)$$

mit $\hat{A}_j := A_j/\psi_0$ und $\hat{B}_j := B_j/\psi_0$. Die entsprechenden eindimensionalen Randbedingungen lauten in dimensionsloser Form

$$\hat{\psi}_{\text{II}}(0) = V_G/\psi_0 , \quad (4.12)$$

$$\hat{\psi}_{\text{IV}}(\hat{x} \rightarrow \infty) = 0 , \quad (4.13)$$

$$\hat{\psi}_{\text{II}}(\hat{d}) = \hat{\psi}_{\text{III}}(\hat{d}) , \quad (4.14)$$

$$\hat{\psi}_{\text{III}}(\hat{d} + 2\hat{R}) = \hat{\psi}_{\text{IV}}(\hat{d} + 2\hat{R}) , \quad (4.15)$$

$$\hat{\epsilon}_s \hat{\psi}'_{\text{II}}(\hat{d}) - \hat{\epsilon}_p \hat{\psi}'_{\text{III}}(\hat{d}) = \sigma_p/\epsilon_0 \kappa \psi_0 , \quad (4.16)$$

$$\hat{\epsilon}_p \hat{\psi}'_{\text{III}}(\hat{d} + 2\hat{R}) - \hat{\epsilon}_s \hat{\psi}'_{\text{IV}}(\hat{d} + 2\hat{R}) = \sigma_p/\epsilon_0 \kappa \psi_0 , \quad (4.17)$$

wobei

$$\hat{d} := \kappa d, \quad \hat{R} := \kappa R, \quad \hat{\epsilon}_i = \epsilon_i / \epsilon_0 \quad \text{für } i \in \{s, p\}. \quad (4.18)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir ψ_0 so wählen, dass die rechten Seiten von Gl. (4.16) und (4.17) Eins ergeben:

$$\psi_0 := \sigma_p / \epsilon_0 \kappa. \quad (4.19)$$

Wie wir noch sehen werden, braucht man für die Berechnung der Kraft nur die Konstanten \hat{A}_{II} , \hat{B}_{II} und \hat{B}_{IV} zu kennen. Dafür setzen wir Gl. (4.10) und (4.11) in Gl. (4.12), (4.14) und (4.16) ein und lösen das resultierende Gleichungssystem nach \hat{A}_{II} :

$$\hat{A}_{\text{II}}(\hat{d}) = \frac{\frac{V_G}{\psi_0} e^{\hat{d}} - \frac{1}{\hat{\epsilon}_s}}{e^{\hat{d}} + \gamma^2 e^{-\hat{d}}}, \quad (4.20)$$

wobei γ wie folgt definiert ist

$$\gamma := \sqrt{\frac{1}{1 + \epsilon_p / \epsilon_s \kappa R}}. \quad (4.21)$$

Der Faktor γ beschreibt den Einfluss von Permittivität und Dicke des Teilchens auf die Lösung der Debye-Hückel Gleichung. Für $R \rightarrow \infty$ konvergiert γ gegen Eins. Gleichung (4.20) wird nun zusammen mit (4.10) in (4.12) verwendet, woraus

$$\hat{B}_{\text{II}}(\hat{d}) = \frac{\gamma^2 \frac{V_G}{\psi_0} e^{-\hat{d}} + \frac{1}{\hat{\epsilon}_s}}{e^{\hat{d}} + \gamma^2 e^{-\hat{d}}} \quad (4.22)$$

folgt. Aus Gl. (4.10) folgt zusammen mit Gl. (4.13)

$$\hat{B}_{\text{IV}} = 0. \quad (4.23)$$

Die dimensionsbehafteten Konstanten können mittels $A_{\text{II}} = \psi_0 \hat{A}_{\text{II}}$ und $B_{\text{II,IV}} = \psi_0 \hat{B}_{\text{II,IV}}$ berechnet werden:

$$A_{\text{II}}(d) = \frac{V_G e^{\kappa d} - \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa}}{e^{\kappa d} + \gamma^2 e^{-\kappa d}}, \quad (4.24)$$

$$B_{\text{II}}(d) = \frac{\gamma^2 V_G e^{-\kappa d} + \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa}}{e^{\kappa d} + \gamma^2 e^{-\kappa d}}. \quad (4.25)$$

Im Limes $R \rightarrow \infty$ gilt $\gamma \rightarrow 1$ und es folgt

$$A_{\text{II}}(d) = \frac{V_G e^{\kappa d} - \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa}}{e^{\kappa d} + e^{-\kappa d}} , \quad (4.26)$$

$$B_{\text{II}}(d) = \frac{V_G e^{-\kappa d} + \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa}}{e^{\kappa d} + e^{-\kappa d}} . \quad (4.27)$$

$C \neq 0$ und $R \rightarrow \infty$

Für eine endliche Beschichtung der Elektrode in Wechselwirkung mit einer unendlich dicken Platte ($R \rightarrow \infty$), sind die Gleichungen in den Gebieten I-III zu lösen. Die zu lösenden Gleichungen lauten nun

$$\hat{\psi}_j(\hat{x}) = \hat{A}_j e^{-\hat{x}} + \hat{B}_j e^{\hat{x}} \quad \text{für } j=\text{II} , \quad (4.28)$$

$$\hat{\psi}_j(\hat{x}) = \hat{A}_j + \hat{B}_j \hat{x} \quad \text{für } j=\text{I, III} . \quad (4.29)$$

Die Randbedingungen sind gegeben durch

$$\hat{\psi}_1(0) = V_G / \tilde{\psi}_0 , \quad (4.30)$$

$$\hat{\psi}_1(\hat{C}) = \hat{\psi}_{\text{II}}(\hat{C}) , \quad (4.31)$$

$$\hat{\epsilon}_m \hat{\psi}'_1(\hat{C}) - \hat{\epsilon}_s \hat{\psi}'_{\text{II}}(\hat{C}) = \sigma_m / \epsilon_0 \kappa \tilde{\psi}_0 , \quad (4.32)$$

$$\hat{\epsilon}_s \hat{\psi}'_{\text{II}}(\hat{C} + \hat{d}) = \sigma_p / \epsilon_0 \kappa \tilde{\psi}_0 , \quad (4.33)$$

$$\hat{\psi}'_{\text{III}}(\hat{x} \geq \hat{C} + \hat{d}) = 0 . \quad (4.34)$$

Wie für den Fall $C = 0$ müssen wir die Skala $\tilde{\psi}_0$ für das Potential fixieren. Hierzu setzen wir die rechte Seite von Gl. (4.32) gleich Eins. Daraus folgt

$$\tilde{\psi}_0 = \frac{\sigma_m}{\epsilon_0 \kappa} . \quad (4.35)$$

Ähnlich wie im Fall $C = 0$ setzt man die allgemeinen Lösungen (4.28)-(4.29) in die jeweiligen Gleichungen (4.30)-(4.34) ein und löst nach \hat{A}_{II} und \hat{B}_{II} auf. Wir erhalten

schließlich

$$\hat{A}_{\text{II}}(\hat{d}) = \frac{\sigma_p}{\sigma_m} \frac{\hat{\alpha} e^{\hat{d} + \hat{C}} - \frac{\beta}{\hat{\epsilon}_s} e^{\hat{C}}}{e^{\hat{d}} + \beta e^{-\hat{d}}}, \quad (4.36)$$

$$\hat{B}_{\text{II}}(\hat{d}) = \frac{\sigma_p}{\sigma_m} \frac{\hat{\alpha} e^{-(\hat{d} + \hat{C})} + \frac{1}{\hat{\epsilon}_s} e^{-\hat{C}}}{e^{\hat{d}} + \beta e^{-\hat{d}}}, \quad (4.37)$$

$$\hat{\alpha} := \frac{\frac{\sigma_m \hat{C}}{\hat{\epsilon}_m \sigma_p} + \frac{\epsilon_0 \kappa V_G}{\sigma_p}}{1 + \frac{\epsilon_s \hat{C}}{\epsilon_m}}, \quad (4.38)$$

$$\beta := \frac{1 - \frac{\epsilon_s \hat{C}}{\epsilon_m}}{1 + \frac{\epsilon_s \hat{C}}{\epsilon_m}}, \quad (4.39)$$

Die dimensionsbehafteten Größen erhält man durch Multiplikation mit Gl. (4.35):

$$A_{\text{II}}(d) = \frac{\alpha e^{\kappa(d+C)} - \beta \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa} e^{\kappa C}}{e^{\kappa d} + \beta e^{-\kappa d}}, \quad (4.40)$$

$$B_{\text{II}}(d) = \frac{\alpha e^{-\kappa(d+C)} + \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa} e^{-\kappa C}}{e^{\kappa d} + \beta e^{-\kappa d}}, \quad (4.41)$$

$$\alpha = \frac{\frac{\sigma_m C}{\epsilon_m} + V_G}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}}, \quad (4.42)$$

$$\beta = \frac{1 - \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}}. \quad (4.43)$$

Für $C = 0$ folgt $\beta = 1$ und $\alpha = V_G$ und man erhält für A_{II} und B_{II} die Ausdrücke aus Gleichungen (4.26) und (4.27) für den Limes $R \rightarrow \infty$ im ersten Fall.

C, R endlich

Der allgemeine Fall, in dem die Elektrode mit einer Beschichtung endlicher Dicke versehen ist und das Teilchen ebenfalls eine endliche Ausdehnung hat, lässt sich prinzipiell analytisch lösen. Hier ist der Aufwand aber vergleichsweise hoch, da wir nun sieben Gleichungen lösen müssen. Aus diesem Grund werden wir die Lösung argumentativ herleiten. Die zwei zuvor betrachteten Spezialfälle ($R \rightarrow \infty$ und $C \rightarrow 0$) sollen aus dem allgemeinen Fall in den entsprechenden Limites $C \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ folgen. Für die Limites spielen nur die Faktoren γ , β und α sowie die Exponentialfaktoren mit κC eine Rolle, da nur in diesen die geometrischen Parameter auftauchen. Wir müssen Gleichungen (4.40) und (4.41) für endliche Beschichtung und unendliches Teilchen nun so modifizieren, dass im Limes $C \rightarrow 0$ die Ergebnisse aus

dem ersten Fall (4.24)-(4.25) (R endlich und $C = 0$) folgen. Für die Nenner von Gl. (4.40) und (4.41) gibt es nur eine mögliche Wahl für die Modifikation. Der Faktor γ^2 muss im Limes $\beta \rightarrow 1$ vor der Exponentialfunktion mit dem negativen Exponenten übrigbleiben. Für die Zähler von Gl. (4.40)-(4.41) gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten der Modifikation mit γ um im Limes $C \rightarrow 0$ die Gleichungen (4.24)-(4.25) zu erhalten. Der spätere Vergleich mit numerischen Ergebnissen legt nahe, dass nur eine dieser Möglichkeiten zu den richtigen Ergebnissen führt: Wir müssen den ersten Term im Zähler von Gl. (4.41) mit γ^2 multiplizieren, hierdurch werden die Grundgleichungen eindeutig gelöst. Dies führt zu folgendem Ergebnis:

$$A_{\text{II}}(d) = \frac{\alpha e^{\kappa(d+C)} - \beta \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa} e^{\kappa C}}{e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d}} , \quad (4.44)$$

$$B_{\text{II}}(d) = \frac{\gamma^2 \alpha e^{-\kappa(d+C)} + \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa} e^{-\kappa C}}{e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d}} , \quad (4.45)$$

$$\alpha = \frac{\frac{\sigma_m C}{\epsilon_m} + V_G}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}} , \quad (4.46)$$

$$\beta = \frac{1 - \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}} . \quad (4.47)$$

Die Bedeutung von α ist anschaulich dadurch zu verstehen, dass wir die Konstanten aus Gl. (4.44)-(4.45) in die Gleichung für den Potentialverlauf zwischen Platte und Wand, d.h. beispielsweise in Gleichung (4.28) einsetzen und an der Stelle $x = C$ auswerten:

$$\psi_{\text{II}}(C) = \frac{\alpha (e^{\kappa d} + \gamma^2 e^{-\kappa d}) + \sigma_p / \epsilon_s \kappa (1 - \beta)}{e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d}} \quad (4.48)$$

Für große Abstände, also $d \rightarrow \infty$, erhalten wir

$$\zeta \equiv \psi_{\text{II}}(C)|_{d \rightarrow \infty} = \alpha . \quad (4.49)$$

α ist also das Oberflächenpotential der Beschichtung für große Abstände der Platte. Der Parameters β kann Werte zwischen -1 und 1 annehmen. Um die Bedeutung von β zu verstehen, drücken wir β durch Kapazitäten aus. Dazu leiten wir das Oberflächenpotential aus Gl. (4.49) nach V_G ab:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial V_G} = \frac{\partial \alpha}{\partial V_G} = \frac{1}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}} . \quad (4.50)$$

Für eine nicht-wechselwirkende ionische Abschirmschicht der Oberflächenladungsdichte an der Stelle $x = C$ (d.h für große d), ist die Fähigkeit dieser Abschirmschicht, bei gegebenem Potential, Ladungen zu speichern, durch die Kapazität gegeben. Die Gesamtkapazität pro Flächeneinheit setzt sich dabei, wie in einer Reihenschaltung, aus dem Spannungsabfall über die nicht-leitende Beschichtung und über die Abschirmschicht zusammen. Der gesamte Spannungsabfall ist durch $|V_G|$ bestimmt. Sei K die Gesamtkapazität, K_D die Kapazität der Abschirmschicht und K_P die Kapazität der Beschichtung. Somit gilt:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_D} + \frac{1}{K_P} \Rightarrow K = \frac{K_D K_P}{K_D + K_P}. \quad (4.51)$$

Die Gesamtkapazität wird somit von der kleineren der beiden Kapazitäten dominiert. Die Kapazität bezüglich der Beschichtung ist die eines Plattenkondensators, pro Flächeneinheit liefert sie den Beitrag $K_P = \epsilon_m/C$. Für die Doppelschichtkapazität könnte man vermuten, dass für große Abstände der Platte die bekannte Relation $K_D = \epsilon_s \kappa$ für eine einfache geladene Oberfläche [63] gilt. Um dies auch zu zeigen, können wir ausnutzen, dass in der linearisierten Poisson-Boltzmann Theorie, die Zusammenhänge zwischen Ladung und Potentialen linear sind. Sei $D|_C = -\epsilon_s \psi'_{II}(C)$ die dielektrische Verschiebung an der flüssigkeitszugewandten Seite der Beschichtungsoberfläche. Damit gilt:

$$K = \frac{\partial D|_C}{\partial V_G} = \frac{\partial D|_C}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial V_G} = \frac{K_D K_P}{K_D + K_P}. \quad (4.52)$$

Im ersten Schritt haben wir ausgenutzt, dass die Gesamtkapazität K gleich der Änderung der Ladung D mit dem totalen Spannungsabfall ist. Da die Änderung der Ladung $D|_C$ mit dem Oberflächenpotential ζ die Kapazität der abschirmenden Ionen ergibt, folgt: $\frac{\partial D|_C}{\partial \zeta} = K_D$ und mit Gl. (4.50):

$$\frac{K_D}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}} = \frac{K_D K_P}{K_D + K_P}. \quad (4.53)$$

Auflösen ergibt in der Tat $K_D = \epsilon_0 \epsilon_s \kappa$. Stellen wir β aus Gl. (4.47) etwas um, erhalten wir den alternativen Ausdruck:

$$\beta = \frac{K_P - K_D}{K_P + K_D} = \frac{K}{K_D} - \frac{K}{K_P}. \quad (4.54)$$

Je nach Vorzeichen von β erwarten wir zwei unterschiedliche Klassen für die Wechselwirkungsenergie. Um die Konsistenz dieser Betrachtungsweise zu überprüfen, stellen wir uns das System für $d \rightarrow \infty$ nochmals als Reihenschaltung von Kapazitäten vor. Die Ladung beider „Kondensatoren“ ist gleich groß, aber das Potential, welches über die einzelnen Kapazitäten abfällt, unterscheidet sich. Im Dielektrikum fällt die Spannung $V_G - \zeta$ ab und in der Abschirmschicht fällt die Spannung ζ ab. Die Gesamtladungsdichte Q des dielektrischen Kondensators ist die Summe aus dem kapazitiven Teil und der Oberflächenladungsdichte σ_m :

$$Q_P = K_P(V_G - \zeta) + \sigma_m , \quad (4.55)$$

$$Q_D = K_D \zeta , \quad (4.56)$$

$$Q_D \stackrel{!}{=} Q_P =: Q . \quad (4.57)$$

Auflösen von Gl. (4.57) nach ζ , ergibt das schon bekannte Resultat aus Gl. (4.49). Interessant ist die Betrachtung der Änderung des Oberflächenpotentials mit der Gatespannung. Dazu benutzen wir die Relation (4.50) zusammen mit den Einzelkapazitäten:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial V_G} = \frac{1}{1 + \frac{K_D}{K_P}} , \quad (4.58)$$

$$K_D = \epsilon_s \kappa = \epsilon_s / \lambda_D , \quad (4.59)$$

$$K_P = \epsilon_m / C . \quad (4.60)$$

Für $K_D \gg K_P$ oder $\lambda_D \ll C\epsilon_s/\epsilon_m$ folgt $\beta \rightarrow -1$. Außerdem folgen $\frac{\partial \zeta}{\partial V_G} \rightarrow 0$ und $K = \frac{\partial Q}{\partial V_G} \rightarrow K_P$. Für $K_D \ll K_P$ oder $\lambda_D \gg C\epsilon_s/\epsilon_m$ folgt $\beta \rightarrow 1$. Außerdem folgen $\frac{\partial \zeta}{\partial V_G} \rightarrow 1$ und $K = \frac{\partial Q}{\partial V_G} \rightarrow K_D$. Im ersten Grenzfall bleibt das Potential an der Flüssigkeitsgrenzfläche bei Änderung der Gatespannung fest. Das elektrische Feld an der Flüssigkeitsgrenzfläche muss sich somit bei Variation der Gatespannung ändern. Die Gatespannung bestimmt also die Ladungsdichte der Flüssigkeit an der Grenzfläche. Im zweiten Grenzfall ändert sich das Oberflächenpotential an der Flüssigkeitsgrenzfläche im gleichen Verhältnis wie die Gatespannung. Somit müssen das elektrische Feld und die Ladungsdichte in der Flüssigkeit konstant sein. Für ein sich annäherndes Teilchen (also endliche Werte von κd in Gl. (4.48)) ändern sich die betrachteten Grenzfällen nicht, da die Hyperbelfunktionen im Limes gekürzt werden können. Daraus schließen wir, dass sich die abstandsabhängige Wechselwirkungsenergie in zwei Branchen, nämlich $\beta < 0$ und $\beta > 0$ mit jeweils unterschiedlichen

physikalischen Mechanismen zerlegen lässt. Für steigende Konzentrationen und $\beta < 0$ ähnelt die Wechselwirkung der, zweier geladener Dielektrika. Für $\beta > 0$ und abnehmende Konzentrationen ähnelt die Wechselwirkung der, zwischen einem geladenen Dielektrikum (DNA) und einem geladenen Metall (beschichtete Elektrode).

Diese zwei Branchen sind durch die kritische Konzentration $c_0(\beta = 0)$ getrennt. Man erhält sie durch $\beta = 0$ in Gl. (4.47) oder (4.54) und mit Gl. (3.64) auf Seite 29:

$$c_0(\beta = 0) = 92.46 \text{ mM} \cdot \left(\frac{\epsilon_m}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{1 \text{ nm}}{C} \right)^2 . \quad (4.61)$$

Potentielle Energie

Für die Berechnung der potentiellen Energie der Platte müssen wir zunächst die Summe der maxwellschen und hydrodynamischen Reibungstensoren gemäß Gl. (3.12) und (3.28) über die Oberfläche der Platte integrieren um die Kraft auf die Platte zu erhalten. Da das Geschwindigkeitsfeld Null ist und das elektrische Feld nur Komponenten in x -Richtung aufweist, müssen nur die Komponenten τ_{11} und π_{11} in Gl. (3.9) und (3.27) berücksichtigt werden:

$$\tau_{11}(x) = \epsilon_s E_1(x)^2 / 2 , \quad (4.62)$$

$$\pi_{11}(x) = -p(x) . \quad (4.63)$$

Die Kraft F_1 in x -Richtung auf die Platte ist durch die Summe von elektrischer und hydrodynamischer Kraft gegeben:

$$F_1 = [h(d + C)n_1(d + C) + h(d + C + 2R)n_1(d + C + 2R)] \Delta S , \quad (4.64)$$

wobei ΔS das Einheits Oberflächenelement der Platte bezeichnet und

$$h(x) := \tau_{11} + \pi_{11} . \quad (4.65)$$

Teilt man durch ΔS und berücksichtigt, dass $n_1(d + C) = -1$ und $n_1(d + C + 2R) = 1$, erhält man als Kraft pro Fläche $f := F_1/\Delta S$ auf die Platte im Abstand d zur Wand

$$f(d) = f_{el}(d) + f_h(d) , \text{ mit} \quad (4.66)$$

$$f_{el}(d) := \frac{\epsilon_s}{2} \left[\psi_{IV}^{\prime 2}(d + C + 2R) - \psi_{II}^{\prime 2}(d + C) \right] , \quad (4.67)$$

$$f_h(d) := p(d + C) - p(d + C + 2R) . \quad (4.68)$$

In Gleichung (4.67) wurde $\psi'_j(x) = -E_1(x)$ für $j \in \{\text{II,IV}\}$ verwendet. Die Integration Gl. (4.2) ist für Gl. (3.57) in (4.68) nicht analytisch durchführbar, so dass der Druck mit Hilfe der Approximation (3.60) ausgedrückt werden muss, d.h. $p(x) = \kappa^2 \psi_j(x)^2 \epsilon_s / 2$. Einsetzen von $\psi_j(x) = \tilde{\psi}_0 \hat{\psi}_j(x)$ und $\psi'_j(x) = \tilde{\psi}_0 \kappa \hat{\psi}'_j(x)$ in (4.67) und in (4.68), unter Verwendung von Gl. (3.60) ergibt

$$f_{el}(d) = \frac{\epsilon_s}{2} \kappa^2 \psi_0^2 \left[\hat{\psi}_{\text{IV}}^2(\hat{d} + \hat{C} + 2\hat{R}) - \hat{\psi}_{\text{II}}^2(\hat{d} + \hat{C}) \right] , \quad (4.69)$$

$$f_h(d) = \frac{\epsilon_s}{2} \kappa^2 \psi_0^2 \left[\hat{\psi}_{\text{II}}^2(\hat{d} + \hat{C}) - \hat{\psi}_{\text{IV}}^2(\hat{d} + \hat{C} + 2\hat{R}) \right] . \quad (4.70)$$

Aus Gl. (4.23) und (4.10) können wir schließen, dass

$$\hat{\psi}'_{\text{IV}}(\hat{x}) = -\hat{\psi}_{\text{IV}}(\hat{x}) . \quad (4.71)$$

Damit können wir Gl. (4.66) folgendermaßen schreiben

$$f(d) = \frac{\epsilon_s}{2} \kappa^2 \psi_0^2 \left[\hat{\psi}_{\text{II}}^2(\hat{d} + \hat{C}) - \hat{\psi}_{\text{II}}^2(\hat{d} + \hat{C}) \right] . \quad (4.72)$$

Einsetzen des Lösungsansatzes Gl. (4.10) für $j = \text{II}$ zusammen mit den ermittelten Konstanten (4.44)-(4.45) ergibt

$$f(d) = a_0 A_{\text{II}}(d) B_{\text{II}}(d) , \quad (4.73)$$

$$a_0 := 2\epsilon_s \kappa^2 . \quad (4.74)$$

Unter Verwendung von Gl. (4.44)-(4.46) stellt man leicht fest, dass

$$A_{\text{II}}(d) B_{\text{II}}(d) = i_1(d) + i_2(d) , \quad (4.75)$$

$$i_1(d) := \frac{a_1}{(e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d})^2} , \quad (4.76)$$

$$a_1 := (\gamma \alpha)^2 - \beta (\sigma_p / \epsilon_s \kappa)^2 , \quad (4.77)$$

$$i_2(d) := a_2 \frac{e^{\kappa d} - \beta \gamma^2 e^{-\kappa d}}{(e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d})^2} , \quad (4.78)$$

$$a_2 := \alpha \sigma_p / \epsilon_s \kappa . \quad (4.79)$$

Die potentielle Energie der Platte bei $x = d + C$ ist durch Gl. (4.2) definiert. Mit Gl. (4.73), (4.75) und Übergang zu dimensionslosen Ortsabhängigkeiten (s. Gl. (4.18))

folgt

$$U(d) = a_0 \left[I_1(\hat{d}) + I_2(\hat{d}) \right] , \quad (4.80)$$

$$I_1(\hat{d}) := \kappa^{-1} \int_{\hat{d}}^{\infty} i_1(\hat{x}) \, d\hat{x} , \quad (4.81)$$

$$I_2(\hat{d}) := \kappa^{-1} \int_{\hat{d}}^{\infty} i_2(\hat{x}) \, d\hat{x} . \quad (4.82)$$

Das Integral (4.81) mit dem Integranden (4.76) kann durch Substitution gelöst werden

$$I_1(\hat{d}) = \frac{a_1}{2\kappa} \int_{e^{2\hat{d}} + \beta\gamma^2}^{\infty} \frac{du}{u^2} = \frac{a_1}{2\kappa (e^{2\hat{d}} + \beta\gamma^2)} , \quad (4.83)$$

$$u := e^{2\hat{x}} + \beta\gamma^2 . \quad (4.84)$$

Der Integrand (4.78) im Integral (4.82) kann als Ableitung dargestellt werden, sodass

$$\begin{aligned} I_2(\hat{d}) &= \frac{a_2}{\kappa} \int_{\hat{d}}^{\infty} -\frac{d}{d\hat{x}} \left(\frac{1}{e^{\hat{x}} + \beta\gamma^2 e^{-\hat{x}}} \right) d\hat{x} \\ &= \frac{a_2}{\kappa (e^{\hat{d}} + \beta\gamma^2 e^{-\hat{d}})} . \end{aligned} \quad (4.85)$$

Setzt man nun Gl. (4.83) und (4.85) in Gl. (4.80) ein, erhält man

$$U(d) = \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 - \beta \sigma_p^2}{e^{2\kappa d} + \beta \gamma^2} + \frac{2\sigma_e \sigma_p}{e^{\kappa d} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d}} \right) , \quad (4.86)$$

$$\sigma_e := \epsilon_s \kappa \alpha , \quad (4.87)$$

$$\alpha = \frac{\frac{\sigma_m C}{\epsilon_m} + V_G}{1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m}} . \quad (4.88)$$

Die quadratischen Terme im Zähler von Gl. (4.86) können als Spiegelladungsanteile der Wechselwirkung aufgefasst werden. Der Anteil von σ_e ist dabei stets positiv, also abstoßend. Je nach Vorzeichen von β , also je nachdem ob die Wechselwirkung „metallisch“ oder „dielektrisch“ ist (vgl. Diskussion nach Gl. (4.60)), verhält sich der Anteil von σ_p anziehend oder abstoßend. Im Falle einer unbeschichteten Metallmembran

($C = 0$) ist $\alpha = V_G$ und $\beta = 1$. Es folgt

$$U(d) = \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 - \sigma_p^2}{e^{2\kappa d} + \gamma^2} + \frac{\sigma_e \sigma_p}{\gamma \cosh(\kappa d - \ln \gamma)} \right), \quad (4.89)$$

$$\sigma_e = \epsilon_s \kappa V_G, \quad (4.90)$$

wobei im Nenner des zweiten Terms von Gl. (4.89) der Zusammenhang $e^{\kappa d} + \gamma^2 e^{-\kappa d} = 2\gamma \cosh(\kappa d - \ln \gamma)$ verwendet wurde. Für $R \rightarrow \infty$ folgt $\gamma \rightarrow 1$ und wir erhalten das Resultat aus Referenz [83] für die Wechselwirkung zweier unendlich ausgedehnter Platten, von denen eine ein konstantes Potential trägt und die andere eine konstante Oberflächenladung. Alternativ erhält man Gleichung (4.89) auch, wenn Gl. (4.73) mit Gl. (4.24)-(4.25) integriert wird. Das Ergebnis (4.86) lässt sich folgendermaßen zerlegen:

$$U(d) = \underbrace{B_{II}(d)e^{\kappa C}}_{\text{Potential der Platte an der Wand}} \sigma_e + \underbrace{A_{II}(d)e^{-\kappa(C+d)}}_{\text{Potential der Wand an der Platte}} \sigma_p \quad (4.91)$$

Dabei kann man sich das elektrostatische Potential $\psi_{II}(x) = A_{II} \exp(-\kappa x) + B_{II} \exp(\kappa x)$ in der Region II zwischen Platte und Elektrode als in zwei superponierte Anteile $A_{II} \exp(-\kappa x)$ und $B_{II} \exp(\kappa x)$ zerlegt denken. Den ersten Anteil assoziieren wir mit der beschichteten Elektrode, da dieser für $d \rightarrow \infty$ die Lösung der Debye-Hückel Gleichung im Halbraum $x \geq 0$ darstellt. Auf dieselbe Weise assoziieren wir den zweiten Anteil mit der geladenen Platte. Wertet man diese Anteile getrennt an der jeweils gegenüberliegenden Oberfläche aus und multipliziert mit der jeweiligen (effektiven) Oberflächenladungsdichte (d.h. E_{II} für $d \rightarrow \infty$), erhält man die Gesamtenergie pro Fläche als Summe der zwei Beiträge „Potential mal Ladung“, also das Ergebnis (4.91).

Extremstellen

Um die Extremstellen von Gl. (4.86) zu finden, müssen wir gemäß $f = -U'$ die Kraft aus Gl. (4.73) gleich Null setzen. Dies führt dazu, dass entweder $A_{II}(d := d_A) = 0$

oder $B_{\text{II}}(d := d_B) = 0$ erfüllt sein müssen. Nullsetzen der Gl. (4.44)-(4.45) führt zu

$$\epsilon_s \kappa A_{\text{II}}(d_A) = \frac{\sigma_e e^{\kappa(d_A+C)} - \beta \sigma_p e^{\kappa C}}{e^{\kappa d_A} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d_A}} = 0 \quad , \quad (4.92)$$

$$\epsilon_s \kappa B_{\text{II}}(d_B) = \frac{\gamma^2 \sigma_e e^{-\kappa(d_B+C)} + \sigma_p e^{-\kappa C}}{e^{\kappa d_B} + \beta \gamma^2 e^{-\kappa d_B}} = 0 \quad , \quad (4.93)$$

$$(4.92) \Rightarrow d_A = \kappa^{-1} \ln \left(\frac{\beta \sigma_p}{\sigma_e} \right) \quad , \quad (4.94)$$

$$(4.93) \Rightarrow d_B = \kappa^{-1} \ln \left(-\frac{\gamma^2 \sigma_e}{\sigma_p} \right) \quad . \quad (4.95)$$

Physikalisch sinnvoll sind nur Lösungen mit $\ln(x) \geq 0$, mit anderen Worten, es muss gelten $x \geq 1$. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \exists d_A \geq 0 \quad \text{falls} \quad \frac{\beta \sigma_p}{\sigma_e} \geq 1 : \\ \Rightarrow |\sigma_e| \leq |\beta \sigma_p| \quad \text{mit} \quad \text{sgn}(\sigma_e) = \text{sgn}(\beta \sigma_p) \quad , \end{aligned} \quad (4.96)$$

$$\begin{aligned} \exists d_B \geq 0 \quad \text{falls} \quad -\frac{\gamma^2 \sigma_e}{\sigma_p} \geq 1 : \\ \Rightarrow |\sigma_e| \geq |\sigma_p / \gamma^2| \quad \text{mit} \quad \text{sgn}(\sigma_e) = -\text{sgn}(\sigma_p / \gamma^2) \quad , \end{aligned} \quad (4.97)$$

Die Extremstelle d_A tritt gemäß Gl. (4.96) in einem nach unten und oben beschränkten Bereich von σ_e auf. Für d_B ist σ_e je nach Vorzeichen von σ_p in eine Richtung unbeschränkt.

Um die Extremstellen weiter zu charakterisieren, untersuchen wir die zweite Ableitung der potentiellen Energie, d.h. $U'' = -f'$. Dazu leiten wir das Negative von Gl. (4.73) ab und setzen die jeweiligen Extremstellen ein:

$$U''(d) = -f'(d) = -a_0 [A'_{\text{II}}(d)B_{\text{II}}(d) + A_{\text{II}}(d)B'_{\text{II}}(d)] \quad , \quad (4.98)$$

$$U''(d_A) = -a_0 A'_{\text{II}}(d_A)B_{\text{II}}(d_A) \quad , \quad (4.99)$$

$$U''(d_B) = -a_0 A_{\text{II}}(d_B)B'_{\text{II}}(d_B) \quad . \quad (4.100)$$

In Gl. (4.99)-(4.100) wurde berücksichtigt, dass $A_{\text{II}}(d_A) = 0$ und $B_{\text{II}}(d_B) = 0$. Zunächst führen wir für alle Terme in Gl. (4.99) und (4.100) eine Kurzschreibweise ein, indem wir Zähler und Nenner von Gl. (4.44) und (4.45) als $a(d)$, $z(d)$ bzw. $b(d)$,

$z(d)$ bezeichnen.

$$A_{\text{II}}(d) = a(d)/z(d), \quad B_{\text{II}}(d) = b(d)/z(d), \quad (4.101)$$

$$\Rightarrow A'_{\text{II}}(d)B_{\text{II}}(d) = \left(\frac{a'(d)}{z(d)} - \frac{a(d)z'(d)}{z(d)^2} \right) \frac{b(d)}{z(d)}, \quad (4.102)$$

$$\Rightarrow B'_{\text{II}}(d)A_{\text{II}}(d) = \left(\frac{b'(d)}{z(d)} - \frac{b(d)z'(d)}{z(d)^2} \right) \frac{a(d)}{z(d)}. \quad (4.103)$$

Die zweiten Terme in den Klammern in Gl. (4.102)-(4.103) sind für $d = d_A$, bzw. $d = d_B$ Null, sodass wir nur die Ableitungen der jeweiligen Zähler berechnen müssen:

$$a'(d) = \kappa\alpha e^{\kappa(d+C)}, \quad (4.104)$$

$$b'(d) = -\kappa\gamma^2\alpha e^{-\kappa(d+C)}. \quad (4.105)$$

Substituiert man die Extrempunkte gemäß Gl. (4.94)-(4.95) und beachtet $\sigma_e = \kappa\epsilon_s\alpha$ folgt

$$\begin{aligned} A'_{\text{II}}(d_A)B_{\text{II}}(d_A) &= \frac{\kappa\alpha e^{\kappa(d_A+C)} \left(\gamma^2\alpha e^{-\kappa(d_A+C)} + \frac{\sigma_p}{\epsilon_s\kappa} e^{-\kappa(C)} \right)}{z^2(d_A)} \\ &= \frac{\kappa}{(\epsilon_s\kappa)^2 z^2(d_A)} \left(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2 \right), \end{aligned} \quad (4.106)$$

$$\begin{aligned} B'_{\text{II}}(d_B)A_{\text{II}}(d_B) &= -\frac{\kappa\gamma^2\alpha e^{-\kappa(d_B+C)} \left(\alpha e^{\kappa(d_B+C)} - \beta\frac{\sigma_p}{\epsilon_s\kappa} e^{\kappa(C)} \right)}{z^2(d_B)} \\ &= -\frac{\kappa}{(\epsilon_s\kappa)^2 z^2(d_B)} \left(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2 \right). \end{aligned} \quad (4.107)$$

Kombiniert man nun Gl. (4.99), (4.100) mit Gl. (4.106), (4.107) und beachtet die folgendermaßen definierte Vorzeichenfunktion:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} +1 & \text{falls } x > 0 \\ 0 & \text{falls } x = 0 \\ -1 & \text{falls } x < 0, \end{cases} \quad (4.108)$$

erhält man für

$$\operatorname{sgn}(U''(d_A)) = -\operatorname{sgn}(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2) : \quad (4.109)$$

$$\Leftrightarrow \operatorname{sgn}(U''(d_A)) = \begin{cases} -1 & \text{falls } \beta > 0 \text{ (Maximum)} \\ 0 & \text{falls } \beta = -1 = -\gamma \wedge \sigma_e = -\sigma_p \\ +1 & \text{falls } \beta < 0 \text{ (Minimum)} \end{cases} \quad (4.110)$$

Der Fall $\operatorname{sgn}(U''(d_A)) = -1$ für $\beta > 0$ ist offensichtlich. Im Fall $\operatorname{sgn}(U''(d_A)) = +1$ mit $\beta < 0$ muss die Vorzeichenfunktion negativ sein. Um zu sehen, dass dies für alle σ_e aus Gl. (4.96) erfüllt ist, setzen wir den pessimistischen Grenzfall $|\sigma_e| = |\beta\sigma_p|$ in Gl. (4.109) ein:

$$\begin{aligned} \operatorname{sgn}(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2) &= \operatorname{sgn}(\gamma^2\beta^2\sigma_p^2 + \beta\sigma_p^2) = \operatorname{sgn}(\beta\sigma_p^2) \cdot \operatorname{sgn}(\gamma^2\beta + 1) \\ &= -\operatorname{sgn}(\gamma^2\beta + 1) = 1. \end{aligned} \quad (4.111)$$

Im letzten Schritt haben wir $-1 < \gamma^2\beta < 0$ benutzt. Für das Extremum bei d_B gilt:

$$\operatorname{sgn}(U''(d_B)) = \operatorname{sgn}(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2) : \quad (4.112)$$

$$\Leftrightarrow \operatorname{sgn}(U''(d_B)) = \begin{cases} +1 & \text{falls } \beta > 0 \text{ (Minimum)} \\ 0 & \text{falls } \beta = -1 = -\gamma \wedge \sigma_e = -\sigma_p \\ -1 & \text{falls } \beta < 0 \text{ \textcircled{!} (4.97) .} \end{cases} \quad (4.113)$$

Der Fall $\operatorname{sgn}(U''(d_B)) = +1$ ist trivial. Der Fall $\operatorname{sgn}(U''(d_B)) = -1$ wird durch Bedingung (4.97) ausgeschlossen. Das sieht man in dem man den optimistischen Fall aus Gl. (4.97), nämlich $|\sigma_e| = |\sigma_p/\gamma^2|$ betrachtet:

$$\operatorname{sgn}(\gamma^2\sigma_e^2 + \beta\sigma_p^2) = \operatorname{sgn}(\gamma^2\sigma_p^2\gamma^2 + \beta\sigma_p^2) = \operatorname{sgn}(1 + \beta) > 0 . \quad (4.114)$$

Zusammenfassend halten wir fest:

Im Fall $\beta > 0$ hat $U(d)$ für $|\sigma_e| \leq |\beta\sigma_p|$ und $\operatorname{sgn}(\sigma_e) = \operatorname{sgn}(\beta\sigma_p)$ ein Maximum bei $d = \kappa^{-1} \ln(\beta\sigma_p/\sigma_e)$ und für $|\sigma_e| \geq |\sigma_p/\gamma^2|$ mit $\operatorname{sgn}(\sigma_e) = -\operatorname{sgn}(\sigma_p/\gamma^2)$ ein Minimum bei $d = \kappa^{-1} \ln(-\gamma^2\sigma_e/\sigma_p)$. Im Fall $\beta < 0$ weist $U(d)$ für $|\sigma_e| \leq |\beta\sigma_p|$ und $\operatorname{sgn}(\sigma_e) = \operatorname{sgn}(\beta\sigma_p)$ ein Minimum bei $d = \kappa^{-1} \ln(\beta\sigma_p/\sigma_e)$ auf. Die Fälle $\operatorname{sgn}(U''(d_A)) = \operatorname{sgn}(U''(d_B)) = 0$ sind an singuläre Bedingungen geknüpft und somit kaum von Interesse.

Die wichtigsten Größen, die uns neben der Position der Extrema interessieren, sind die Tiefe/Höhe der Minima/Maxima (Bindungsenergie/Energiebarriere), die Krümmung von $U(d)$ an den Extremstellen, sowie die Differenz von Bindungsenergie/Energiebarriere und Kontaktwert $U(d=0)$. Bindungsenergie bzw. Energiebarriere sind durch die Tiefe/Höhe des Minimums/Maximums gegenüber dem Wert der potentiellen Energie für unendliche großen Plattenabstand gegeben. Vereinfacht gesprochen bestimmt die Bindungsenergie zusammen mit der Krümmung an der Extremstelle mit welcher Rate die Platte der Bindung mit Hilfe von thermischer Energie entkommen kann, bzw. wie stark die Platte im Minimum lokalisiert ist. Die Taylorentwicklungen an den Extremstellen d_A und d_B lauten:

$$U(d_A + \Delta d) = U(d_A) + \underbrace{U'(d_A)}_{=0} \Delta d + \frac{1}{2} U''(d_A) \Delta d^2 + \dots, \quad (4.115)$$

$$U(d_B + \Delta d) = U(d_B) + \underbrace{U'(d_B)}_{=0} \Delta d + \frac{1}{2} U''(d_B) \Delta d^2 + \dots \quad (4.116)$$

$U(d_{A,B})$ sind jeweils die Bindungsenergien bzw. die Energiebarriere. Die Faktoren $\frac{1}{2} U''(d_{A,B})$ bestimmen die Krümmung am Minimum/Maximum. Die Bindungsenergien sowie die Energiebarriere sind mit $U(d)$ aus Gl. (4.86) folgendermaßen definiert:

$$\Delta U_{\infty}^{A,B} := U(d_{A,B}) - U(d \rightarrow \infty), \quad (4.117)$$

$$\Delta U_0^{A,B} := U(d_{A,B}) - U(0). \quad (4.118)$$

In Gl. (4.86) ist leicht zu erkennen, dass $U(d \rightarrow \infty) = 0$ gilt, und somit $\Delta U_{\infty}^{A,B} = U(d_{A,B})$. Für den Kontaktwert $U(0)$ setzen wir in Gl. (4.86) $d = 0$ ein und erhalten:

$$U(d=0) = \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 + 2\sigma_e \sigma_p - \beta \sigma_p^2}{1 + \beta \gamma^2} \right). \quad (4.119)$$

Die zwei wichtigsten intraexperimentell kontrollierbaren Parameter sind die Salzkonzentration c_0 sowie die Gatespannung V_G . Es bietet sich daher an, alle relevanten Größen als Funktion dieser Parameter aufzufassen. Da die Abhängigkeit von c_0 durch den Zusammenhang $\kappa \propto \sqrt{c_0}$ (s. Gl. (3.62)) gegeben ist, fassen wir aus Gründen der Lesbarkeit alle relevanten Größen zunächst als Funktion von κ auf. Bevor wir zur Berechnung dieser Größen übergehen, berechnen wir die Definitionsbereiche von $d_{A,B}$ bezüglich Gatespannung und Salzkonzentration. Die Extremstellen gliedern sich gemäß des Vorzeichens der Funktion β (s. Gl. (4.43)), welche auf $\kappa \in (0, \infty)$ definiert ist und Werte zwischen -1 und 1 annimmt. Daraus ergibt sich für die maximalen

Definitionsbereiche von κ :

$$\kappa \in \begin{cases} (0, \epsilon_m/\epsilon_s C) & \text{falls } \beta > 0 \\ (\epsilon_m/\epsilon_s C, \infty) & \text{falls } \beta < 0 . \end{cases} \quad (4.120)$$

Die Definitionsbereiche bezüglich V_G ergeben sich aus den Bedingungen für d_A und d_B (s. (4.96)-(4.97)). Zusammen mit Gl. (4.87)-(4.88) erhalten wir für die Extremstelle d_A :

$$V_G \in (\min(\tilde{\sigma}_m, \tilde{\sigma}_m + \tilde{\sigma}_p), \max(\tilde{\sigma}_m, \tilde{\sigma}_m + \tilde{\sigma}_p)) , \quad (4.121)$$

$$\text{wobei } \tilde{\sigma}_m := -\sigma_m C/\epsilon_m , \quad (4.122)$$

$$\text{und } \tilde{\sigma}_p(\kappa) := \frac{\sigma_p}{\epsilon_s \kappa} \left(1 - \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m} \right) . \quad (4.123)$$

Durch Gl. (4.123) sind untere und obere Schranke von V_G , abhängig von κ . In den Limites $\kappa \searrow 0$ und $\kappa \nearrow \infty$ (s. Gl. (4.120)) folgt für den maximalen Definitionsbereich von V_G :

$$V_G \in \begin{cases} (\min(\tilde{\sigma}_m, \text{sgn}(\sigma_p) \cdot \infty), \max(\tilde{\sigma}_m, \text{sgn}(\sigma_p) \cdot \infty)) & \text{falls } \beta > 0 \\ (\min(\tilde{\sigma}_m - \sigma_p C/\epsilon_m, \tilde{\sigma}_m), \max(\tilde{\sigma}_m - \sigma_p C/\epsilon_m, \tilde{\sigma}_m)) & \text{falls } \beta < 0 . \end{cases} \quad (4.124)$$

Für das Minimum d_B mit $\beta > 0$ erhalten wir analog:

$$V_G \in \begin{cases} [-\hat{\sigma}_p + \tilde{\sigma}_m, \infty) & \text{falls } \sigma_p < 0 \\ (-\infty, -\hat{\sigma}_p + \tilde{\sigma}_m] & \text{falls } \sigma_p > 0 \end{cases} , \quad (4.125)$$

$$\text{wobei } \hat{\sigma}_p(\kappa) := \frac{\sigma_p}{\gamma^2 \epsilon_s \kappa} \left(1 + \frac{\epsilon_s \kappa C}{\epsilon_m} \right) . \quad (4.126)$$

Hier sind $\hat{\sigma}_p$ (s. Gl. (4.126)) und Gl. (4.120) maßgebend für die κ -Abhängigkeit der oberen/unteren Schranke von V_G . Im Limes $\kappa \searrow 0$ bzw. $\kappa \nearrow \epsilon_m/\epsilon_s C$ (s. Gl. (4.120)) folgt für den maximalen V_G -Bereich:

$$V_G \in \begin{cases} (\tilde{\sigma}_m - \hat{\sigma}_p(\epsilon_m/\epsilon_s C), \infty) & \text{falls } \sigma_p < 0 \\ (-\infty, \tilde{\sigma}_m - \hat{\sigma}_p(\epsilon_m/\epsilon_s C)) & \text{falls } \sigma_p > 0 \end{cases} , \quad (4.127)$$

$$\text{mit } \hat{\sigma}_p(\epsilon_m/\epsilon_s C) = \frac{2\sigma_p C}{\gamma^2 \epsilon_m} = \frac{2\sigma_p C}{\epsilon_m} \left(1 + \frac{\epsilon_p C}{\epsilon_m R} \right) . \quad (4.128)$$

In Gl. (4.128) wurde γ^2 gemäß Gl. (4.21) substituiert. Um sich eine Vorstellung zu

machen, stellen wir die Definitionsbereiche der Extrema, für vier Kombinationen aus $\beta \geq 0$ und $\sigma_p \geq 0$, dar. Die obere bzw. untere Schranke von V_G bei beliebigem aber festem κ ist dabei durch Gl. (4.123) bzw. Gl. (4.126) gegeben. Andersherum ist für beliebig, aber festes V_G aus Gl. (4.121) bzw. Gl. (4.125) die obere bzw. untere Intervallgrenze von κ als Umkehrfunktion von $V_G(\kappa) = \tilde{\sigma}_m + \tilde{\sigma}_p(\kappa)$ (s. Gl. (4.121)) und $V_G(\kappa) = \tilde{\sigma}_m - \tilde{\sigma}_p(\kappa)$ (s. Gl. (4.125)) gegeben. Die erste Gleichung lässt sich eindeutig nach κ auflösen, die zweite Gleichung ist quadratisch in κ , sodass zumindest lokal eindeutig aufgelöst werden kann. In Abbildung 4.4 sehen

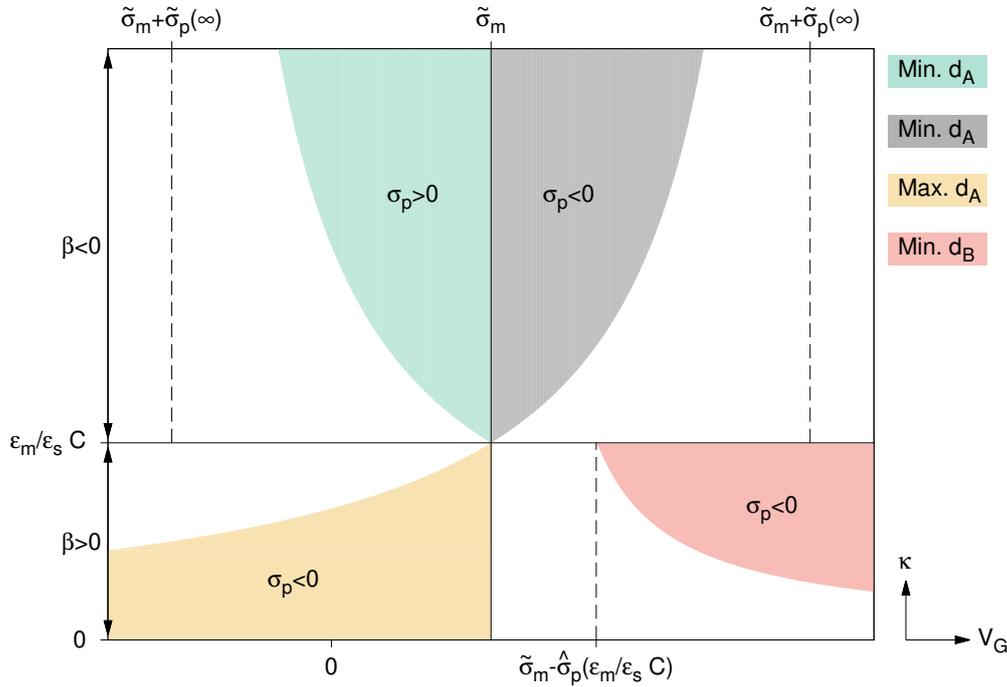


Abbildung 4.4: Definitionsmengen von $d_{A,B}$ (farbig) bezüglich κ und V_G mit impliziten Intervallgrenzen für vier verschiedene Fälle. Grün: Minimum bei d_A für $\beta < 0$ und $\sigma_p > 0$; Grau: Minimum bei d_A für $\beta < 0$ und $\sigma_p < 0$; Orange: Maximum bei d_A für $\beta > 0$ und $\sigma_p < 0$; Rot: Minimum bei d_B für $\beta > 0$ und $\sigma_p < 0$. Durch die horizontale Linie bei $\kappa = \epsilon_m/\epsilon_s C$ sind die Bereiche $\beta \geq 0$ voneinander getrennt.

wir die gemeinsamen, farblich gekennzeichneten Definitionsbereiche. Die horizontale Achse ist dabei V_G und die vertikale Achse κ zugeordnet. Die Domänengrenzen sind durch die invertierten Funktionen $\kappa(V_G)$ gegeben. Bei gegebenem Vorzeichen von β und σ_p weist $U(d)$ Extrema nur in den zugehörigen farblich gekennzeichneten Bereichen auf. Für einen festen Wert $\kappa > \epsilon_m/\epsilon_s C$ ist das Verhalten von $U(d)$ für steigende V_G monoton/nicht-monoton/monoton. Für ein festes $\kappa < \epsilon_m/\epsilon_s C$ hingegen

verhält sich $U(d)$ monoton/nicht-monoton/monoton/nicht-monoton. Die gestrichelten Linien definieren die Grenzen von V_G (s. Gl. (4.124), Gl. (4.127)). Die horizontale durchgezogene Linie trennt die Definitionsbereiche in Bezug auf das Vorzeichen von β . Für $\beta > 0$ ist nur der Fall $\sigma_p < 0$ dargestellt. Der Fall $\sigma_p > 0$ ist analog, nur mit bei $V_G = \tilde{\sigma}_m$ gespiegelten Definitionsbereichen.

Als Nächstes berechnen wir die Größen, welche die Extremstellen charakterisieren als Funktionen von V_G und κ . Diese Größen enthalten allesamt den mittels Gl. (4.87)-(4.88) definierten Ausdruck σ_e . Dieser lautet:

$$\sigma_e = \epsilon_s \kappa \frac{\sigma_m C / \epsilon_m + V_G}{1 + \epsilon_s \kappa C / \epsilon_m} = \epsilon_s \kappa \frac{V_G - \tilde{\sigma}_m}{1 + \epsilon_s \kappa C / \epsilon_m}. \quad (4.129)$$

Für die Extremstelle d_A selbst (Gl. (4.94)) gilt damit:

$$d_A(V_G, \kappa) = \frac{1}{\kappa} \ln \left(\frac{\tilde{\sigma}_p(\kappa)}{V_G - \tilde{\sigma}_m} \right). \quad (4.130)$$

Für $V_G \rightarrow \tilde{\sigma}_m$ divergiert der Logarithmus und somit der Abstand d_A . Für $V_G \rightarrow \tilde{\sigma}_m + \tilde{\sigma}_p$ oder $\kappa \rightarrow \infty$ geht d_A gegen Null. Nun setzen wir jeweils die Extremstellen d_A (Gl. (4.94)) und d_B (Gl. (4.95)) in Gl. (4.99)-(4.100) und Gl. (4.117)-(4.118) ein und vereinfachen. Für die Extremstelle d_A folgt:

$$\Delta U_\infty^A = \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 - \beta \sigma_p^2}{(\beta \sigma_p / \sigma_e)^2 + \beta \gamma^2} + \frac{2 \sigma_e \sigma_p}{\beta \sigma_p / \sigma_e + \beta \gamma^2 \sigma_e / \beta \sigma_p} \right) = \frac{\sigma_e^2}{\epsilon_s \kappa \beta}, \quad (4.131a)$$

$$\Delta U_0^A = \frac{\sigma_e^2}{\epsilon_s \kappa \beta} - \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 + 2 \sigma_e \sigma_p - \beta \sigma_p^2}{1 + \beta \gamma^2} \right) = \frac{1}{\epsilon_s \kappa \beta} \frac{(\sigma_e - \beta \sigma_p)^2}{1 + \beta \gamma^2}, \quad (4.131b)$$

$$\begin{aligned} U_A'' &= -\frac{2 \epsilon_s \kappa^3}{(\epsilon_s \kappa)^2} \frac{\gamma^2 \sigma_e^2 + \beta \sigma_p^2}{(\beta \sigma_p / \sigma_e + \beta \gamma^2 \sigma_e / \beta \sigma_p)^2} = -\frac{2 \kappa}{\epsilon_s} \frac{\sigma_e^2 \sigma_p^2}{\gamma^2 \sigma_e^2 + \beta \sigma_p^2} \\ &= -\frac{2 \kappa}{\epsilon_s} \frac{\sigma_p^2}{\gamma^2 + \beta \sigma_p^2 / \sigma_e^2}. \end{aligned} \quad (4.131c)$$

Für Gl. (4.131b) haben wir in Gl. (4.118), Gl. (4.119) für $U(0)$ benutzt. Durch Ausklammern von $\sigma_e^2 \sigma_p^2$ im zweiten Schritt von Gl. (4.131c), sowohl im Zähler als auch im Nenner, wird die Umformung deutlich. Um die Abhängigkeit von V_G und κ auszuschreiben, ersetzen wir σ_e gemäß Gl. (4.129). Für die Extremstelle d_A erhalten

wir nach Umformungen:

$$\Delta U_\infty^A(V_G, \kappa) = \frac{\epsilon_s \kappa}{1 - (\epsilon_s \kappa C / \epsilon_m)^2} (V_G - \tilde{\sigma}_m)^2, \quad (4.132a)$$

$$\Delta U_0^A(V_G, \kappa) = \tilde{f}(\kappa) (V_G - (\tilde{\sigma}_p(\kappa) + \tilde{\sigma}_m))^2, \quad (4.132b)$$

$$U_A''(V_G, \kappa) = -\frac{2(\epsilon_s \kappa)^3 (V_G - \tilde{\sigma}_m)^2 \sigma_p^2}{\frac{\epsilon_s^2 (\epsilon_s \kappa)^3 R}{\epsilon_s \kappa R + \epsilon_p} (V_G - \tilde{\sigma}_m)^2 + \left(1 - (\epsilon_s \kappa C / \epsilon_m)^2\right) (\epsilon_s \sigma_p)^2}, \quad (4.132c)$$

$$\text{wobei } \tilde{f}(\kappa) = \frac{a_1 \epsilon_s \kappa + a_2 (\epsilon_s \kappa)^2 + a_3 (\epsilon_s \kappa)^3}{(1 + b_1 \epsilon_s \kappa) (1 - b_2 (\epsilon_s \kappa)^2)}, \quad (4.132d)$$

$$\text{mit } a_1 = 1, a_2 = \left(\frac{C}{\epsilon_m} + \frac{R}{\epsilon_p}\right), a_3 = \frac{CR}{\epsilon_m \epsilon_p} \quad (4.132e)$$

$$\text{und } b_1 = \left(\frac{C}{\epsilon_m} + \frac{2R}{\epsilon_p}\right), b_2 = \frac{C^2}{\epsilon_m^2}. \quad (4.132f)$$

Bei konstantem κ sind ΔU_∞^A und ΔU_0^A bezüglich V_G , nach oben geöffnete, sich in einem Punkt schneidende Parabeln, mit Ursprüngen an den Grenzen des Definitionsbereichs von V_G . Die Steigung dieser Funktionen bezüglich V_G ist im relevanten Bereich also entgegengesetzt. Die Krümmung am Minimum U_A'' steigt im Betrag monoton für steigende Beträge von V_G . Dabei kann man zeigen, dass die Polstelle nicht im Definitionsbereich von V_G liegt.

Für d_B finden wir auf ähnliche Weise:

$$\Delta U_\infty^B = \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 - \beta \sigma_p^2}{\left(-\frac{\gamma^2 \sigma_e}{\sigma_p}\right)^2 + \beta \gamma^2} + \frac{2\sigma_e \sigma_p}{-\frac{\gamma^2 \sigma_e}{\sigma_p} - \beta \gamma^2 \frac{\sigma_p}{\gamma^2 \sigma_e}} \right) = -\frac{\sigma_p^2}{\epsilon_s \kappa \gamma^2}, \quad (4.133a)$$

$$\Delta U_0^B = \frac{-\sigma_p}{\epsilon_s \kappa \gamma^2} - \frac{1}{\epsilon_s \kappa} \left(\frac{\gamma^2 \sigma_e^2 + 2\sigma_e \sigma_p - \beta \sigma_p^2}{1 + \beta \gamma^2} \right) = \frac{-1}{\epsilon_s \kappa \gamma^2} \frac{(\gamma^2 \sigma_e + \sigma_p)^2}{1 + \beta \gamma^2}, \quad (4.133b)$$

$$U_B'' = \frac{2\epsilon_s \kappa^3}{(\epsilon_s \kappa)^2} \frac{\gamma^2 \sigma_e^2 + \beta \sigma_p^2}{\left(-\frac{\gamma^2 \sigma_e}{\sigma_p} + \beta \gamma^2 \frac{\sigma_p}{\gamma^2 \sigma_e}\right)^2} = \frac{2\kappa}{\epsilon_s} \frac{\sigma_e^2 \sigma_p^2}{\gamma^2 \sigma_e^2 + \beta \sigma_p^2} = \frac{2\kappa}{\epsilon_s} \frac{\sigma_p^2}{\gamma^2 + \frac{\beta \sigma_p^2}{\sigma_e^2}}. \quad (4.133c)$$

Eine wichtige Erkenntnis ist, dass ΔU_∞^B nicht von der Gatespannung abhängt. Der Abstand d_B in Abhängigkeit von (V_G, κ) folgt durch Einsetzen von (4.129) und (4.126) in (4.95):

$$d_B(V_G, \kappa) = \kappa^{-1} \ln \left(\frac{V_G - \tilde{\sigma}_m}{\hat{\sigma}_p(\kappa)} \right). \quad (4.134)$$

Abhängig vom Vorzeichen von σ_p (siehe Gl. (4.127)) wächst d_B für steigende Beträge von V_G und fällt für steigende Werte von κ .

4.4 Zweidimensionale Modelle

In zwei Dimensionen reduziert sich der numerische Aufwand zur Lösung der Gleichungen drastisch und kann je nach Komplexität schon auf Bürocomputern mit 16 GB Arbeitsspeicher durchgeführt werden.

Wir nutzen je nach Fragestellung einen von zwei Ansätzen, um Pore und DNA zu modellieren. Einer davon ist die Nutzung von Zylindersymmetrie, das Teilchen befindet sich dabei auf der x_2 -Achse des 3D-Modells. Pore, Teilchen und Bad sind somit rotationsinvariant um eine gemeinsame Längsachse lokalisiert. Diese Geometrie ermöglicht insbesondere die effiziente Berechnung von Systemen, in denen die Pore und das Teilchen eine Zylindersymmetrie aufweisen und die Translokation zumindest im zeitlichen Mittel entlang einer gemeinsamen Symmetrieachse stattfindet. Diese Situation liegt beispielsweise vor, wenn ein kurzes, negativ geladenes DNA-Fragment (<50 nm) durch eine enge, gleichnamig geladene, zylindersymmetrische Pore transloziert. Wegen ihrer Steifigkeit, liegt die DNA somit als näherungsweise zylindrisches, festes Stäbchen vor, welches während der Translokation, durch die abstoßende elektrostatische Wechselwirkung mit der Porenwand, auf die Symmetrieachse der Pore gedrückt wird.

Der zweite Ansatz beruht auf der Translationsinvarianz eines langen, zylindrischen Teilchens parallel zur Porenwand einer langen, zylindrischen Pore. Hier wird der Querschnitt der 3D-Pore mit DNA-Achse parallel zur Symmetrieachse der Pore modelliert. Diese Herangehensweise ist gut geeignet, um Poren und DNA zu approximieren die ein hinreichend hohes Aspektverhältnis (L/R) aufweisen, so dass Poreneintrittseffekte und Effekte der endlichen Pore vernachlässigt werden können. Da die Position des zweidimensionalen DNA-Querschnitts frei wählbar ist, können Wechselwirkungen zwischen Porenwand und DNA berechnet werden. Für Geometrien, die keine Translationsinvarianz aufweisen, wie zum Beispiel konische Poren oder DNA-Stränge die nicht als starres Stäbchen modelliert werden können, ist eine zumindest stückweise Lösung des Problems möglich. Für das so definierte exzentrische Zylinderproblem existieren weder analytische Lösungen der Poisson-Boltzmann Gleichung noch ih-

rer linearisierten Version. Liegen Translationsinvarianz und Zylindersymmetrie vor, liegt ein effektiv eindimensionales Problem vor. In diesem Fall existieren analytische Lösungen der linearisierten Poisson-Boltzmann Gleichung (3.61).

4.4.1 Geometrie

Axialsymmetrische Geometrie

In Systemen mit axialer Symmetrie, lässt sich das dreidimensionale Problem in ein effektiv zweidimensionales umformen. Die Koordinatentransformation $(x, y, z) \rightarrow (r, z, \phi)$ ermöglicht es die Symmetrien des Problems ohne weitere Approximationen abzubilden. Die Tupel (x, y, z) und (r, z, ϕ) beschreiben dabei kartesische bzw. zylindrische Koordinaten. Die axiale Symmetrie des Problems impliziert, dass die transformierten Gleichungen keine ϕ -Abhängigkeit aufweisen. Das Teilchen aus Abbildung 4.1 ist nun auf der x_2 -Achse positioniert und hat nur noch den Freiheitsgrad entlang der x_2 -Achse. Bis auf die Tatsache, dass die Ladungsdichten von Pore und Teilchen gleichnamig gewählt werden sollten, um die Zylindersymmetrie physikalisch zu rechtfertigen, ist die Beschreibung der restlichen Parameter äquivalent zu der des 3D Modells.

Querschnittmodell

Translationsinvarianz liegt näherungsweise vor, wenn die Pore in Abb. 4.1 sehr lang im Vergleich zu ihrem Radius ist und ein eventuell vorhandenes, langes Teilchen parallel zur Porenachse lokalisiert ist. Endeffekte sind somit vernachlässigbar und wir können das 3D-Modell auf den Querschnitt $x_2 = 0$ reduzieren. Wir betrachten also nur Variationen der Felder in der x_1 - x_3 Ebene. In Kombination mit der Lösung des vollen dreidimensionalen Problems können Effekte der endlichen Pore besser quantifiziert und verstanden werden.

Die Querschnittgeometrie ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Ein DNA-Molekül (grün) mit Radius R und Oberflächenladungsdichte σ_p befindet sich im Abstand r zur Porenachse und ist von einer KCl-Lösung (blau) mit Bulkkonzentration c_0 umgeben. Der zugängliche Bereich von DNA und KCl-Lösung ist durch eine dielektrische Schicht der Dicke C mit Oberflächenladungsdichte σ_m und Radius R_p begrenzt. Eine kreisförmige Elektrode (grau) mit Radius $R_p + C$ wird auf konstantem Potential V_G gehalten. Die Permittivitäten von Teilchen, KCl-Lösung und Beschichtung werden mit ϵ_p , ϵ_s , ϵ_m bezeichnet.

Wie beispielsweise in [84] skizziert, wird die radiale Gleichgewichtsverteilung durch

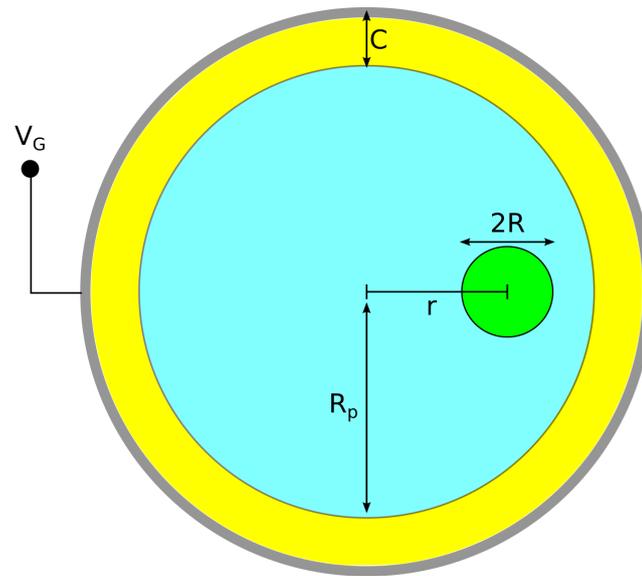


Abbildung 4.5: Querschnitt des zweidimensionalen Modells, bestehend aus einer unendlich langen Pore mit Radius R_p und einer unendlich langen zylindrischen DNA mit Radius R (grün). Die Symmetrieachse der DNA befindet sich in einem Abstand $r < R_p - R$ und parallel zur Porenachse. Wie auch in Abbildung 4.1 ist die Elektrolytlösung (blau) begrenzt durch eine Gate-Elektrode (grau) mit elektrischem Potential V_G und einer dielektrischen Beschichtung (gelb) der Dicke C und Oberflächenladungsdichte σ_m . Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift angelehnt an/übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

ein senkrecht dazu angelegtes E-Feld kaum gestört, selbst wenn die die Feldstärken vergleichbare Werte haben. Durch die Geometrie des Systems bedingt, variieren die Gleichgewichtsgrößen hauptsächlich in radialer Richtung. Externe Gradienten die senkrecht zu der Gleichgewichtsverteilung variieren, stören diese somit kaum.

Um die Gleichungen in einem solchen System zu lösen, nehmen wir an, dass eine von außen angelegte Potentialdifferenz homogen über den gesamten Querschnitt der Pore abfällt, also keine radiale Abhängigkeit hat. Das axiale elektrische Feld ist somit eine Konstante, die wir im Folgenden mit E_0 bezeichnen. Für kleine Konzentrationen und dielektrische Schichten mit hohen Permittivitäten, bzw. nichtisolierte Gate-Elektroden ($C = 0$) induzieren Polarisationsladungen an der Porenoberfläche elektrische Felder, die das äußere Feld abschwächen. Insbesondere ist die radiale Variation des axialen elektrischen Feldes in einer Metallpore ($C = 0$) nicht zu vernachlässigen, da das tangential E-Feld an der Porenoberfläche verschwinden muss. Die durch das äußere Feld erzwungene Polarisierung von beweglichen Ladungen an der fest/flüssig Grenze erzeugen eine Reihe von (u.U. nicht-linearen) Phänomenen die in der Literatur unter dem Begriff „induced charge electrokinetic phenomena“ zu

finden sind. Diese Phänomene können wir im Rahmen des Querschnittmodells nicht modellieren. Nur der Vergleich mit numerischen Rechnungen in drei Dimensionen kann den Gültigkeitsbereich dieser Approximation aufzeigen. Ähnliche Überlegungen gelten für von außen angelegte Druckgradienten, die sogenannte „streaming-currents“ durch induzierte Konzentrationsgradienten erzeugen.

Für die Gleichgewichtsverteilung der Ionen, lösen wir die Poisson-Boltzmann Gleichung (3.55) und im Inneren von DNA und dielektrischer Schicht, die Laplace-Gleichung mit zugehörigen Randbedingungen. Dabei nehmen wir an, dass die Summe aus fixen, mobilen und Polarisationsladungen im System Null ist. Die Poisson-Boltzmann Gleichung beruht auf der Annahme, dass die Konzentration beider Ionensorten weit entfernt von festen Ladungen ihren gemeinsamen Bulkwert annehmen. Bei Systemen $\kappa R_P \gg 1$ nehmen die Ionen ihre Bulkwerte nahe der Porenmitte an. Für $\kappa R_P \lesssim 1$ werden die Bulkwerte u.U. außerhalb der Pore angenommen und abschirmende Ladungsdichten „quellen“ über den Porenrand hinaus in das Bad. Der resultierende Effekt auf die radiale Gleichgewichtsverteilung der Ionen in der Pore ist für ausreichend lange Poren zu vernachlässigen, sodass wir in guter Näherung annehmen können, dass auch in diesem Fall die Poisson-Boltzmann-Gleichung gilt. Homogene Druck- und E-Felder beeinflussen diese Forderung nicht, da die Modifikation des radialen Drucks bzw. des radialen elektrischen Potentials rein additiv ist und damit für die radialen Gradienten keine Rolle spielt.

Die Gatespannung V_G bezieht sich auf den Wert des elektrischen Potentials im Bereich der Bulklösung im thermischen Gleichgewicht. Unter den obigen Bedingungen können wir das Bulkpotential oBdA gleich Null setzen.

Das elektrostatische Potential und damit die Ionenverteilung ist unter den obigen Annahmen eindeutig durch die Lösung des folgenden Randwertproblems auf dem in Abbildung 4.5 definierten Gebiet gegeben:

$$\Delta\tilde{\psi}(x_1, x_3) = \begin{cases} \kappa^2 \sinh(\tilde{\psi}(x_1, x_3)) & \text{für } (x_1, x_3) \text{ in der Flüssigkeit} \\ 0 & \text{für } (x_1, x_3) \text{ nicht in der Flüssigkeit} \end{cases}, \quad (4.135)$$

mit $\tilde{\psi} = e\psi/k_B T$ und folgenden Randbedingungen für ψ und $\nabla\psi$:

$$\psi = V_G \text{ für } x_1^2 + x_3^2 = (R_p + C)^2, \quad (4.136)$$

$$[\epsilon_s \nabla\psi_s - \epsilon_{p,m} \nabla\psi_{p,m}] \cdot \mathbf{n}_{s,[p,m]} = \sigma_{p,m}/\epsilon_0. \quad (4.137)$$

Der Ortsvektor (x_1, x_3) liegt in der Ebene unseres Modells und hat seinen Ursprung in der Mitte der Geometrie. Die Indizes s, p, m in Gl. (4.137) stehen für **s**olution, **p**article und **m**embrane.

Eine stationäre Strömung kann nur aufrechterhalten werden, wenn äußere Kräfte, wie Druckgradienten, Gravitation- oder Lorentzkraft auf das Fluid wirken. Für nanoskalige Systeme sind Gravitationskräfte sehr klein [63]. In Nanoporensystemen werden für den Transport von geladenen Teilchen und Strömen Druck- und/oder Potentialdifferenzen über der Membran angelegt. Druckgradienten erzeugen in zylindrischen Kanälen ein quadratisches Flussprofil. Geladene Oberflächen von Teilchen und Membran werden von den mobilen Ionen abgeschirmt und erzeugen Raumladungszonen in unmittelbarer Nähe zu diesen Oberflächen. Eine elektrische Potentialdifferenz über der Membran, die über die über einen Ionenumsatz an äußeren Elektroden aufrechterhalten wird (z.B. mittels Ag/AgCl Elektroden) und über der Porenregion abfällt, erzeugt ein elektrisches Feld E_0 , welches die geladene Flüssigkeit in Richtung der Lorentzkraft zieht. Es baut sich ein sogenannter elektroosmotischer Fluss auf, dessen Profil von der Gleichgewichtsverteilung der Ionen und von der Membranladungsdichte abhängt. In unserem System steht das elektrische Feld senkrecht zur (x_1, x_3) Ebene. Die einzige nicht verschwindende Komponente des Geschwindigkeitsfeldes ist somit die in Richtung des äußeren elektrischen Feldes, d.h. v_{x_2} . Diese hängt nur von der Variation der Ladungsdichte in der Ebene und somit vom Koordinatenvektor (x_1, x_3) ab. Es gilt $v_{x_1} = v_{x_3} = 0$. Ein solches Geschwindigkeitsfeld erfüllt automatisch die Kontinuitätsgleichung (3.49e) auf Seite 26. Die Stokes-Gleichung 3.49d lässt sich damit in einen Gleichgewichts- und einen Nichtgleichgewichtsanteil zerlegen. Für das Geschwindigkeitsfeld gilt:

$$\nu \Delta v_{x_2}(x_1, x_3) = \Delta p/T_m - \rho_{el}(x_1, x_3)E_0 . \quad (4.138)$$

Der Term $\Delta p/T_m$ entspricht einem hydrostatischen Druckgradienten, der mittels einer Druckdifferenz über der Membran der Dicke T_m (s. Abbildung 4.1) angelegt werden kann. Wir nehmen an, dass die DNA in der Nanopore fixiert ist. Die no-slip Randbedingungen an der Porenwand und der Teilchenoberfläche genügen somit der Relation $v_{x_2} = 0$. Analog zu den Gleichungen (3.56)-(3.58) aus Abschnitt 3.5, folgt aus der Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung sogleich die radiale Gleichgewichtsverteilung des osmotischen Drucks der Salzionen:

$$p(x_1, x_3) = 2N_A c_0 k_B T [\cosh(e\psi(x_1, x_3)/k_B T) - 1] . \quad (4.139)$$

Die Kraft auf die DNA pro Längeneinheit hat in diesem System vier Komponenten. Die elektrophoretische Kraft senkrecht zur Geometrie, die auf eine festgehaltene DNA wirkt, ist zusammengesetzt aus der um die DNA integrierten Lorentzkraft $\sigma_p E_0 \cdot 2\pi R$ und der viskosen Kraft, die mittels Gl. (3.27) in Gl. (3.28) ermittelt werden kann. Die radiale Kraft besteht aus der, um die DNA integrierten Druckkomponente (4.139) und der elektrostatischen Komponente, die aus dem Tensor (3.9) in (3.12) gewonnen werden kann. Für die elektrophoretische Kraft erhalten wir

$$f_{x_2} = 2\pi R \sigma_p E_0 + \oint ((\partial_{x_1} v_{x_2})n_1 + (\partial_{x_3} v_{x_2})n_3) R d\varphi, \quad (4.140)$$

$n_{1,3}$ bezeichnen dabei die Normalkomponenten entlang der DNA-Oberfläche, die in die Flüssigkeit zeigen. Für die Berechnung der radialen Kraft pro Einheitslänge können wir oBdA annehmen, dass die DNA nur entlang der x_1 -Komponente positioniert wird. Damit folgt:

$$f_{x_1} = - \oint p(x_1, x_3) n_1 R d\varphi + \epsilon_s \oint [(E_{x_1}^2/2 - E_{x_3}^2/2)n_1 + (E_{x_1} E_{x_3})n_3] R d\varphi. \quad (4.141)$$

Das Hauptaugenmerk der Berechnungen liegt gemeinsam mit der Kraft pro Längeneinheit in radialer Richtung aus Gl. (4.141), auf der damit verknüpften potentiellen Energie pro Längeneinheit. Ähnlich zu Gleichung (4.1) definieren wir diese folgendermaßen:

$$U(r) := - \int_0^r f(r') dr'. \quad (4.142)$$

Aus der Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung und der Stokes Gleichung folgen die Stromdichten (Gl. (3.49b)) der zwei Ionenspezies. Diese hängen nur von den Koordinaten der Ebene (x_1, x_3) ab und haben nur nicht-triviale x_2 -Komponenten senkrecht zur Ebene:

$$J_i^{x_2} = c_i v_{x_2} - c_i Z_i e D_i / (k_B T) E_0. \quad (4.143)$$

Das Integral der Summe beider Stromdichten über alle Flächenelemente der Flüssigkeit in der Ebene liefert den Gesamtstrom:

$$I = F \int \sum_{i=1}^2 J_i^{x_2} da \quad \text{für alle } da \in \text{Flüssigkeit}, \quad (4.144)$$

mit der Faraday-Konstante $F = 96\,485.332 \dots \times 10^{-23}$ C/mol.

Für den Fall $r = 0$ in Abb. 4.5 liegt Zylindersymmetrie vor und wir können die Gleichungen analytisch lösen. Da die Symmetrie des Systems durch Gatespannungen gebrochen werden soll, hilft uns die Lösung nicht, um axiale Kräfte auf die DNA zu berechnen. Wir verwenden die Lösung aber, um Bedingungen an die Gatespannung zu stellen, sodass das Durchbruchfeld des Dielektrikums nicht überschritten wird.

In der Flüssigkeit, welche wir im weiteren Verlauf mit dem Index I bezeichnen, lösen wir die linearisierte Poisson-Boltzmann Gleichung für das Potential $\psi_I(r)$, wobei r die Radialkoordinate und κ die inverse Debye-Länge ist. In Polarkoordinaten ausgedrückt lautet sie

$$\partial_r^2 \psi(r) + \frac{1}{r} \partial_r \psi(r) = \kappa \psi(r) . \quad (4.145)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$\psi_I(\kappa r) = A \cdot I_0(\kappa r) + B \cdot K_0(\kappa r) . \quad (4.146)$$

I_0 und K_0 sind modifizierte Besselfunktionen erster und zweiter Gattung und nullter Ordnung. A und B sind konstante Koeffizienten und werden über Randbedingungen fixiert. Für die Ableitungen der modifizierten Besselfunktionen gelten [85]:

$$\frac{d}{dx} I_0(x) = I_1(x) , \quad (4.147)$$

$$\frac{d}{dx} K_0(x) = -K_1(x) . \quad (4.148)$$

Im Dielektrikum, mit Index II , genügt das elektrische Potential $\psi_{II}(r)$ der Laplace-Gleichung. Die allgemeine Lösung hat die Form der Lösung für einen Zylinderkondensator mit äußerem Radius $R_p + C$:

$$\psi_{II}(r) = D \cdot \ln \frac{R_p + C}{r} + V_G . \quad (4.149)$$

es wurde hier die Randbedingung $\psi_{II}(r)|_{R_p+C} = V_G$ verwendet. Die restlichen Randbedingungen lauten:

$$\psi'_I(r)|_R = -\frac{\sigma_p}{\epsilon_0 \epsilon_s} , \quad (4.150)$$

$$\epsilon_s \psi'_I(r)|_{R_p} - \epsilon_m \psi'_{II}(r)|_{R_p} = \sigma_m / \epsilon_0 , \quad (4.151)$$

$$\psi_I(r)|_{R_p} = \psi_{II}(r)|_{R_p} . \quad (4.152)$$

Das Auswerten der Randbedingungen mittels der allgemeinen Lösungen Gl. (4.146) und (4.149) liefert die Koeffizienten A, B, D:

$$D = \frac{R_p \epsilon_s \kappa}{\epsilon_m} \left[\frac{\sigma_m - \sigma_p}{\epsilon_0 \epsilon_s \kappa} + B \sum_{r'=R, R_p} K_1(\kappa r') - A \sum_{r'=R, R_p} I_1(\kappa r') \right], \quad (4.153)$$

$$B = \frac{[f(\sigma_m - \sigma_p)/\epsilon_0 \epsilon_s \kappa + V_G] I_1(\kappa R) + A_N \sigma_p / \epsilon_0 \epsilon_s \kappa}{B_N I_1(\kappa R) + A_N K_1(\kappa R)}, \quad (4.154)$$

$$A = \frac{B K_1(\kappa R) - \sigma_p / \epsilon_0 \epsilon_s \kappa}{I_1(\kappa R)}, \quad (4.155)$$

mit

$$f = \frac{R_p \epsilon_s \kappa}{\epsilon_m} \ln \frac{R_p + C}{R_p}, \quad (4.156)$$

$$A_N = I_0(\kappa R_p) + f \sum_{r'=R, R_p} I_1(\kappa r'), \quad (4.157)$$

$$B_N = K_0(\kappa R_p) - f \sum_{r'=R, R_p} K_1(\kappa r'). \quad (4.158)$$

Für die Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung für ein System wie in Abb. 4.5 nur ohne Teilchen, bildet man zuerst den Limes $\sigma_p \rightarrow 0$ und danach den Limes $R \rightarrow 0$ in den Gleichungen (4.153). Man erhält unter Verwendung von Gl. (4.156):

$$D = \frac{\sigma_m / \epsilon_0 \epsilon_s \kappa \cdot I_0(\kappa R_p) / I_1(\kappa R_p) - V_G}{\epsilon_m / \epsilon_s \kappa R_p \cdot I_0(\kappa R_p) / I_1(\kappa R_p) + \ln((R_p + C) / R_p)}, \quad (4.159)$$

$$B = 0, \quad (4.160)$$

$$A = \frac{f \sigma_m / \epsilon_0 \epsilon_s \kappa + V_G}{I_0(\kappa R_p) + f I_1(\kappa R_p)}. \quad (4.161)$$

Die Lösungen für Beschichtungen mit $C \rightarrow 0$ mit und ohne Teilchen folgen in den entsprechenden Limites.

Um die Durchbruchfeldstärke des Dielektrikums nicht zu überschreiten, bedarf es Bedingungen an den Wertebereich der Gatespannung. Dazu berechnen wir die maximale Feldstärke im Dielektrikum. Wir benutzen Gleichung (4.149) zusammen mit dem Koeffizienten D für die leere Pore Gl. (4.159):

$$E_{II}(r) = -\psi'_{II}(r) = \frac{D}{r}. \quad (4.162)$$

Die maximale Feldstärke in der Beschichtung ergibt sich für $r = R_p$, also an der

Fläche mit dem kleineren Krümmungsradius:

$$E_{max} \equiv E_{II}(R_p) = \frac{D}{R_p} = \frac{\frac{\sigma_m}{\epsilon_0 \epsilon_s \kappa} \cdot \frac{I_0(\kappa R_p)}{I_1(\kappa R_p)} - V_G}{\frac{\epsilon_m}{\epsilon_s \kappa} \cdot \frac{I_0(\kappa R_p)}{I_1(\kappa R_p)} + R_p \ln \frac{R_p + C}{R_p}}. \quad (4.163)$$

Der Betrag von E_{max} darf die Durchbruchfeldstärke E_D des Dielektrikums nicht überschreiten. Sei E_D positiv, so soll gelten:

$$0 < \left| \underbrace{\frac{\sigma_m}{\epsilon_0 \epsilon_s \kappa} \cdot \frac{I_0(\kappa R_p)}{I_1(\kappa R_p)}}_{\equiv \zeta} - V_G \right| < E_D \cdot \underbrace{\left[\frac{\epsilon_m}{\epsilon_s \kappa} \cdot \frac{I_0(\kappa R_p)}{I_1(\kappa R_p)} + R_p \ln \frac{R_p + C}{R_p} \right]}_{\equiv \tilde{E}_D}. \quad (4.164)$$

Daraus folgt:

$$\zeta - \tilde{E}_D < V_G < \zeta + \tilde{E}_D. \quad (4.165)$$

Für mittels *ALD* (atomic layer deposition) hergestellte, wenige Nanometer dünne Schichten typischer Materialien wie zum Beispiel Al_2O_3 oder HfO_2 liegt das Durchbruchfeld bei $10^8 - 10^9$ V/m [72, 86]. Für eine Pore mit Radius $R_p = 5$ nm, in einer mit Al_2O_3 beschichteten Metallmembran mit Beschichtungsdicke $C = 2$ nm, einer relativen Permittivität von $\epsilon_m = 9$ und einer Oberflächenladungsdichte von $\sigma_m = 0.01$ C/m² tragen wir die obere und untere Grenze von V_G aus der Bedingung (4.165) als Funktion der Salzkonzentrationen zwischen 1 mM und 1000 mM für Durchbruchfeldstärken von $E_D = 1 \cdot 10^8$ und $5 \cdot 10^8$ V/m auf. Der Bereich von V_G , der die Bedingung (4.165) erfüllt, wächst für kleine Konzentrationen stark an und verändert sich für große Konzentrationen kaum noch. Spannungen von knapp unterhalb ± 1 V könnten theoretisch über den ganzen Konzentrationsbereich ohne Zerstörung der Beschichtung angelegt werden. Eine Veränderung der Oberflächenladungsdichte bewirkt eine Verschiebung des „erlaubten“ Wertebereichs und eine Modulation der Grenzfunktionen für V_G im Bereich kleiner Konzentrationen. Vergrößert man die Pore um den Faktor 3, so wird der Wertebereich marginal kleiner. Eine Vergrößerung der Beschichtungsdicke führt dazu, dass der erlaubte Wertebereich größer wird. Neben dem Durchbruchfeld sind sogenannte Leckströme möglich. Wir nehmen an, dass diese Ströme keinen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkung von DNA und Pore haben.

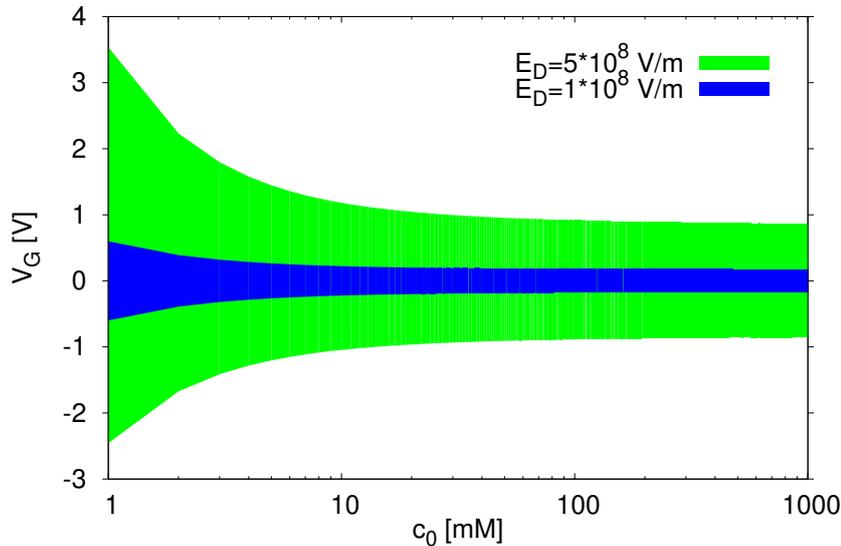


Abbildung 4.6: Erlaubter Bereich von V_G aus Gleichung (4.165) bezüglich zweier Druchbruchfelder von $E_D = 1 \cdot 10^8$ V/m und $E_D = 5 \cdot 10^8$ V/m in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c_0 . Die übrigen Parameterwerte sind analog zu Abb. 5.11

4.5 Finite Elemente Methode

Hier beschreiben wir exemplarisch die Implementierung des Modells und die numerische Methode für die Berechnung des PNPS Problems (Abschnitt 3.4) in der komplexen dreidimensionalen Geometrie (Abschnitt 4.2). Der erste Schritt besteht aus der Definition der Geometrie. Den geometrischen Domänen werden in einem weiteren Schritt physikalische Modelle in Form von Gleichungen, Randbedingungen und Parameterwerten zugeordnet. Um die Gleichungen zu lösen wird die Geometrie in Teilgebiete unterteilt (Vernetzung), welche über gemeinsame Knoten und Kanten verfügen. Vereinfacht gesprochen ordnet die Methode der Finiten Elemente jedem Teilgebiet, N linear unabhängige Basisfunktionen zu. Die lineare Überlagerung dieser Funktionen mittels N Koeffizienten bilden die Ansatzfunktion für die schwache Formulierung der Differentialgleichungen. Die Schwache Formulierung ist eine Integraldarstellung der Differentialgleichungen auf den Teilgebieten. Resultat ist ein lineares Gleichungssystem, welches über numerische Integration mit vorzugebender Genauigkeit (Abbruchkriterium) gelöst werden kann. Die räumliche Diskretisierung der Geometrie in Form eines Gitters (meshing) soll dabei die Gradienten der Lösungen für die Freiheitsgrade des Gleichungssystems angemessen repräsentieren. Da die Lösung im Allgemeinen nicht im Voraus bekannt ist, haben wir analytisch behandel-

bare Testsysteme berechnet und durch Vergleich mit der analytischen Lösung einen Richtwert für die Gittergröße im Bereich starker Gradienten festgelegt. Ausgehend von einer Membran, deren Ladungen von umgebenden Salzionen abgeschirmt werden, reicht es typischerweise aus, wenn sich mindestens zehn Gitterelemente entlang der Oberflächennormalen innerhalb einer Debye-Länge befinden. Dieser Richtwert kann u.U. stark von der wirklich benötigten Feinheit der Diskretisierung abweichen, wenn z.B. hohe Oberflächenladungen vorhanden sind. In der Praxis halbiert oder verdoppelt man die Anzahl der Gitterpunkte und beobachtet dabei die Konvergenz der Lösungen. Um bei gleichbleibender Genauigkeit, die Anzahl der Gitterelemente und damit die benötigte Zeit für die Vergitterung zu verringern, kann es helfen, die Diskretisierungsordnung der Ansatzfunktionen auf den Gitterelementen zu erhöhen. Die numerischen Lösungen des gekoppelten PNPS Problems aus Abschnitt 3.4 wurden mittels der Finite Elemente Software COMSOL 5.1 ermittelt. Das voll dreidimensionale numerische Problem erfordert eine sehr hohe Anzahl (bis zu 2×10^7) an Freiheitsgraden, was jenseits dessen liegt, was auf normalen Rechnern realisierbar ist. Deshalb haben wir uns die Rechenkapazitäten des Paderborn Center for Parallel Computing zunutze gemacht und die Programme auf 4 Kernen bei einem Speicherbedarf von bis zu 620 GB RAM laufen lassen.

5 Resultate

In einigen der folgenden Abschnitte werden unter anderem Teilergebnisse aus unserer Publikation [70] präsentiert.

5.1 1D Modell: Erwartungen, Ergebnisse und Diskussion

Die analytischen Ergebnisse aus Abschnitt 4.3.2 haben gezeigt, dass die potentielle Energie der Platte in Abb. 4.3 sowohl für $C = 0$, als auch für $C \neq 0$ Minima aufweist. Für $C = 0$ kann man dieses Resultat argumentativ wie folgt verstehen [70]:

Für das Vorzeichen der potentiellen Energie der Platte im Abstand d zur Elektrode (siehe Abbildung 4.3) spielen vor allem die Vorzeichen des Elektrodenpotentials V_G und der Oberflächenladungsdichte σ_p der Platte eine Rolle. Für große Abstände d und große Werte der Gate-Spannung V_G wird die Platte angezogen, wenn $\text{sgn}(V_G) = -\text{sgn}(\sigma_p)$ und abgestoßen, wenn $\text{sgn}(V_G) = \text{sgn}(\sigma_p)$. Dies impliziert, dass die Gesamtkraft auf die Platte für einen bestimmten Wert von V_G^0 verschwinden muss. Außerdem wird V_G^0 im Allgemeinen eine Funktion des Plattenabstandes sein, da die Gesamtkraft sich aus der Summe zweier nichtlinearer Kräfte (bzgl. d) zusammensetzt (siehe „Potentielle Energie“ in Abschnitt 4.3.2). Für jeden Plattenabstand d existiert somit ein spezifischer Wert $V_G^0(d)$ für den die Gesamtkraft auf die Platte aus Abbildung 4.3 Null ist. Im einfachsten Fall wechselt die Kraft für einen gegebenen Abstand d_0 und Gate-Spannung $V_G^0(d_0)$, an diesem Punkt das Vorzeichen. Die Platte wird sich im Punkt d_0 in einer stabilen Gleichgewichtslage befinden, wenn die Kraft für große Abstände ($d > d_0$) anziehend ist. Hingegen implizieren abstoßende Kräfte für ($d > d_0$) eine instabile Gleichgewichtslage der Platte bei $d = d_0$. Anders ausgedrückt, die potentielle Energie der Platte wird für geeignet gewählte Werte von V_G ein Minimum haben wenn zusätzlich gilt $\text{sgn}(V_G) = -\text{sgn}(\sigma_p)$ und ein Maximum für geeignet gewählte Werte von V_G , wenn zusätzlich gilt $\text{sgn}(V_G) = \text{sgn}(\sigma_p)$.

Der Fall $C \neq 0$ ist bezüglich des erwarteten Verhaltens komplizierter, da das Potential an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Elektrolytlösung vom Abstand d der Platte abhängt.

Einleuchtend ist, dass bei steigenden Werten der Ladungsdichten oder der Gatespannung, die Wechselwirkungsstärke zunimmt und die unter geeigneten Bedingungen auftreten Minima tiefer werden. Für steigende Salzkonzentrationen werden Oberflächenladungsdichten/-potentiale über immer kleiner werdende Längen abgeschirmt, sodass die Wechselwirkung auf einen sehr kleinen Raumbereich eingeschränkt ist und die Tiefe der Minima abnimmt. Für kleiner werdende Salzkonzentrationen hingegen, spielt der Druck der Ionen eine immer kleinere Rolle und die Platte ist für $c_0 \rightarrow 0$ der unabgeschirmten Coulombwechselwirkung ausgesetzt.

5.1.1 1D Modell: Analytische Ergebnisse

Zunächst betrachten wir die analytischen Lösungen für den Fall $C = 0$ in Abbildung 4.3 auf Seite 42. In Abbildung 5.1 ist die analytische Approximation (4.89), basierend auf den Näherungen (3.59) und (3.60), zusammen mit den numerisch exakten Lösung von Gl. (3.55) und (3.57), anhand einiger Beispiele dargestellt.

Die Oberflächenladungsdichte der Platte in Abbildung 5.1 ist mit $\sigma_p = -0.01 \text{ C/m}^2$ klein im Vergleich zur Standardladungsdichte von -0.05 C/m^2 . Das dazu gehörige Oberflächenpotential für $d \rightarrow \infty$ ist durch (3.67) gegeben und beträgt etwa -14 mV . Es ist zwar, gemäß $|eV/k_B T| \ll 1$ (siehe S. 28, Abschnitt 3.5.1), nicht viel kleiner als $k_B T/e \approx 25 \text{ mV}$ bei Raumtemperatur, liegt aber dennoch deutlich darunter. Wir sehen, dass trotz Werten für V_G die $k_B T/e$ um fast hundert Prozent übersteigen (vgl. $V_G = 0.04 \text{ V}$ in Abbildung 5.1), die numerisch exakte Lösung exzellent durch die analytisch erhaltene Lösung approximiert wird. Abbildung 5.2 zeigt ebenfalls den Vergleich zwischen numerisch exakten Lösungen und der Approximation (4.89). Die Oberflächenladungsdichte ist hier aber identisch zur Ladungsdichte des DNA-Modells aus Abschnitt 4.1, d.h. $\sigma_p = -0.05 \text{ C/m}^2$. Ähnlich wie in Abbildung 5.1 sind die möglichen funktionalen Verläufe, unter Anpassung der Gate-Spannungen exemplarisch dargestellt. Alle anderen Parameter sind gleich zu denen aus Abbildung 5.1 (siehe Bildbeschriftung). Das Beispiel $V_G = 0.15 \text{ V}$ zeigt, dass eine DNA mit einer effektiven Fläche von 10 nm^2 im Abstand von etwa 1 nm von der „Porenwand“ mit einer Energie von etwa $8 k_B T$ „gefangen“ werden kann. Thermische Fluktuationen ($\sim k_B T$) stören diese Gleichgewichtsposition somit kaum [70]. Unsere qualitativen Erwartungen aus Abschnitt 5.1 bestätigen sich auch in Bezug auf die Vorzeichen von V_G und σ_p , die entweder ein Maximum oder ein Minimum erlauben. Des Weiteren entspricht eine effektive DNA-Fläche von 10 nm^2 , einer DNA mit Radius $R = 1.1 \text{ nm}$ in einer Pore mit effektiver Länge von ungefähr $T_m = 5 \text{ nm}$. Die sonstigen Parameter des Systems (vgl. auch Abbildung 5.1) liegen im experimentell möglichen Rahmen,

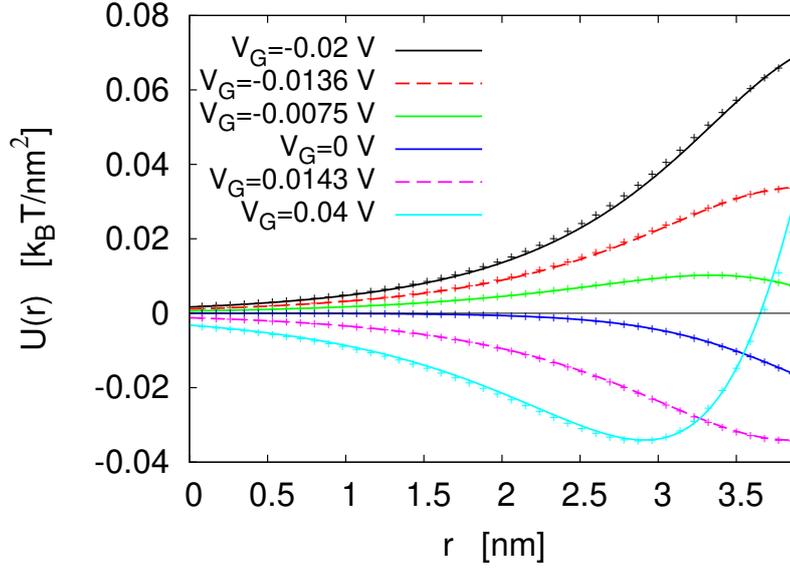


Abbildung 5.1: Potentielle Energie pro Fläche gemäß (4.89) (d.h. $C = 0$) gegen r (s. Gl. (4.3)) für das effektive eindimensionale Modell aus Abbildung 4.3, sechs Werte für V_G , $\sigma_p = -0.01 \text{ C/m}^2$, $c_0 = 100 \text{ mM}$ und alle anderen Parameter wie in den Abschnitten 4.1 und 4.2 spezifiziert. Die Energie ist in Einheiten $k_B T$ (bei Raumtemperatur) pro Fläche (in nm^2) der Platte aus Abbildung 4.3 gegeben. Linien: numerisch exakte Lösungen. Symbole: analytische Approximation (4.89). Wir benutzen die Variable r aus Gl. (4.3) um eine bessere Vergleichbarkeit mit den späteren Resultaten zu gewährleisten. Da $R = 1.1 \text{ nm}$ und $R_p = 5 \text{ nm}$ (Abschnitt 4.2.1), ist r beschränkt auf Werte $\leq 3.9 \text{ nm}$, wobei $r = 3.9 \text{ nm}$ dem Fall $d = 0$ entspricht, d.h. dem direkten Kontakt zwischen Platte und Elektrode aus Abbildung 4.3. Die Resultate für $r < 0$ (große Werte von d) sind von geringem Interesse und daher nicht abgebildet. Die Übergänge von monotonem zu nicht-monotonem Verhalten von $U(d)$ finden in unmittelbarer Umgebung von $V_G = -0.0136 \text{ V}$ und $V_G = 0.0143 \text{ V}$ statt. Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 *American Physical Society*.

sodass schon an dieser Stelle erste quantitative Schlussfolgerungen für die Realisierung einer entsprechenden Nanopore gezogen werden können. Angesichts der Tatsache, dass das zu $\sigma_p = -0.05 \text{ C/m}^2$ gehörende Oberflächenpotential für $d \rightarrow \infty$ nun etwa -0.07 V beträgt, also die thermische Spannung bei Raumtemperatur um fast 150% übersteigt, werden die numerisch exakten Resultate für $V_G = -0.03 \text{ V}$ und $V_G = 0.04 \text{ V}$ überraschend gut durch die analytische Formel (4.89) approximiert. Für höhere Gate-Spannungen, d.h. in unseren Beispielen aus Abbildung 5.2, für $V_G = -0.1 \text{ V}$ und $V_G = 0.15 \text{ V}$, sind deutliche Abweichungen zu sehen. Das qualitative Verhalten, aber auch die Werte für die Tiefe und die Position des Minimus werden trotzdem angemessen approximiert.

Das Auftreten der Minima in den Abbildungen 5.1 und 5.2 kann folgendermaßen

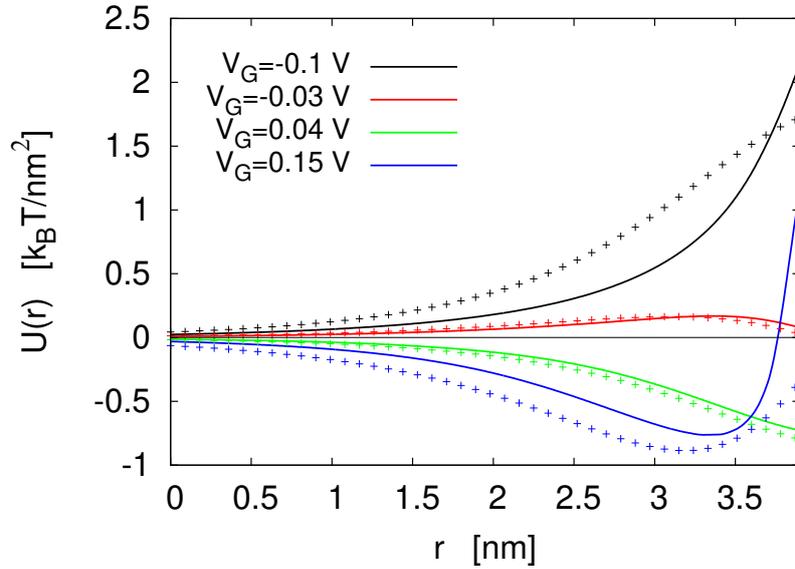


Abbildung 5.2: Identisch zu Abbildung 5.1, bis $\sigma_p = -0.05 \text{ C/m}^2$ (die Standard Oberflächenladungsdichte des DNA-Modells aus Abschnitt 4.1) und modifizierte Gate-Spannungen V_G . Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 *American Physical Society*.

erklärt werden: Für hinreichend große Abstände d in Abbildung 4.3 muss die Kraft auf die Platte verschwinden. Wie in Abschnitt 5.1 beschrieben, kann ein Minimum nur unter der Bedingung $\text{sgn}(V_G) = -\text{sgn}(\sigma_p)$ auftreten. In unseren Beispielen aus Abbildungen 5.1 und 5.2 ist die Platte negativ geladen, d.h. das effektive Oberflächenpotential für große Abstände $\psi(d \rightarrow \infty)$ der elektrodenseitigen Plattenfläche ist gemäß Gl. (3.67) ebenfalls negativ. Der Wert des Elektrodenpotentials hingegen ist mit $\psi(0) = V_G > 0$ fest vorgegeben und in beiden Beispielen (s. Abbildung 5.1 und 5.2) im Betrag größer als $\psi(d \rightarrow \infty)$. Des Weiteren wird das positive Elektrodenpotential von negativen Ionen abgeschirmt, verhält sich also wie eine Fläche mit positiven Oberflächenladungen (vgl. auch (3.67)). Der Potentialverlauf im Bereich $x < d$ ist somit monoton. Wird der Abstand d verkleinert, verändert sich $\psi(d)$ in Richtung positiver Werte bis es schließlich, wegen Stetigkeit des Potentials, für $d \rightarrow 0$ den Wert der Gate-Spannung annimmt. Der Druck dominiert die Gesamtkraft auf die Platte und hängt mit dem elektrischen Potential über den Cosinushyperbolicus in (3.57) zusammen, welcher seinerseits effektiv nur vom Betrag des Potentials abhängt. Des Weiteren nehmen wir an, dass die Variationen des Potentials und damit des Drucks auf der elektrodenseitigen Seite der Platte $\psi(d + 2R)$ bei Veränderung des Plattenabstandes d , im Vergleich zu den Variationen von $\psi(d)$ sehr klein sind. Somit

wird die Differenz $|\psi(d)| - |\psi(d+2R)|$ und damit die Druckdifferenz bei Verkleinerung von d immer größer und erzeugt ein Kraft, die die Platte an die Elektrode drückt. Physikalisch gesehen bewirkt die hohe positive Gate-Spannung, dass bei kleiner werdendem d , immer weniger positive Ionen für die Abschirmung der negativen Platte benötigt werden. Da die immer weniger werdenden positiven Ionen den dominierenden Anteil an Ionen in der Nähe von negativen Oberflächenladungen darstellen, sinkt mit der totalen Ionenkonzentration an der elektrodenseitigen Plattenoberfläche der Druck. Daraus folgt, dass der Druck auf die elektrodenseitige Seite größer ist als auf der zugewandten Seite und somit eine Anziehung. Für noch kleinere Werte von d ($d \rightarrow 0$) hingegen ist der Druck bei $x = d$ von der Ionenkonzentration an der Elektrode dominiert und wird mit $\psi(d \rightarrow 0) \rightarrow V_G$ immer größer, was in einer Abstoßung resultiert. Zwischen großen und kleinen Werten von d liegt das Minimum, an welchem sich beide Effekte gegenseitig aufheben.

5.1.2 1D Modell: Beschichtungsmaterialien

Um den Einfluss verschiedener Membran-Beschichtungsmaterialien zu untersuchen, stellen wir in diesem Abschnitt die Bindungsenergien für verschiedene Beschichtungsmaterialien dar. Die vielversprechendsten Konfigurationen, sollen dabei als Grundlage für weitergehende Untersuchungen im Rahmen der zwei- und dreidimensionalen Modellierung dienen.

In Tabelle 5.1 sind die relevanten Parameter verschiedener Materialien, die als Membranmaterial oder als Membranbeschichtung eingesetzt werden können, zu sehen. Die relevanten Parameter sind die relative Permittivität ϵ_m/ϵ_0 , die Oberflächenladungsdichte σ_m und die Durchbruchfeldstärke E_D . Die zu den Materialien gehörenden Verhältnisformeln in der ersten Zeile von Tabelle 5.1, sind mit Literaturangaben referenziert, die sich auf eine Verwendung des jeweiligen Materials im Kontext von Nanoporen oder elektrofluidischen Gate-Systemen beziehen. Die Zahlenwerte beziehen sich zudem auf $T = 293$ K und $\text{pH} = 7 - 8$. In den Darstellungen der folgenden

	Al₂O₃ [54, 87]	TiO₂ [75]	HfO₂ [88]
ϵ_m	9 [54, 87, 89]	80 [89]	25 [89]
σ_m [C/m ²]	0.01 [54]	-0.05 [90]	>-0.02 [88]
E_D [V/nm]	0.4-1.3 [72, 86]	~ 0.06 [91]	0.6-0.9 [92]

Tabelle 5.1: Materialparameter für verschiedene Membran-Beschichtungsmaterialien im Kontext von Nanoporen, Dünnschicht-Elektrolytkondensatoren oder Dünnschichttransistoren unter Standardbedingungen

Unterabschnitte sind jeweils die Tiefen der Minima (Bindungsenergien) gemäß Gl. (4.132a) in Abhängigkeit von der Gatespannung und der Salzkonzentration in einem Bereich von 10 bis 200 mM auf den Definitionsmengen von d_A bzw. d_B dargestellt. Zusätzlich sind Konturlinien von d_A bzw. d_B abgebildet. Den Wertebereich schränken wir auf Werte tiefer als $-0.3 k_B T/\text{nm}$ ein. Daraus ergeben sich für ein 10 nm langes Teilchen in einer 10 nm langen Pore, Minima mit einer Tiefe von $3 k_B T$. Für die Definitionsbereiche der Bindungsenergien und Gleichgewichtsabstände auf (V_G, c_0) haben wir (4.120), (4.121) und (4.125) verwendet.

Beschichtungsmaterial: Al_2O_3

Für Aluminiumoxid als Gatedielektrikum sind in Abbildungen 5.3 und 5.4 die Bindungsenergien und Gleichgewichtsabstände für Beschichtungsdicken von $C = 2$ nm und $C = 20$ nm zu sehen. Wie zu erwarten sind Minima der potentiellen

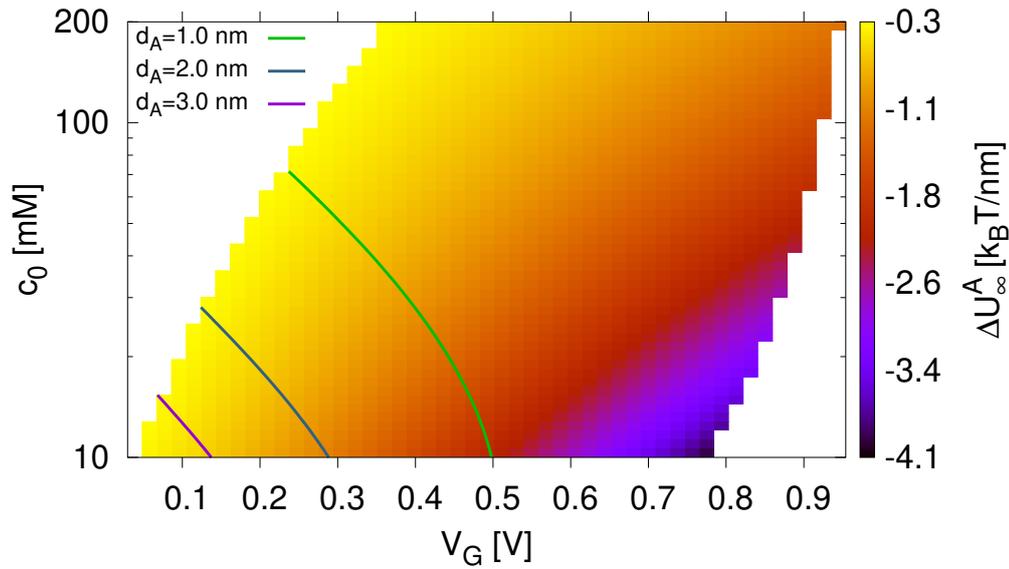


Abbildung 5.3: Eindimensionale Approximation aus (4.132a) für die Bindungsenergie pro Länge in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und von der Gatespannung für Al_2O_3 . Die dazu gehörenden Parameter sind aus Tabelle 5.1 entnommen und die Beschichtungsdicke beträgt $C = 2$ nm. Konturlinien entsprechen konstanten Gleichgewichtsabständen.

Energie für kleine Konzentrationen und große Gate-Spannungen am höchsten. Für Werte $d_A < 1$ nm gehen wir davon aus, dass das Teilchen an die Wand gezogen wird, da die attraktive van der Waals Wechselwirkung immer stärker wird [93]. Für Konzentrationen unterhalb von 40 mM und Gatespannungen größer als 0.5 V, wird das Teilchen somit gegen die Wand gepresst. Diese Eigenschaft könnte man in einem

Experiment ausnutzen, um eine DNA in kontrollierter Weise an der Porenwand zu fixieren und durch Veränderung der Gatespannung wieder zu lösen. Eine um den Faktor 10 erhöhte Beschichtungsdicke von $C = 20$ nm (Abb. 5.4) führt dazu, dass die maximale Bindungsenergie im Vergleich zum Fall $C = 2$ nm größer wird und der maximale Bereich der Gatespannung um etwa einen Faktor von 10 nach oben skaliert wird.

Die Gleichgewichtsabstände d_A werden in beiden Fällen für steigende Konzentration und steigende Gatespannung kleiner. Die gewünschte Gatespannung ist jeweils dahingehend zu prüfen, dass das Durchbruchfeld E_D aus Tabelle 5.1 nicht überschritten wird. Dies tun wir im Zusammenhang mit dem realistischeren Querschnittmodell aus Abschnitt 4.4.1. Eine Veränderung der Ladungsdichte, beispielsweise durch Justie-

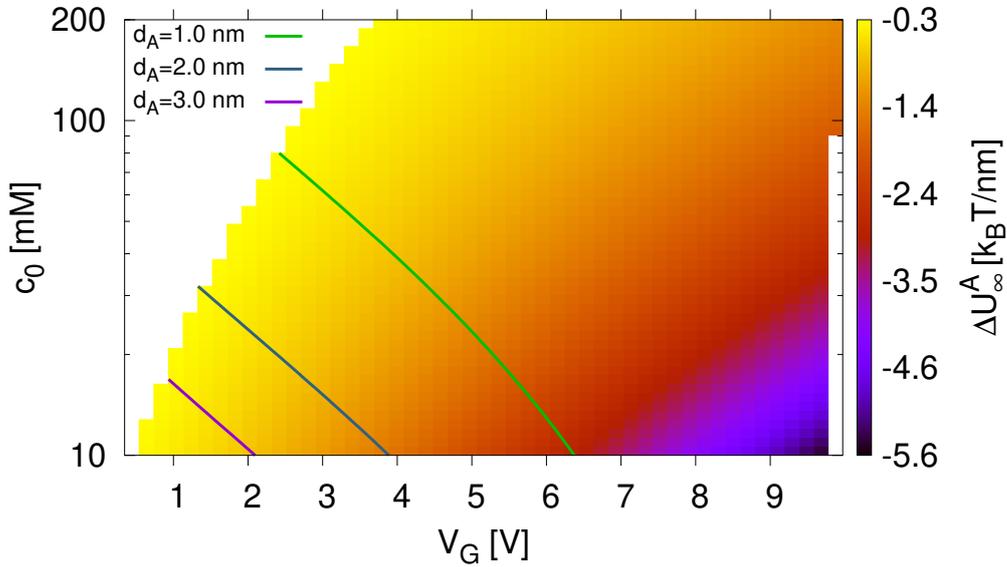


Abbildung 5.4: Analog zu 5.3 für eine erhöhte Beschichtungsdicke von $C = 20$ nm.

rung des pH-Wertes, ändert nichts an den Tiefen der Minima, da es laut (4.121) und (4.131a) nur zu einer Verschiebung des erlaubten V_G -Bereiches kommt. Physikalisch gesehen, darf die Oberflächenladungsdichte durch V_G weder zu stark über- noch unterkompensiert werden, damit die Bedingungen für das Auftreten von Minima erfüllt sind. Wäre V_G bei positiver Oberflächenladungsdichte zu klein, hätte man eine monotone abstoßende Wechselwirkung. Zu große Werte von V_G würden einer monotonen Anziehung entsprechen.

Minima der Art d_B (s. Seite 59, Abb. 4.4) treten im für DNA-Translokationen durch Nanoporen relevanten Konzentrationsbereich von mindestens 10 mM und

für realistische Beschichtungsdicken von $C > 2$ nm nicht auf, da die kritische Konzentration für die Bedingung $\beta \geq 0$ bei dieser Kombination von Parametern laut Gl. (4.61) bei $c_0 \leq 0.29$ mM liegen würde.

Beschichtungsmaterial: TiO₂

Für eine 20 nm dicke Titandioxidbeschichtung mit den Parameterwerten aus Tabelle 5.1 sind die Resultate vergleichbar zu denen für eine 2 nm dicke Aluminiumoxidschicht (siehe Abb. 5.3), bis auf einen leicht verschobenen, erlaubten V_G Bereich. Interessant werden die Ergebnisse, für kleine Beschichtungsdicken. Hier liegen Minima der Art d_B schon für unsere Minimalkonzentration von 10 mM vor, da die kritische Konzentration für den Vorzeichenwechsel von β bei etwa 23 mM liegt. In den Abbildungen 5.5 und 5.6 sind die Ergebnisse für den Fall $C = 2$ nm, für Minima mit Gleichgewichtsabständen d_A und d_B zu sehen. Für $\beta < 0$ treten Minima mit

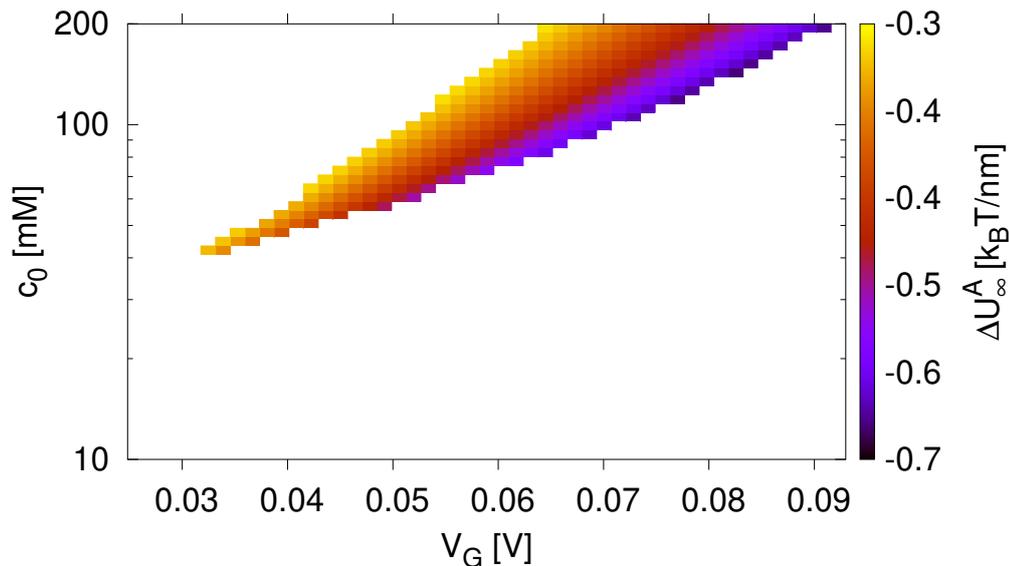


Abbildung 5.5: Eindimensionale Approximation aus (4.132a) für die Bindungsenergie pro Länge in Abhängigkeit von der Salzkonzentration und der Gatespannung für TiO₂ und die dazu gehörenden Parameter aus Tabelle 5.1 und eine Beschichtungsdicke von $C = 2$ nm.

$d_A < 1$ nm in einem Spannungsbereich von einigen 10 mV auf. Bei gegebener Konzentration ist der Spannungsbereich recht schmalbandig auf maximal 25 mV beschränkt. Dies liegt an der hohen Permittivität von Titandioxid, die dazu führt, dass das Oberflächenpotential und die effektive Oberflächenladungsdichte σ_e stärker auf Veränderungen von V_G reagieren (Gl. (4.50) und (4.46) bzw. (4.87)). Damit werden

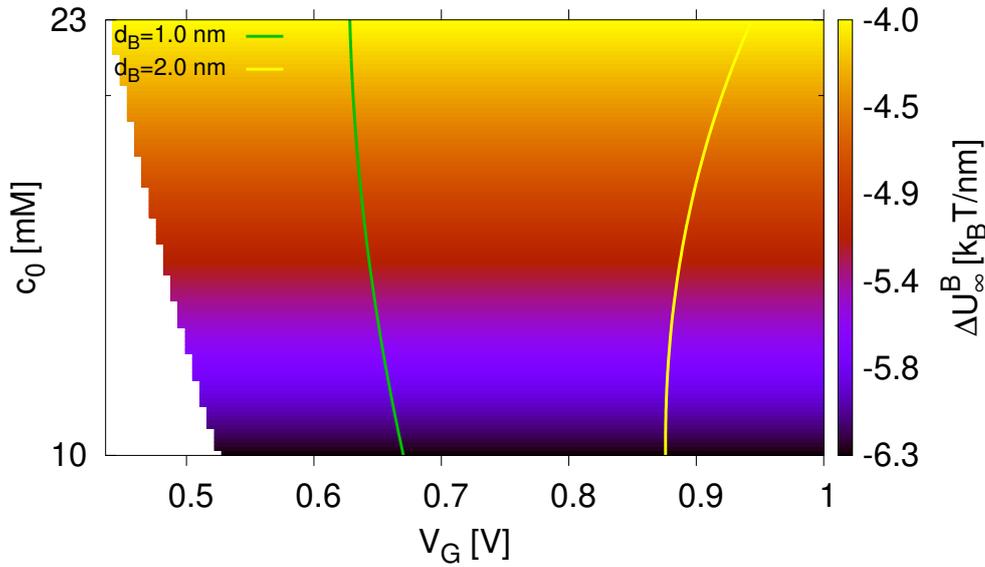


Abbildung 5.6: Eindimensionale Approximation aus Gl. (4.133a) mit Definitionsbereich bzgl. d_B für TiO_2 und eine Beschichtungsstärke $C = 2$ nm. Die maximale Konzentration bei der Minima mit $\beta > 0$ auftreten, definiert die obere Grenze der Auftragung.

die Bedingungen unter denen Minima auftreten, bei Variation von V_G , „schneller“ durchlaufen als für den Fall $\epsilon_m = 9$ für Aluminiumoxid. Für $\beta > 0$ treten Minima d_B auf. Vergleiche dazu auch Abb. 4.4 auf Seite 59. Der Gleichgewichtsabstand für $c_0 = \text{const}$ steigt mit V_G . Auffällig ist die hohe Stärke der Wechselwirkung im Vergleich zu den Minima mit $\beta < 0$. Eine Verdopplung der Beschichtungsstärke würde dazu führen, dass die maximale Konzentration bei der Minima mit $\beta > 0$ auftreten, unter 10 mM sinkt.

Beschichtungsmaterial: HfO_2

Für eine Beschichtung bestehend aus Hafniumoxid mit $\epsilon_m = 25$ wird der erlaubte Gatespannungsbereich ähnlich wie bei TiO_2 kleiner. Die Minima sind im Vergleich zu Al_2O_3 weniger tief. Das qualitative Verhalten für Beschichtungsstärken von $C = 2 - 20$ nm, kommt den Ergebnissen von Al_2O_3 aus Abb. 5.3-5.4 recht nahe. Die leicht negative Ladung von HfO_2 und der damit verbundene elektroosmotische Fluss entgegengesetzt zur DNA-Translokation, könnte ausgenutzt werden, um in Kombination mit Druckgradienten die Translokationsgeschwindigkeit im Minimum der radialen Energie zu reduzieren oder gar verschwinden zu lassen.

Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass Al_2O_3 die höchste Bandbreite an Gate-Spannungen aufweist, unter denen tiefe Minima auftreten. Eine Verwendung dieses Materials wäre somit vorteilhaft, um eine höchstmögliche Flexibilität im Experiment zu gewährleisten.

5.2 Querschnittmodell: Ergebnisse und Diskussion

Eine analytische Behandlung des exzentrischen Zylinderproblems in Abschnitt 4.4.1 ist nicht möglich, so dass wir auf numerische Lösungen mittels FEM (siehe Abschnitt 4.5) zurückgreifen werden.

Im Folgenden wollen wir der Frage nachgehen, ob und zu welchem Grad sich die Ergebnisse des eindimensionalen Modells auf das dreidimensionale Problem aus Abschnitt 4.2 übertragen lassen. Dazu vergleichen wir zunächst die analytischen

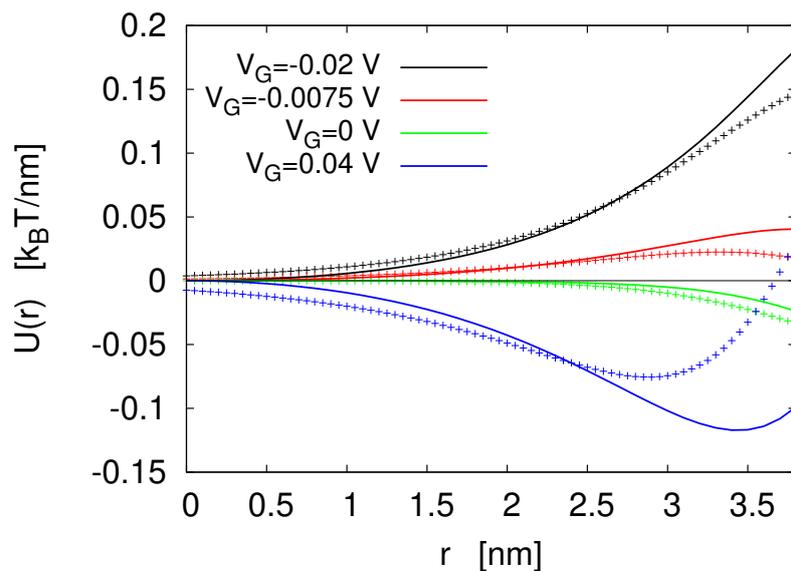


Abbildung 5.7: Potentielle Energie pro Einheitslänge gegen r für das Querschnittmodell aus Abschnitt 4.4.1 (siehe Abbildung 4.5) mit $C = 0$ (unendlich dünne Beschichtung) und Porenradius $R_p = 5$ nm. Alle anderen Parameter entsprechen denen aus Abbildung 5.1. Linien: numerische Lösungen. Symbole: dieselbe analytische Approximation (4.89) wie in Abbildung 5.1, aber multipliziert mit 2.2 nm um grob die effektive DNA-Breite im eindimensionalen Modell (siehe 4.3) zu berücksichtigen Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

Resultate aus Abschnitt 4.3.2 mit entsprechenden numerischen Ergebnissen des

zweidimensionalen Querschnittmodells aus Abschnitt 4.4. Dabei diskutieren wir den Gültigkeitsbereich der analytischen Approximation sowie das qualitative Verhalten der Tiefe und der Gleichgewichtsposition bei Variation von Gatespannung und Salzkonzentration. Daraus leiten wir Implikationen für das volle dreidimensionale Problem aus Abschnitt 4.2 ab. Für eine unendlich dünne Elektrodenbeschichtung ($C = 0$ in Abbildung 4.5) sind repräsentativ einige Ergebnisse für die potentielle Energie (4.142) zusammen mit der analytischen Approximation (4.89) in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt. Da unsere Approximation auf einem eindimensionalen Modell beruht, sind Abweichungen von den Resultaten des Querschnittmodells unvermeidbar. Trotzdem wird sowohl das qualitative Verhalten als auch Tiefe und Position der Minima angemessen wiedergegeben. Die gestrichelten Linien in Abbildung 5.8 zeigen

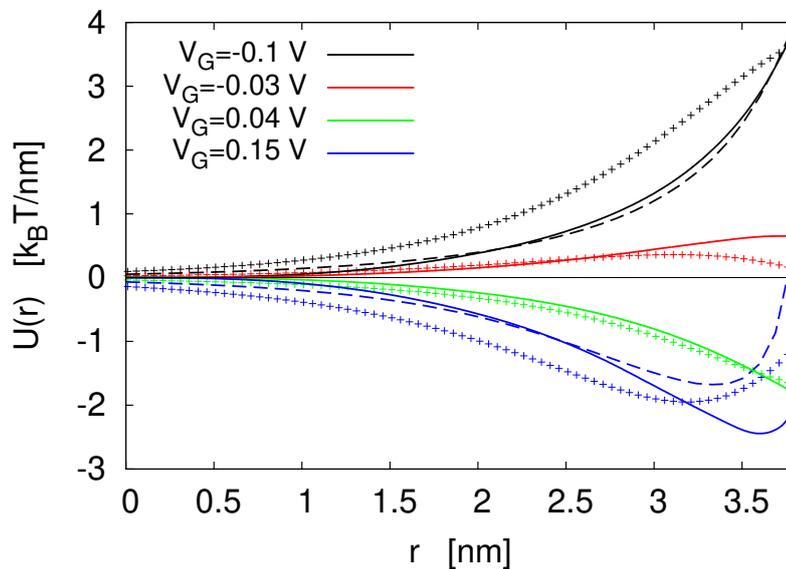


Abbildung 5.8: Identisch zu Abbildung 5.7, mit der Aufnahme, dass die Parameterwerte wie in Abbildung 5.2 gewählt wurden. Die zusätzlichen gestrichelten Linien für $V_G = 0.15$ V und $V_G = -0.1$ V sind numerische Lösungen aus Abbildung 5.2, die mit der effektiven DNA-Breite 2.2 nm multipliziert wurden. Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

zudem die numerisch exakten 1D-Lösungen aus Abbildung 5.2. Die Übereinstimmung mit dem zweidimensionalen Modell ist relativ gut und zeigt, dass insbesondere das qualitative Verhalten der potentiellen Energie adäquat wiedergegeben wird. Um das Verhalten der Tiefe des Minimums bei Variation von V_G und c_0 zu erfassen, sind in den Abbildung 5.9 die Tiefe des Minimums gegen c_0 und in Abbildung 5.10 gegen V_G aufgetragen. Die schwarzen, durchgezogenen Linien entsprechen jeweils der

analytischen Approximation (4.133a), die roten Symbole entsprechen der numerischen Lösung der Poisson-Boltzmann Gleichung (3.55) in der eindimensionalen Geometrie aus Abb. 4.3, die gestrichelten Linien entsprechen Lösungen von Gl. (3.55) im Querschnittmodell (Abb. 4.5), für $R_p = 5$ nm (grün) und $R_p = 15$ nm (blau).

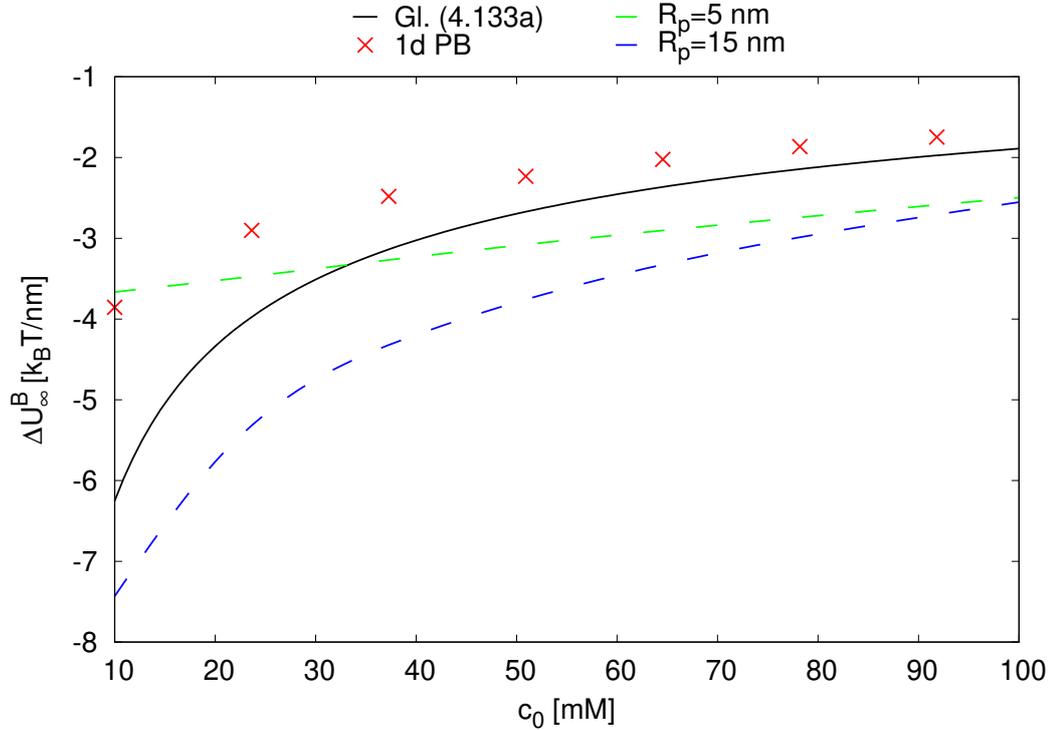


Abbildung 5.9: Minimum der potentiellen Energie pro Einheitslänge gegen c_0 , für $C = 0$ und eine repräsentative Gatespannung von $V_G = 0.2$ V. Schwarze Linie: analytische Approximation aus Gleichung (4.133a). Rote Symbole: numerische Lösungen des eindimensionalen Modells aus Abbildung 4.3 ohne Approximation von Gleichung (3.55). Grüne Linie: Ergebnisse des Querschnittmodells mit Porenradius $R_p = 5$ nm. Blaue Linie: Ergebnisse des Querschnittmodells mit Porenradius $R_p = 15$ nm. Alle anderen Parameterwerte sind analog zu Abbildung 5.8.

Die Minima in Abbildung 5.9 werden mit abnehmender Bulk-Konzentration c_0 tiefer, da die elektrostatische Wechselwirkung von Teilchen und Pore mit sinkender Salzkonzentration immer weniger effektiv abgeschirmt wird. Obgleich es offensichtliche quantitative Unterschiede gibt, ist eine qualitative Übereinstimmung bis auf den Fall $R_p = 5$ nm weitestgehend gegeben. Für $R_p = 5$ nm überlappen sich die abschirmenden Ionen von Teilchen und Porenwand bei sinkender Konzentration immer stärker, auch schon für den symmetrischen Fall, bei dem das Teilchen sich in der Mitte der Pore befindet ($r = 0$ nm). Dies führt insgesamt dazu, dass das Teilchen für Explorationen $r \neq 0$ weniger Energie durch Rekonfiguration der Ionenwolken

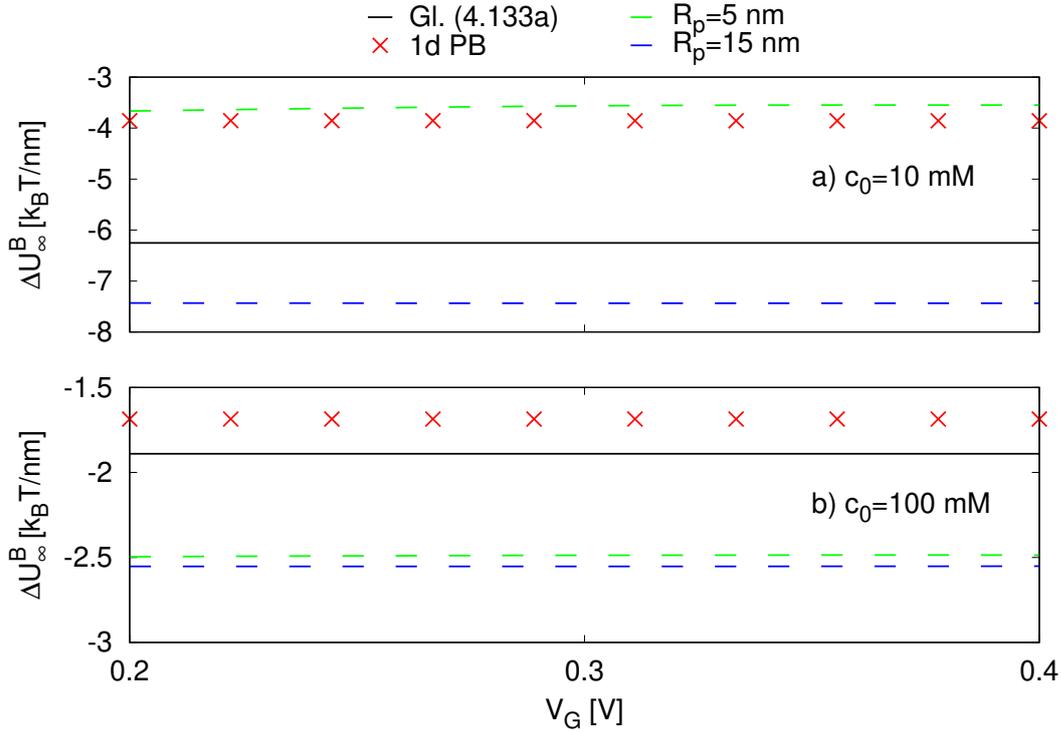


Abbildung 5.10: Minimum der potentiellen Energie pro Einheitslänge gegen V_G . Die Zuordnung der Linien und Symbole und die Parameterwerte sind analog zu Abbildung 5.9.

aufnehmen kann. Im Rahmen unseres eindimensionalen Modells wird diese geometrische Beschränkung nicht abgebildet. Wie in Abbildung 5.10 a) - b) zu erkennen ist, hängt die Tiefe des Minimums unabhängig von der Modellierung und für beliebig, aber feste Konzentrationen, nicht von der Gatespannung ab. Der Grund ist, dass die Konzentrationen der Ionen an der unbeschichteten Elektrode nur vom Potential abhängen, welches in beiden Modellen als Randbedingung vorgegeben ist: Die (linearierten) Potentialverteilungen $\psi(x)$, $\tilde{\psi}(\tilde{x})$ in einer binären Salzlösung (eindimensional in x-Richtung) ausgehend von einer ebenen Elektrode ($x = \tilde{x} = 0$) mit Potentialen V_G , \tilde{V}_G , sind identisch, wenn wir $\tilde{x} = x + x'$ setzen. x' ist dabei konstant und hängt vom Verhältnis V_G/\tilde{V}_G ab (s. Gl. (3.69), S. 30). Da die Ionenkonzentrationen der Boltzmannverteilung genügen, gilt dieselbe Transformationseigenschaft auch für die Konzentrationen. Für das eindimensionale Modell folgt, dass für zwei verschiedene Werte des Elektrodenpotentials V_G und \tilde{V}_G , die Konzentrationen und das Potential und insbesondere ihre Änderungsraten an der Oberfläche des Teilchens, in Abhängigkeit vom Abstand d zur Elektrode, unter der Transformation $d \rightarrow d' = d + x'(V_G/\tilde{V}_G)$ den selben Wert annehmen. Diese Transformationseigenschaft überträgt sich damit

auf die Kräfte, welche auf das Teilchen wirken. Somit sind auch die Tiefen der Potentialminima invariant unter dieser Transformation. Bemerkenswert ist, dass diese Transformationseigenschaft im Rahmen des Querschnittmodells, zumindest für den hier untersuchten Parameterraum, nicht verloren geht.

Für den Fall $C = 2$ nm, sind repräsentative Ergebnisse in Abbildung 5.11 dargestellt. Um weiterhin tiefe, nicht zu nah an der Porenwand lokalisierte Minima der potentiellen

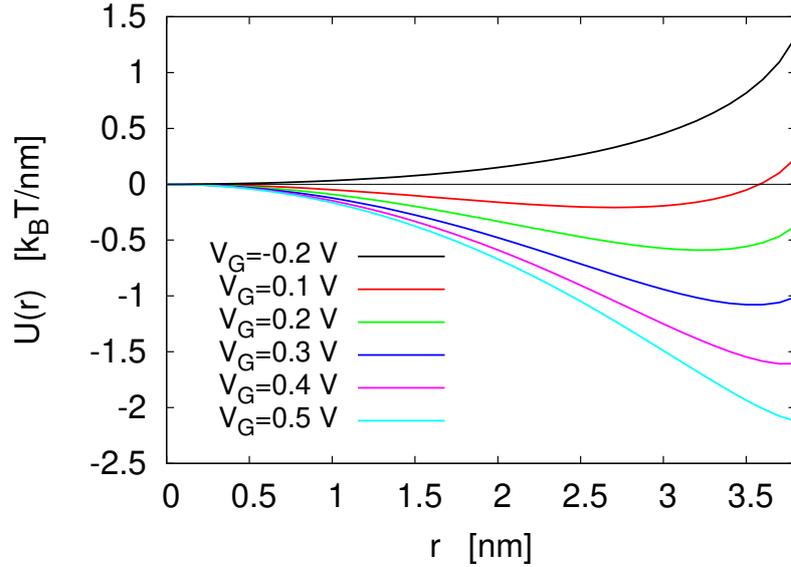


Abbildung 5.11: Potentielle Energie pro Einheitslänge gegen r für das Querschnittmodell aus Abschnitt 4.4.1 (siehe Abbildung 4.5) mit Porenradius $R_p = 5$ nm, Beschichtungsdicke $C = 2$ nm (s. Abbildung 4.5), Oberflächenladungsdichten $\sigma_m = 0.01$ C/m² und $\sigma_p = -0.05$ C/m², Permittivität $\epsilon_m = 9$ und Bulkkonzentration $c_0 = 10$ mM. Alle anderen Parameterwerte sind in Abschnitt 4.2 spezifiziert. Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

Energie zu erhalten, haben wir in einem ersten Schritt die Bulkkonzentration auf $c_0 = 10$ mM reduziert. In Übereinstimmung mit der Diskussion der Extremstellen von $U(d)$ (vgl. Abschnitt 4.3.2 Gl. (4.86), (4.110) und (4.113)) liegen keine Maxima vor, da $\beta < 0$. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für $C = 0$ wird der Gleichgewichtsabstand für steigende Werte von V_G kleiner (vgl. Gl. (4.130)). Die qualitativ weitestgehend vergleichbaren Kurvenverläufe der analytischen Approximation weichen in diesem Fall auf quantitativer Ebene stark von den Ergebnissen in Abbildung 5.11 ab.

Um einen besseren Eindruck von der quantitativen und qualitativen Vergleichbarkeit der analytischen und numerischen Resultate in einer und in zwei Dimensionen zu erhalten, sind in Abbildung 5.12 die Tiefen der Minima für $V_G = 0.1$ V und $V_G = 0.5$ V

gegen Bulkkonzentrationen zwischen 10 und 100 mM aufgetragen. Alle anderen Parameterwerte sind wie in Abbildung 5.11. Die schwarzen, durchgezogenen Linien stellen die analytische Approximation der Tiefe des Minimums (Gleichung (4.132a)) dar. Die Symbole repräsentieren die numerischen Ergebnisse der eindimensionalen Lösung der exakten Poisson-Boltzmann Gleichung und die gestrichelten Linien entsprechen den numerischen Lösungen des Querschnittmodells. Abbildung 5.12 zeigt, dass die

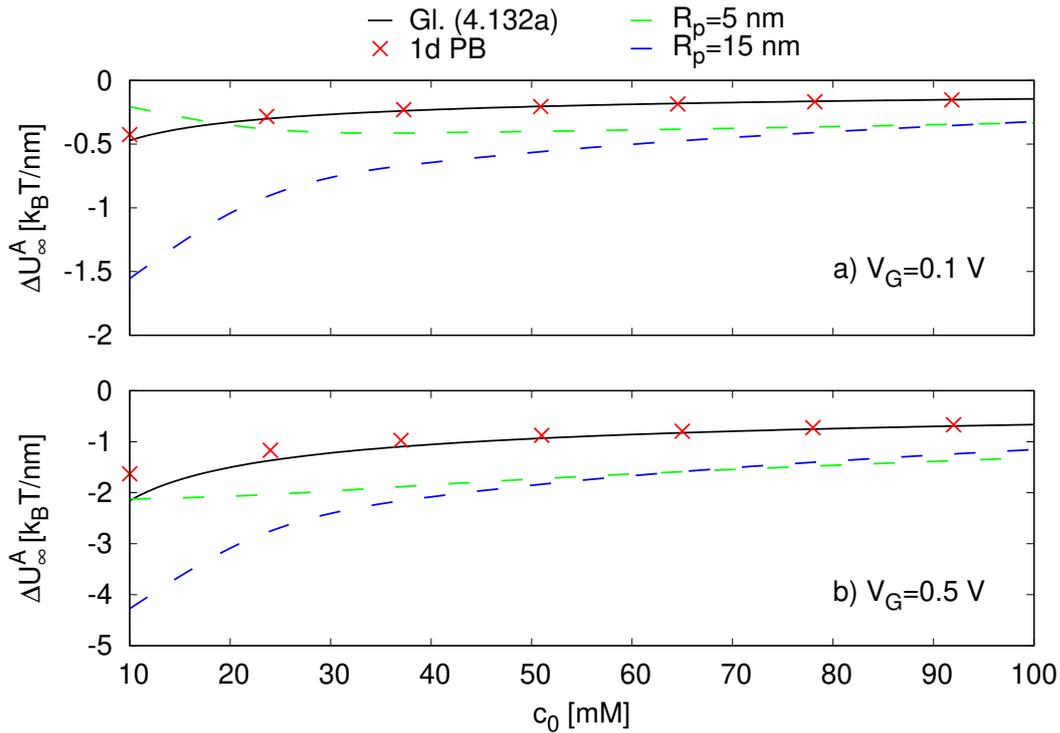


Abbildung 5.12: Minimum der potentiellen Energie pro Einheitslänge gegen c_0 . Linien: analytische Approximation aus Gleichung (4.132a). Grüne Symbole: Ergebnisse des Querschnittmodells mit Porenradius $R_p = 5$ nm. Rote Symbole: Ergebnisse des Querschnittmodells mit Porenradius $R_p = 15$ nm. Alle anderen Parameterwerte sind wie in Abbildung 5.11.

analytische Approximation der Tiefe der Minima, bis auf kleine Werte der Konzentration bei $V_G = 0.5$ V, exzellent mit den Werten der numerischen eindimensionalen Resultate (ohne Approximation) übereinstimmt. Die große Pore ($R_p = 15$ nm) zeigt weitestgehend qualitative Übereinstimmung mit den eindimensionalen Ergebnissen. Die Minima werden mit fallender Konzentration immer tiefer. Dies entspricht auch unserer Intuition, dass für kleine Salzkonzentration die reine Coulomb-Anziehung größer wird. Vergleicht man die eindimensionalen Resultate mit den numerischen Ergebnissen des Querschnittmodells, stellt man zunächst fest, dass es besonders

im Bereich kleiner Konzentrationen sowohl größere quantitative und im Falle der kleineren Pore auch qualitative Abweichungen gibt. Aufgrund der Übereinstimmung der eindimensionalen Resultate untereinander, liegen die Ursachen der Abweichungen zu den Ergebnissen des Querschnittmodells eher in den unterschiedlichen Geometrien der Modelle, als an der Approximation der Gleichungen. Um die Unterschiede der Modelle und die Wechselwirkung als solche zu verstehen, betrachten wir die Situation in der Pore einmal ganz genau. Die Kraft pro Bogenlängeneinheit auf das kreisförmige Teilchen in Abbildung 4.5 ist im Allgemeinen eine symmetrische, nicht konstante Funktion des Azimuthalwinkels. Man stelle sich nun das kreisförmige Teilchen aus Abb. 4.5 auf Seite 64, als aus Rechtecken approximiert vor. Die langen Seiten der Rechtecke sind parallel zur radialen Verschiebung r ausgerichtet. Die kurzen Seiten seien von konstanter Länge. Im Sinne der eindimensionalen Approximation, ergibt sich die gesamte Wechselwirkung als Summe der Wechselwirkungen der einzelnen Rechtecke mit der Porenwand. Bei gegebenen Werten der radialen Position, des Poren- und des Teilchenradius, sind der Abstand der kurzen Seiten der Rechtecke zu der Porenwand und deren Länge, Funktionen des Azimuthalwinkels. Die Kernaussage dieser Betrachtung ist, dass die Kräftebalance im Minimum der potentiellen Energie nun für kleinere Abstände des kreisförmigen Teilchens erreicht wird, da die abstoßenden Anteile in der Kräftebalance des eindimensionalen Modells bei d_A , in der Stäbchenapproximation des kreisförmigen Teilchens, nun auf einen kleineren Anteil des Gesamtumfangs wirken. Um die Gleichgewichtsposition zu erreichen, muss das kreisförmige Teilchen näher an die Wand, und somit einen längeren Weg zurücklegen, was den Energiegewinn zusätzlich erhöht. Für das kreisförmige Teilchen wird somit ein insgesamt tieferes Minimum erreicht und eine Gleichgewichtsposition angenommen, die im Vergleich mit dem eindimensionalen Modell näher an der Wand liegt. Die zuletzt genannte Implikation kann durch den direkten Vergleich der Gleichgewichtslage für die verschiedenen Modelle bestätigt werden. Hierzu später mehr.

Ein weiteres Merkmal in Abb. 5.12 a) ist die qualitative Abweichung der numerischen Ergebnisse des Querschnittmodells für kleine Konzentrationen, von den Ergebnissen des eindimensionalen Modells. Für $R_p = 5$ nm hat die Tiefe des Potentialminimums ein Minimum bei einer Bulkkonzentration von etwa 40 mM. Betrachtet man eine feste Teilchenposition r mit $r < r_{min}$, zeigt sich, dass für $R_p = 5$ nm die elektrischen Kräfte und die Druckkräfte für $V_G = 0.1$ V mit sinkender Salzkonzentration erst ansteigen und für $c_0 < 40$ mM wieder abnehmen. Für $R_p = 15$ nm steigen hingegen beide Kraftkomponenten für kleiner werdende Konzentrationen monoton an,

konsistent mit dem Verhalten der Bindungsenergie in der analytischen Approximation. Für eine erhöhte Gatespannung von $V_G = 0.5$ V (Abb. 5.12 b)) zeigen die Ergebnisse für die kleine Pore bezüglich c_0 auch monotonen Verhalten. Eine detaillierte Analyse zeigt hier, dass die elektrische Kraft für kleiner werdende Konzentrationen steigt, die Druckkraft hingegen, wie im Fall $V_G = 0.1$ V, abnimmt. Das beide Kraftkomponenten für fallende Werte der Konzentrationen, zunächst ansteigen, folgt aus der erhöhten Wechselwirkung bei kleiner werdenden Konzentrationen, da die Abschirmung durch die Ionen kleiner wird. Bis hierhin verlaufen die Kräfte für kleine und große Pore qualitativ analog zueinander. Fällt die Konzentration für $V_G = 0.1$ V unter 40 mM, werden zunehmend positive Ionen gleichförmig um das Teilchen gedrückt, so dass die Abschirmung der Teilchenladung durch die Ionen wieder effektiver wird. Dadurch nehmen die azimuthal integrierten Druckdifferenzen und elektrischen Kräfte entlang der Teilchenkontur ab. Das Eindringen der elektrischen Felder, die von der Porenladung ausgehen, wird dadurch abgeschwächt. Somit werden anziehende Kräfte schwächer und Potentialminima weniger tief ($c_0 < 40$ mM, Abb. 5.12 a)). Im Gegensatz dazu können sich die Deformationen der Ladungswolken von Porenwand und Teilchen, bei der größeren Pore viel stärker ausbilden, was zu einem Anstieg der Druckdifferenzen und der elektrischen Kräfte führt.

Um zu klären, warum die Kräfte der kleinen und großen Pore sich im Bereich kleiner Konzentrationen qualitativ unterscheiden, analysieren wir die Ladungen am Ort des Teilchens und der Porenwand. Für die kleiner Pore zeigt sich im Bereich niedriger Konzentrationen, dass die Änderungsraten der Oberflächenpotentiale des Teilchens und der Porenwand bzgl. V_G , wesentlich größer sind als bei der großen Pore und die negativen Ionen an der Porenwand der kleineren Pore dominieren. Dies führt dazu, dass die positive Abschirmung des Teilchens für kleine Poren, kleine Konzentrationen und steigende Gatespannungen, schwächer wird. Somit steigt die elektrische Kraft für $V_G = 0.5$ V und abnehmende Konzentration wieder an. Die Druckkraft wird nichtsdestotrotz kleiner, da ein immer größerer Anteil negativer Ionen in die positive Ladungswolke rundum das Teilchen geschoben werden und somit die Gesamtkonzentrationen und damit den Druck zwischen Teilchen und Porenwand erhöhen.

Zusammenfassend gilt, dass in der kleinen Pore die lokalen Ionenkonzentrationen bei kleiner Bulkkonzentration und für kleine Werte von V_G , von positiven Ionen rund um das Teilchen und für große Werte von V_G von negativen Ionen rund um die Porenwand dominiert wird.

In Abbildung 5.13 ist die Tiefe der Minima, für zwei feste Konzentrationen $c_0 = 10$

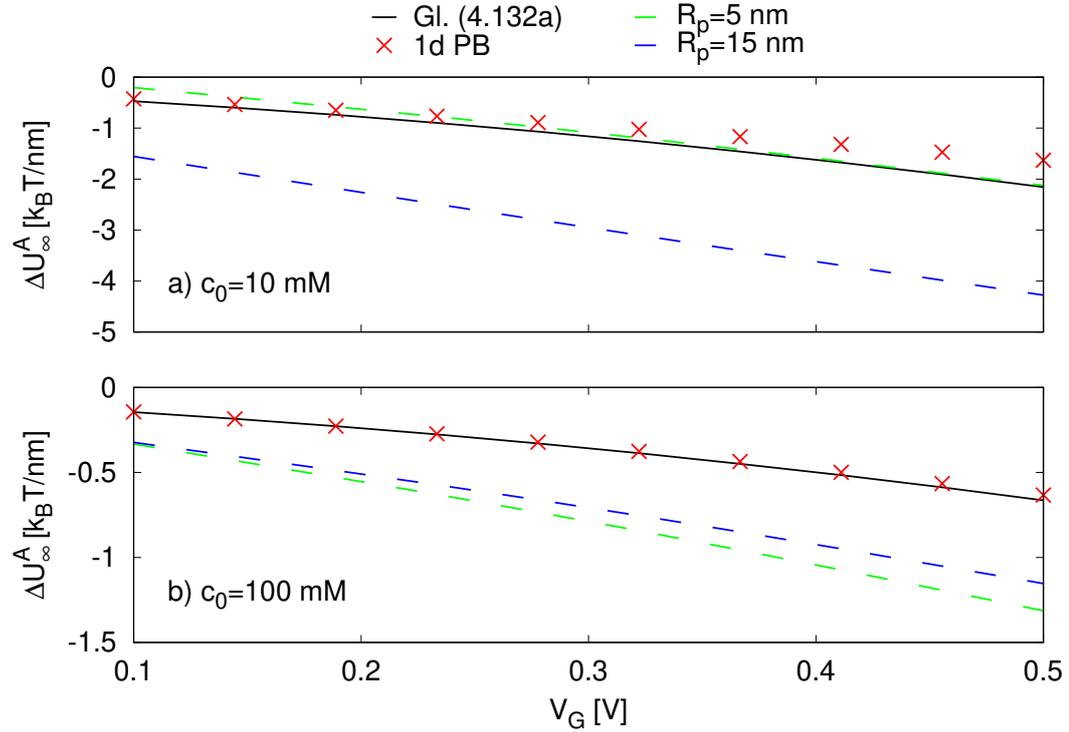


Abbildung 5.13: Minimum der potentiellen Energie pro Einheitslänge, aufgetragen gegen V_G . Alle anderen Parameter analog zu Abbildung 5.12.

mM und $c_0 = 100$ mM in Abhängigkeit von der Gatespannung V_G dargestellt. Auf qualitativer Ebene stimmen die Ergebnisse für die verschiedenen Modelle und Porenradien überein. Die Tiefe der Minima nimmt für beide Konzentrationen mit steigender Gatespannung erwartungsgemäß zu, da die Wechselwirkung durch die Überlappung der immer stärker geladenen Abschirmwolken von Porenwand und Teilchen, zunimmt.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben uns ein Zwischenfazit zu ziehen. Bis auf den oben diskutierten Fall $R_p = 5$ nm und $V_G = 0.1$ V, wird die Wechselwirkungsenergie mit sinkender Konzentration und steigender Gatespannung erwartungsgemäß größer, wenn $\beta < 0$. Für $C = 0$ ($\beta > 0$) ist die Bindungsenergie unabhängig von der Gatespannung. Nützlich ist, dass die analytische Approximation die Stärke der Wechselwirkung unterschätzt, so dass eine pessimistische Abschätzung der Energien mit Hilfe der eindimensionalen Approximation erfolgen kann.

Für die optimale Auslegung des Nanoporensensors spielt neben der Tiefe der Potentialminima, die radiale Gleichgewichtsposition r , bzw. der Gleichgewichtsabstand d der DNA und dessen Beeinflussung durch Variation der Gatespannung und

der Bulkkonzentration eine Rolle. Hierzu sind die Gleichgewichtsabstände zwischen DNA und Porenwand in Abbildung 5.14 für $C = 0$ nm und in Abbildung 5.15 für $C = 2$ nm, gegen die Gatespannung aufgetragen. Die analytischen Approximationen des Gleichgewichtsabstandes für $C = 0$ nm und $C = 2$ nm sind Ergebnisse der Gleichungen (4.134) und (4.130).

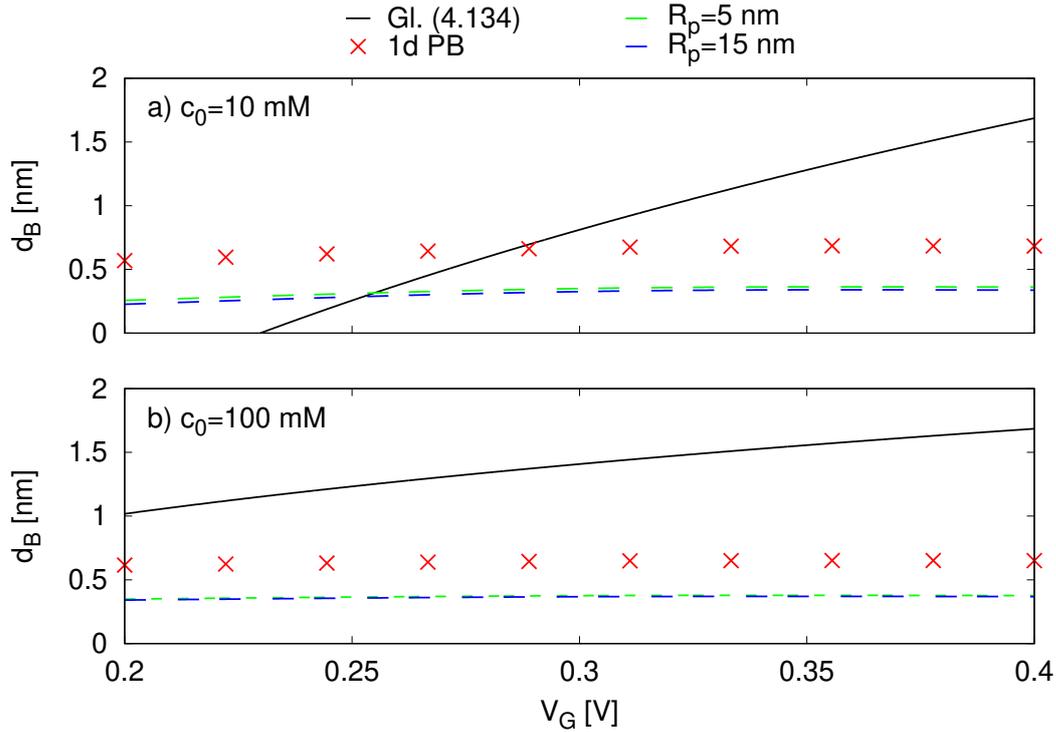


Abbildung 5.14: Gleichgewichtsposition der DNA gegen V_G für $C = 0$ nm. Alle anderen Parameter analog zu Abbildung 5.10

Für $C = 0$ in Abbildung 5.14 weicht die Vorhersage der analytischen Approximation stark von den Ergebnissen der anderen Modelle ab. Für $V_G \approx 0.23$ V liegt das Minimum d_B bei Null, also im Kontakt von Teilchen und Porenwand. Daran erkennt man anschaulich den in Abschnitt 4.3.2 diskutierten eingeschränkten Definitionsbereich der Minima im eindimensionalen Modell. Da die Minima in den numerischen Modellen bei teilweise unter 0.5 nm liegen, ist generell zu hinterfragen, ob die Kontinuumsbeschreibung geeignet ist, um die Kräfte korrekt zu berechnen. Bei Abständen, die unter einem Nanometer liegen, ist die anziehende van der Waals Wechselwirkung unter Umständen nicht mehr zu vernachlässigen [93]. Somit kommt uns bezüglich der Modellierungsfrage nur gelegen, dass die Gleichgewichtsabstände in Abb. 5.15 ($\beta < 0$) für kleine Konzentrationen, noch im Bereich eines Nanometers liegen. Da das Teilchen

entgegen der statischen Kräfte, thermische Bewegungen durchführt, können je nach Breite des Minimums, Abstände kleiner als der Gleichgewichtsabstand eingenommen werden, die der Lösung der Gleichungen und damit dem Verlauf der potentiellen Energien inhärent sind. In diesen Fällen muss die Gültigkeit der Kontinuumsbeschreibung in Frage gestellt werden. Im Rahmen unserer Modellierung vernachlässigen wir auf die Beschreibung der van der Waals Wechselwirkung, welche proportional zur Hamaker-Konstante und damit zum Produkt der Dichten der wechselwirkenden Körper ist. Aufgrund der hohen DNA-Ladung und der relativ kleinen Teilchendichte von DNA (weiche Materie), nehmen wir an, dass die Coulombwechselwirkung auch für etwas kleinere Abstände als 1 nm zumindest kompetitiv zur van der Waals Wechselwirkung ist. Obwohl diese Behauptung näherer Untersuchungen bedarf, erwarten wir, dass die bisher berechneten Wechselwirkungen durch die Berücksichtigung von van der Waals Kräften nicht qualitativ verändert werden, da beide Kräfte mit kleiner werdenden Abständen attraktiv wirken.

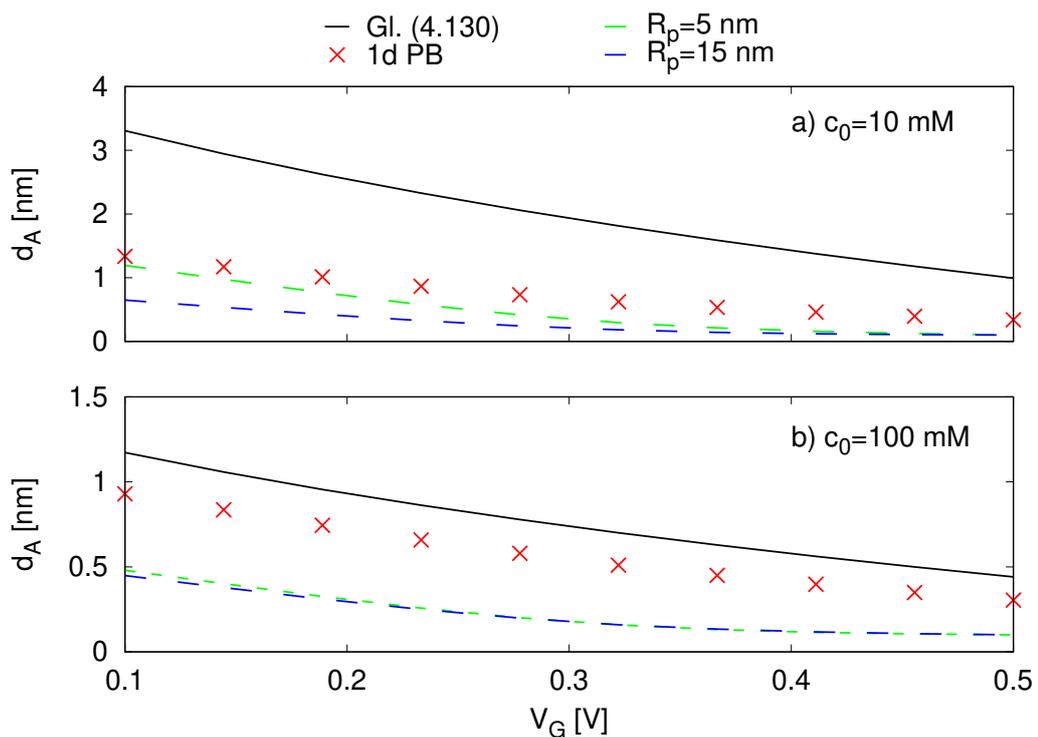


Abbildung 5.15: Gleichgewichtsposition der DNA gegen V_G für $C = 2$ nm. Alle anderen Parameter wie in Abbildung 5.13

Anders als die Tiefe der Minima, wird die Gleichgewichtsposition von der analytischen Approximation überschätzt. Qualitativ stimmen die Ergebnisse zumindest für

den Fall $C = 2$ nm überein, so dass ersichtlich wird, dass steigende Gatespannungen oder Konzentrationen zu kleineren Gleichgewichtsabständen führen.

Für eine zehnfach stärkere Membranbeschichtung, d.h. $C = 20$ nm, müssen wir die Gatespannungen entsprechend der niedrigeren Kapazität zwischen Elektrode und Elektrolyt-/Membraninterface erhöhen, um vergleichbare Werte für die Tiefe der Minima zu erhalten. Das qualitative Verhalten der verschiedenen Modelle untereinander und auch im Vergleich zwischen $C = 2$ nm und $C = 20$ nm ändert sich nicht und wir verzichten, mit Verweis auf die Diskussion der Ergebnisse für den Fall $C = 2$ nm, auf eine Erörterung der Ergebnisse.

Für Al_2O_3 , mit den oben verwendeten Parametern, liegt die Durchbruchspannung für V_G , laut Auswertung der Beziehung (4.165) am Ende von Kapitel 4.4.1, im Bereich von über ± 1 V, so dass diese Parameter einen realistischen Ausgangspunkt für Experimente darstellen. Die Oberflächenladungsdichte der dielektrischen Beschichtung, beeinflusst die maximal möglich Gatespannung maßgeblich. Um beispielsweise für den Fall einer Metallpore mit 2 nm Siliziumoxid-Beschichtung, $R_p = 5$ nm, $\sigma_m = -0.05$ C/m², $\epsilon_m = 5$ und $c_0 = 10$ mM, Minima der potentiellen Energie ähnlich wie in Abbildung 5.11 zu erhalten, bräuchte man eine Gatespannung von etwa $V_G = 1.5$ V. Gemäß (4.165) liegt dieser Wert außerhalb des berechneten Bereiches von -1.3 V $< V_G < 0.7$ V. Für TiO_2 kommen wir zu ähnlichen Ergebnissen. Ein Beschichtungsmaterial mit positiver Oberflächenladung, wie es zum Beispiel bei Al_3O_2 mit $\sigma_m = 0.01$ C/m² der Fall ist [48, 54, 77, 94], ist deshalb in einem Experiment zu bevorzugen, da keine negativen Oberflächenladungen für eine anziehende Wechselwirkung kompensiert werden müssen.

5.3 Dreidimensionales Modell

In diesem Abschnitt präsentieren wir unsere numerischen Berechnungen für das ursprüngliche, dreidimensionale Modell aus Abbildung 4.1 in Abschnitt 4.2 und vergleichen diese mit der zweidimensionalen Approximation des Querschnittmodells aus Abschnitt 4.4.

Untersuchungen in vergleichbaren dreidimensionalen Modellen sind in der Literatur kaum zu finden. In einer nach unserer Veröffentlichung [70] erschienen Publikation [95] lösen die Autoren, ähnlich wie wir, das volle dreidimensionale PNPS Problem für ein Teilchen in einer Nanopore, um über anschließende Brownsche-Dynamik-Simulationen den Blockadestrom zeitlich aufzulösen. Der Unterschied zu unserem System liegt vor allem in der deutlich reduzierten Systemgröße und dem vergleichsweise kleinen (1

nm), kugelförmigen Nanoteilchen [95]. Anders als in unserem Fall, trägt das Teilchen zudem keine Oberflächenladung. Mehr Details zur Numerik sind in Abschnitt 4.5 auf Seite 71 gegeben.

Im Folgenden wiederholen wir kurz die wichtigsten Parameter des dreidimensionalen Modells in Abbildung 4.1. Die externe Spannung und die Bulkkonzentration legen wir fest auf $V = 50$ mV und $c_0 = 10$ mM. Der Porenradius beträgt $R_p = 5$ nm (s. Abbildung 4.2), die Porenlänge $T_m = 15$ nm, die Dicke der dielektrischen Beschichtung $(T_m - T_e)/2 = 2$ nm, die Oberflächenladungsdichte der Beschichtung $\sigma_m = 0.01$ C/m², der DNA-Radius $R = 1.1$ nm, die DNA-Länge $L = T_m + 2R = 17.2$ nm und die DNA-Oberflächenladungsdichte $\sigma_m = -0.05$ C/m². Alle, hier nicht aufgeführten Parameterwerte, sind in Abschnitt 4.2 spezifiziert.

In Abbildung 5.16 ist die potentielle Energie der DNA in radialer Richtung für zwei verschiedene Gatespannungen zu sehen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung

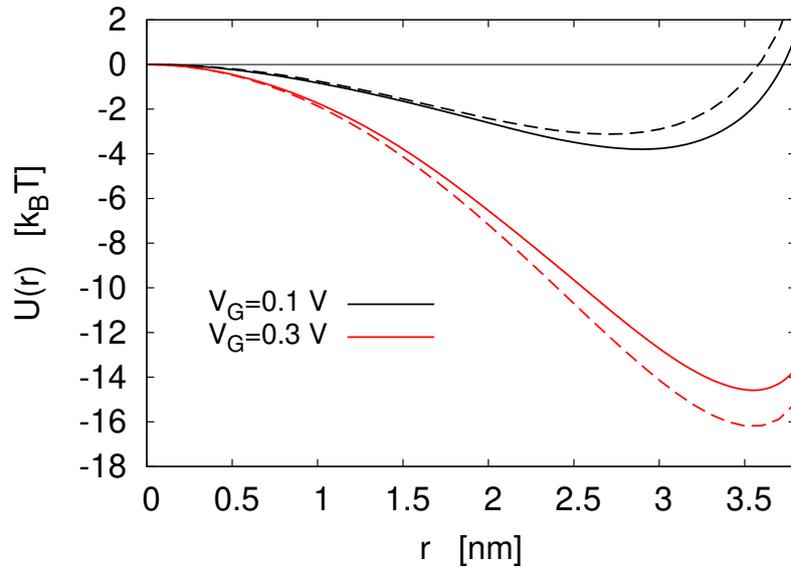


Abbildung 5.16: Potentielle Energie $U(r)$ in Einheiten der thermischen Energie $k_B T$ (bei Raumtemperatur) für zwei verschiedene Gatespannungen V_G . Durchgezogene Linien: numerische Ergebnisse für die volle dreidimensionale Konfiguration, erhalten gemäß (4.1) wie im Haupttext ausgeführt. Gestrichelte Linien: identisch zu den zugehörigen Kurven aus 5.11, aber multipliziert mit der Porenlänge $T_m = 15$ nm um approximativ die effektive Systemlänge im Querschnittmodell aus Abschnitt 4.4 zu berücksichtigen. Abbildung und (übersetzte) Bildunterschrift übernommen aus Referenz [70] ©2017 American Physical Society.

5.16 zeigen den Verlauf der potentiellen Energie für das volle dreidimensionale Problem. Die gestrichelten Linien sind Lösungen der Poisson-Boltzmann-Gleichung im

Querschnittmodell aus Abb. 5.11, multipliziert mit der Porenlänge $T_m = 15$ nm, als effektive Wechselwirkungslänge. Die Ergebnisse im thermischen Gleichgewicht des Querschnittmodells aus Abschnitt 4.4, approximieren die des dreidimensionalen Nichtgleichgewichtssystems zuverlässig. Es folgt, dass der durch Abbildung 5.16 abgedeckte Bereich von V_G besonders interessant ist, da die potentiellen Energien $U(r)$ tiefe Minima mit unterschiedlichen Gleichgewichtsabständen aufweisen.

Die gute Übereinstimmung zwischen den Modellen verdeutlichen wir in Abbildung 5.17. In den oberen Halbkreisen der Abbildung ist das elektrische Potential des Querschnittmodells für eine Gatespannung von $V_G = 100$ mV und übrige Parameterwerte wie in Abb. 5.16 zu sehen. In den unteren Hälften ist die lokale Differenz des obigen Potentials und des Nichtgleichgewichtspotentials des 3D-Modells, a) für $x_2 = 0$ nm und b) für $x_2 = 4$ nm, zu sehen. Zur Erinnerung, x_2 ist die Koordinate parallel zur Symmetrieachse der dreidimensionalen Pore. Die Werte der Abweichungen für $x_2 = 0$ nm sind mindestens zwei Größenordnungen kleiner als das Potential selbst. Die höchsten Abweichungen treten bei großen Werten des Potentials des oberen Halbkreises auf. Die in den unteren Halbkreisen auftretenden periodischen Muster sind auf numerische Fehler zurückzuführen, die bei der Differenzbildung der Potentiale sichtbar werden. Für $x_2 = 4$ nm sind die Abweichungen größer als für den Fall $x_2 = 0$

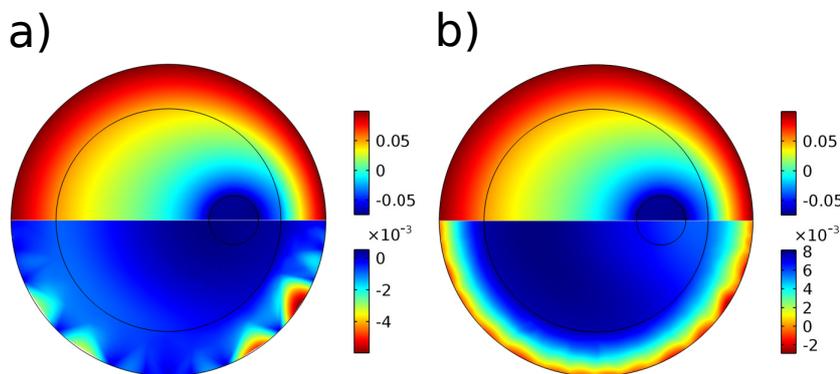


Abbildung 5.17: Vergleich des elektrischen Potentials in Volt in der Querschnittsebene x_2 des dreidimensionalen Systems im Nichtgleichgewicht, mit den Ergebnissen des Querschnittmodells. Die Gatespannung beträgt $V_G = 100$ mV und die restlichen Parameter sind wie in Abb. 5.16.

nm, was an der endlichen Porenlänge des 3D-Modells liegt.

Bis jetzt haben wir ein kurzes Teilchen betrachtet, welches bis auf die Endkappen mit der Porenlänge/Membrandicke $T_m = 15$ nm in Abb. 4.1 auf Seite 35 übereinstimmt. Um den Effekt eines längeren Teilchens auf die potentielle Energie zu untersuchen, haben wir die Poisson-Boltzmann-Gleichung (thermisches Gleichgewicht) unter sonst

gleichen Bedingungen wie in Abb. 5.16, einmal für die ursprüngliche Teilchenlänge von $L = 17.5$ nm und einmal für ein längeres Teilchen von $L = 75$ nm, im dreidimensionalen System gelöst und die radiale potentielle Energie für $V_G = 0.1$ V und $V_G = 0.3$ V berechnet. Die Ergebnisse sind im Vergleich zur Nichtgleichgewichtslösung aus Abb. 5.16 ($L = 17.5$ nm) in Abb. 5.18 abgebildet. Die Lösungen der Poisson-

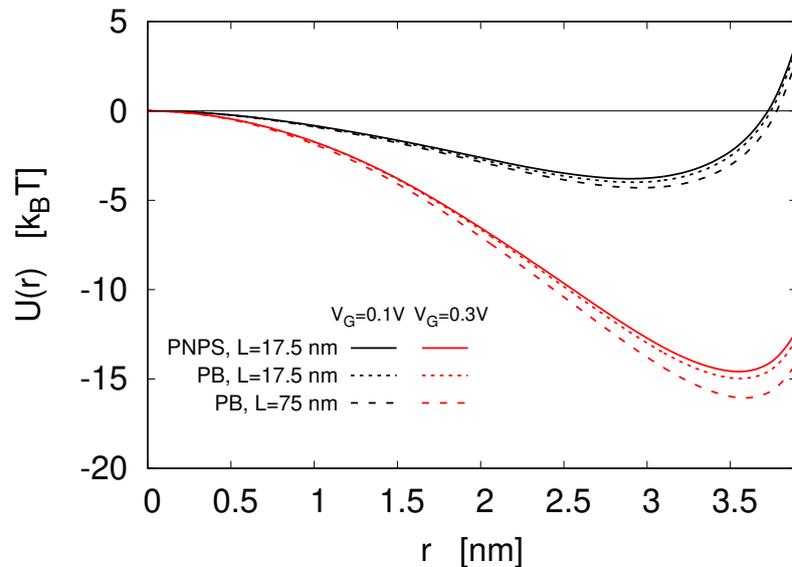


Abbildung 5.18: Vergleich der radialen potentiellen Energien einer DNA, aus den Lösungen der PNPS-Gleichungen für $L = 17.5$ nm und der Poisson-Boltzmann-Gleichung für $L = 17.5$ nm (fein gestrichelte Linien) und $L = 75$ nm (grob gestrichelte Linien) für zwei verschiedene Gatespannungen.

Boltzmann-Gleichung weichen für $L = 17.5$ nm nur minimal von den Ergebnissen im Nichtgleichgewicht ab. Diese kleinen Abweichungen sprechen dafür, dass die Gleichgewichtsnäherung für die Berechnung der radialen Wechselwirkung gut geeignet ist und dass die für das Nichtgleichgewicht verantwortlichen Gradienten, die radialen Feldanteile wenig beeinflussen. Im Vergleich zum Querschnittmodell werden die Effekte der endlichen Pore in der Lösung der dreidimensionalen Poisson-Boltzmann-Gleichung berücksichtigt. Dies legt nahe, dass die Abweichungen des Querschnittmodells von den Lösungen der PNPS Gleichungen im Dreidimensionalen, vielmehr auf die endliche Länge der Pore als auf die Nichtgleichgewichtseigenschaften zurückzuführen ist. Für eine erhöhte Teilchenlänge von $L = 75$ nm sind die Abweichungen erwartungsgemäß größer, da nun Teile der längeren DNA, die aus der Pore ragen, den anziehenden Kräften in Richtung Porenwand und Membran ausgesetzt sind. Weiter entfernte Teile der DNA tragen mit zunehmender Entfernung zur Membran immer weniger zur

Wechselwirkung bei, da die Längenskala der Wechselwirkung, durch die Debye-Länge begrenzt ist.

Um zu klären, ob die Gleichgewichtsposition der DNA im Minimum der potentiellen Energie stabil gegenüber kleinen, thermisch induzierten Verkippungen ist, stellen wir uns die DNA als aus dünnen Kreisscheiben vor, die orthogonal zur Symmetrieachse der Pore zusammengesetzt sind. Die Gesamtwechselwirkung der DNA mit der Porenwand ist in dieser Approximation einfach die Summe der Wechselwirkungsenergien der einzelnen Scheiben. Sind DNA und Pore lang genug, befindet sich jede dieser Scheiben entlang der Porenachse im gleichen (translokationsinvarianten) radialen Potential. Bei jeder Verkippung der DNA bezüglich ihres geometrischen Mittelpunkts, werden die DNA-Scheiben aus ihren individuellen Gleichgewichtspositionen ausgelenkt. Da die DNA auf diesen Längenskalen steif ist, wirkt insgesamt ein kollektiv zurücktreibendes Drehmoment bezüglich dieser Auslenkung. Diese Erwartungen konnten wir durch dreidimensionale PNPS-Simulationen im Nichtgleichgewicht bestätigen.

Insgesamt bestätigen und übertreffen die hier erzielten Ergebnisse unsere Erwartungen bezüglich der Entkopplung der radialen und axialen Feldanteile und der damit verbundenen Übereinstimmung der zweidimensionalen und dreidimensionalen Modelle. Somit lassen sich die radialen Komponenten des komplexen 3D-Problems, mit Hilfe bedeutend weniger aufwändigen, zweidimensionalen Modellen beschreiben.

5.4 Druck-Gatespannungs-Falle

Eines der größten Probleme im Kontext der Detektion von DNA mittels Festkörper-Nanoporen ist die schnelle, rauschbehaftete und unkontrollierte Bewegung der DNA in der Pore. Für die radiale Richtung haben wir zeigen können, dass man die Translokation der DNA durch geeignete Wahl von Gatespannung, Salzkonzentration und Beschichtungsmaterial auf einen kleinen Querschnitt und nahe an der Porenwand kontrolliert einschränken kann. Die Kontrolle der radialen Position der DNA bietet verschiedene Vorteile, wie zum Beispiel die stark abstandsabhängige Messung von lokal induzierten Leitfähigkeitsänderungen eines Graphen-Nanoribbons, der sich auf der Membranoberfläche befindet, über die Unterdrückung von Rauschanteilen im Ionenstrom, die auf radiale DNA-Fluktuationen zurückzuführen sind, bis hin zur kontrollierten Adsorption der Moleküle an der Porenwand.

Um nicht nur die radiale Position der DNA kontrollieren zu können, sondern die Translokationsgeschwindigkeit der DNA selbst, muss die elektrophoretische Kraft auf

das Teilchen manipuliert werden können. Wir haben durch den Vergleich der dreidimensionalen Lösungen der Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichts-Gleichungen exemplarisch zeigen können, dass der Einfluss eines typischen externen elektrischen Feldes auf die DNA-Poren-Wechselwirkung und somit auf die radiale Positionskontrolle vernachlässigbar ist. Man kann also in guter Näherung von einer Entkopplung der radialen und axialen Felder tief in einer ausreichend langen Pore ausgehen. Dieses Wissen nutzen wir, um die Nichtgleichgewichtseigenschaften des Querschnittmodells in Kombination mit der radialen Positionskontrolle zu untersuchen.

In einem experimentellen System wird ein DNA-Strang, der sich in einem Minimum nahe der Porenwand befindet, durch thermische Fluktuationen Kontakt mit der Wand haben. Dieser Kontakt induziert Reibungskräfte, welche der Translokation entgegenwirken. Wir haben gezeigt, dass man die Kraft, mit der die DNA an die Porenwand gedrückt wird und damit die Reibungskräfte, mit Hilfe einer Gate-Elektrode und geeigneten Gatespannungen steuern kann. Die erhöhten Reibungskräfte zwischen DNA und einer positiv geladenen Pore mit gegebenenfalls enthaltener Gate-Elektrode sind in mehreren Publikationen diskutiert und als Kontrollmechanismus vorgeschlagen worden [48, 50, 53, 77]. Durch zeitliche Modulation der Gatespannung ließe sich möglicherweise eine ratschenartige Bewegung der DNA entlang der Porenwand induzieren. Dieser Ansatz bedarf aber weiterer theoretischer Untersuchungen, die nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind.

Nun könnte man, sobald die DNA sich in der Pore befindet, die externe Spannung abstellen. Das System geht ins thermische Gleichgewicht über und die treibende Kraft auf die DNA verschwindet. Damit fließt auch kein Strom mehr durch die Pore und die Detektion der DNA wäre nurmehr über alternative Methoden, wie z.B. Plasmonen-Resonanz-Verschiebungen [25] oder aber GNRs, zu bewerkstelligen. Abgesehen davon, wird die DNA die Pore durch thermische Effekte verlassen und kann somit nicht weiter untersucht werden.

Ein anderer Ansatz die DNA-Translokation zu beeinflussen, bietet das Anlegen einer Druckdifferenz über der Membran. Der Druckgradient in der Pore erzeugt einen Poiseuille-Fluss der dem elektroosmotischen Fluss überlagert ist. Die hydrodynamische Kraft auf die DNA wird dabei in Abhängigkeit ihrer radialen Position beeinflusst. In der Tat zeigen theoretische und experimentelle Untersuchungen, dass eine Druckdifferenz zusätzlich zu einer externen Spannung über der Membran, einen signifikanten Einfluss auf die Translokationsdynamik hat und die Translokationszeit stark erhöhen kann [44, 96, 97].

In der vorliegenden Arbeit greifen wir diesen Ansatz auf, indem wir die radiale

Translokationskontrolle nutzen, um die axialen Kräfte zu steuern. Dafür betrachten wir Gatespannungen, für welche die radiale potentielle Energie der DNA hinreichend tiefe Minima nahe der Porenwand hat. Da die Profile der Elektrosmose und des Poiseuille-Flusses unterschiedliche Funktionen des Abstandes von der Porenwand sind, sollte es prinzipiell möglich zu sein, Vorzeichen und Betrag von externem Druck und externer Spannung so wählen zu können, dass die axiale Gesamtkraft auf die DNA im Minimum der radialen potentiellen Energie verschwindet und in diesem Punkt ihr Vorzeichen wechselt. Somit hätten wir eine Nichtgleichgewichtssituation vorliegen, in der die axiale Komponente der Gesamtkraft auf die DNA im zeitlichen Mittel Null ist. Die axiale Kraft auf die DNA zeigt je nach Auslenkung aus dem Minimum, nach oben oder nach unten. Die Situation ist zur Verdeutlichung in Abbildung 5.19 dargestellt. Um die Dynamik dieser Situation zu verstehen, untersuchen wir die

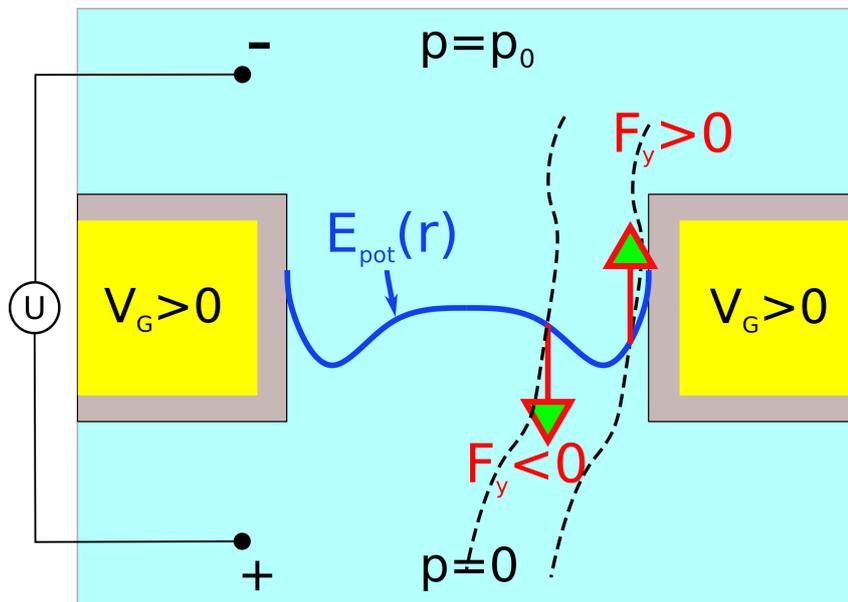


Abbildung 5.19: Beispielhafte Darstellung zweier DNA-Stränge mit Positionen rechts und links relativ zur Position des Minimums der radialen potentiellen Energie $E_{pot}(r)$ (blaue Linie). Eine Druckdifferenz p_0 und eine externe Spannung über der Membran üben Kräfte auf die DNA aus, die von der radialen Position der DNA abhängen. Die Gesamtkraft $F_y(r)$ wechselt bei geeigneter Wahl von Gatespannung, externer Spannung und Druckdifferenz im Energieminimum das Vorzeichen.

Zeitskalen, auf denen die axiale und die radiale Diffusion der DNA stattfinden. Dazu nehmen wir an, dass sich die radiale potentielle Energie in der Nähe des Minimums durch ein eindimensionales harmonisches Potential annähern lässt und die axiale potentielle Energie für eine vollständig eingefädelt DNA eine lineare Funktion der

axialen Position der DNA ist.

Mit der Grundannahme einer stäbchenförmigen DNA-Konformation, ergeben sich die Zeitskalen der radialen Diffusion und des axialen Drifts aus der Lösung der Smoluchowski Gleichung. Die Smoluchowski Gleichung ist äquivalent zur Fokker-Planck Gleichung im überdämpften Limes der zugrundeliegenden Dynamik eines Brownschen Teilchens, das durch die überdämpfte Langevin-Gleichung beschrieben wird. Als lineare partielle Differentialgleichung beschreibt sie die zeitliche Entwicklung einer Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $P(x, t)$ unter dem Einfluss von Drift und Diffusion. Wir skizzieren in Kürze die Lösung der Smoluchowski-Gleichung für ein lineares und ein harmonisches Potential. Die Smoluchowski-Gleichung lautet [98]:

$$\partial_t P(x, t) = \partial_x \left[\frac{D}{k_B T} U'(x) P(x, t) \right] + D \partial_x^2 P(x, t) , \quad (5.1)$$

wobei D den Diffusionskoeffizienten des Brownschen Teilchens und $U(x)$ ein zeitunabhängiges, eindimensionales Potential bezeichnet. Für das lineare Potential der axialen Diffusion nehmen wir an, dass sich der Massenmittelpunkt der DNA zum Zeitpunkt $t = 0$, auf der zentralen Querschnittsebenen $x_2 = 0$ der Pore befindet (vgl. Abb. 4.1 auf Seite 35). Gemäß unserer Grundannahme eines linearen axialen Potentials, ist die Kraft auf den Massenmittelpunkt einer langen DNA in einer langen Pore konstant bezüglich x_2 . Das axiale Potential können wir schreiben als $U(x_2) = f \cdot x_2$. Der Diffusionskoeffizient eines Zylinders, der in einem Medium mit Viskosität η in Richtung der Längsachse diffundiert und dessen Länge L viel größer ist als sein Durchmesser $2R$, ist durch $D_{||} = k_B T \ln(L/2R)/(2\pi\eta L)$ gegeben [99]. Die Lösung der Smoluchowski-Gleichung mit der Randbedingung, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte im unendlichen verschwindet und mit dem Anfangswert $x_2 = 0$ für $t = 0$, lautet [98]:

$$p(x_2, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{||} t}} \exp \left[-\frac{(x_2 + D_{||}/(k_B T) f t)^2}{4 D_{||} t} \right] , \quad (5.2)$$

Der Mittelwert der Position des Massenmittelpunktes zur Zeit t , ergibt sich durch die Lösung des folgenden Integrals durch Substitution:

$$\langle x_2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dx_2 \ x_2 \ p(x_2, t) = -D_{||}/(k_B T) f t . \quad (5.3)$$

Die Zeit, in der die DNA die Strecke der Porenlänge L zurückgelegt hat, ergibt sich

aus der Bedingung $\langle x(\tau) \rangle = L$. Daraus folgt:

$$\tau_{\parallel} = \frac{k_{\text{B}}TL}{D_{\parallel}f} = \frac{k_{\text{B}}T}{D_{\parallel}\tilde{f}}, \quad (5.4)$$

mit $\tilde{f} := f/L$, der axial wirkenden Kraft pro Länge.

Für die Diffusion eines überdämpften Brownschen Teilchens in einem harmonischen Potential der Form $U(x) = 1/2kx^2$, mit der Federkonstante k , wird wieder Gl. (5.1) gelöst. Für $t \rightarrow \infty$ ist das System im thermischen Gleichgewicht und die Wahrscheinlichkeit das Teilchen in einem Ortsintervall zu finden, ist durch eine zeitunabhängige Gaußverteilung gegeben [98]. Die Zeitskala für die Diffusion im harmonischen Potential, ist durch $\tau = \mu/k$ gegeben [98], wobei μ den Reibungskoeffizienten des Brownschen Teilchens bezeichnet. Die Diffusionskonstante D_{\perp} (senkrecht zur Zylinderachse) ist über die Einstein-Relation $D_{\perp} = \mu k_{\text{B}}T$ mit dem Reibungskoeffizienten μ verknüpft. Somit gilt für die Zeitskala der radialen Diffusion

$$\tau_{\perp} = \frac{k_{\text{B}}T}{D_{\perp}k}. \quad (5.5)$$

Den Diffusionskoeffizienten senkrecht zur Zylinderachse berechnen wir, wie die Autoren in [99], mit Hilfe von $D_{\perp} = k_{\text{B}}T \ln(L/d)/(4\pi\eta L)$. Aus den Gleichungen (5.4) und (5.5) folgt:

$$\tau_{\perp} = \frac{2\tilde{f}}{k} \tau_{\parallel}. \quad (5.6)$$

Die Federkonstante k schätzen wir mit dem Ergebnis der eindimensionalen Approximation für die Breite des Minimums aus Gl. (4.131c) auf S. 60 ab. Dabei multiplizieren wir Gl. (4.131c) mit einer effektiven Fläche von $2R \times L$ (DNA-Querschnitt). In Übereinstimmung mit der Bedingung für das Auftreten von Minima aus Gl. (4.96) können wir $\sigma_e = 0.5\beta\sigma_p$ wählen. Für eine Salzkonzentration von $c_0 = 10$ mM, gilt $\kappa \approx 0.33 \cdot 10^9$ 1/m (s. Gl. (3.64)) und mit $C = 2$ nm, $\epsilon_s = 80\epsilon$ und $\epsilon_m = 9\epsilon$, folgt $\beta \approx -0.7$. Des Weiteren wählen wir unsere Standardladungsdichte der DNA von $\sigma_p = -0.05$ C/m² und $\gamma^2 \approx 1$. Somit folgt aus Gl. (4.131c):

$$k = -2RL \frac{2\kappa}{\epsilon_0\epsilon_s} \frac{\sigma_p^2}{\gamma^2 + 4/\beta} \approx 0.043 \text{ [N/m]}. \quad (5.7)$$

Für die Kraft pro Länge in in axialer Richtung $\tilde{f} = f/L$ setzen wir $L = 20$ nm. Für typische Experimente, mit ähnlichen Parametern wie in unseren Modellen, beträgt

die axiale Kraft auf eine ds-DNA in einer 10 nm großen Pore $f = 20$ pN [100]. Damit erhalten wir

$$\tau_{\perp} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ [N/m]}}{0.043 \text{ [N/m]}} \tau_{\parallel} \approx 5 \cdot 10^{-2} \tau_{\parallel} . \quad (5.8)$$

Die axiale Diffusion ist also viel langsamer als die radiale Diffusion. Unter der Bedingung, dass die extern induzierte Kraft im Minimum der radialen potentiellen Energie des Teilchens das Vorzeichen wechselt, mittelt sich die resultierende axiale Kraft auf die DNA zu Null. Effektiv wird die Bewegung der DNA im zeitlichen Mittel nur über Diffusion stattfinden. Nichtsdestotrotz fließt ein elektrischer Strom, der Informationen über die ungetriebene Diffusion der DNA liefern kann.

Um den beschriebenen Mechanismus zu untersuchen, brauchen wir neben der Modellierung der radialen Kräfte, eine solide Modellierung der axialen Kräfte auf eine im Allgemeinen exzentrisch positionierten DNA in einer Nanopore. Hoogerheide et al. [57] haben erfolgreich ein vergleichbares Querschnittmodell verwendet, um axiale Kräfte auf eine DNA quantitativ mit experimentellen Daten in Übereinstimmung zu bringen. Richtig geeicht, liefert das Querschnittmodell dabei bessere Ergebnisse als das axialsymmetrische Modell, bei dem die Pore zwar endlich ist, die DNA aber nur entlang der Porenachse positioniert werden kann [57].

Da Parameterstudien des dreidimensionalen Modells zu aufwändig sind, haben wir im Rahmen des Querschnittmodells zahlreiche numerische Berechnungen mit unterschiedlichen Materialien, Porenradien, Beschichtungsdicken, Gatespannungen, Druckgradienten, externen elektrischen Feldern und Salzkonzentrationen durchgeführt. Bezüglich der oben beschriebenen Bedingungen, dass tiefe Minima der potentiellen Energie der DNA nicht zu nahe an der Wand der Pore existieren und gleichzeitig eine Umkehr der Translokationsrichtung für die zwei verschiedenen radialen Auslenkungsrichtungen der DNA induziert wird, ist die geeignetste Wahl eine mit $C = 2$ nm Al_2O_3 beschichtete Metallmembran mit Poren von $R_p < 10$ nm, Salzkonzentrationen im Bereich von 10 mM, Druckgradienten von 0.3 atm/nm^1 , externen Feldstärken im Bereich von 10^6 V/m und Gatespannungen im Bereich von 100 mV (vgl. auch Abb. 5.11 und 5.16). Gemäß [44] widersteht eine 80 nm dünne Membran aus SiN_x einer Druckdifferenz von 40 atm. Dies entspricht einem Druckgradienten von 0.5 atm/nm .

In Abbildung 5.20 sehen wir bezüglich der linken Achse die potentielle Energien pro Länge für ein System wie in Abbildung 5.11, diesmal in Anwesenheit eines

¹entspricht bei einer 15 nm dicken Membran einer Druckdifferenz von etwa 4.89 atm

externen elektrischen Feldes der Stärke $E_{ext} = -1.56 \text{ mV/nm}$, für drei verschiedene Gatespannungen und einen Druckgradienten von $P = 0.3 \text{ atm/nm}$. Gemäß der Entkopplung der Gleichungen im Querschnittmodell, hat das äußere Druckfeld keinen Einfluss auf den Verlauf der radialen potentiellen Energie der DNA. Da die Flussprofile durch Elektroosmose und Druck für die so gewählten Vorzeichen von E_{ext} und p in entgegengesetzte Richtungen zeigen, wird die axiale Kraft für steigende Druckgradienten, in Richtung negativer Werte und für steigende elektrische Felder, in Richtung positiver Werte verschoben. Da die axiale elektrische Kraft im Rahmen des Querschnittmodells proportional zum Produkt $\sigma_p \cdot E_{ext}$ ist, tritt die Abhängigkeit der axialen Kraft von der Gatespannung nur im hydrodynamischen Anteil dieser Kraft auf.

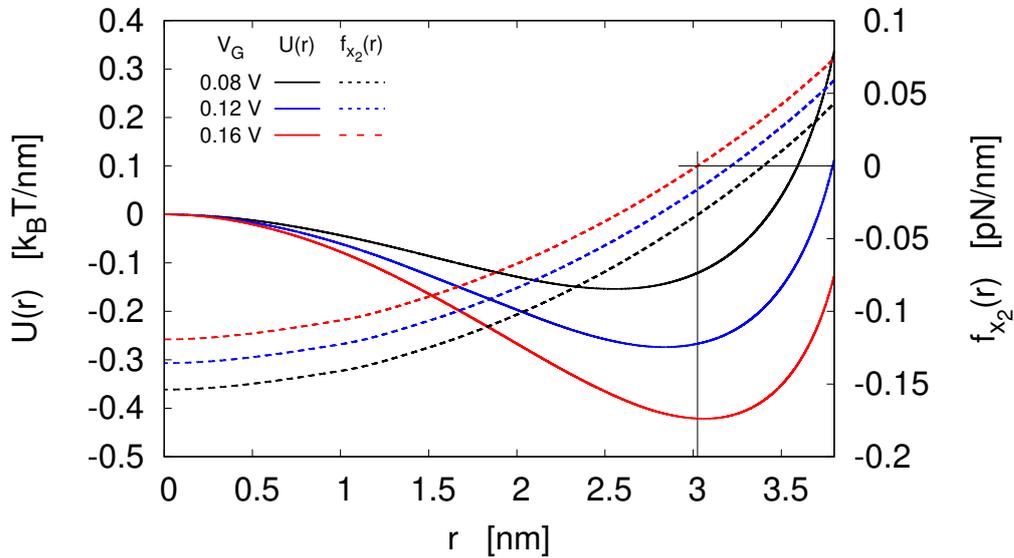


Abbildung 5.20: Potentielle Energie $U(r)$ pro Länge (durchgezogene Linien, linke vertikale Achse) und axiale Kraft $f_{x_2}(r)$ pro Länge (gestrichelte Linien, rechte vertikale Achse) für drei verschiedene Gatespannungen. Ein Druckgradient von $P = 0.3 \text{ atm/nm}$ und ein elektrisches Feld von $E_{ext} = -1.56 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ sind konstant über den Querschnitt (für den Druck, bis auf das Teilchen) in Abbildung 4.5 angelegt. Alle anderen Parameter sind wie in Abb. 5.11. Die vertikale und die horizontale schwarze Linie kennzeichnen die Teilchenposition, bei der die axiale Kraft verschwindet.

Für $V_G = 0.08 \text{ V}$ stimmt die Position des Minimums nicht mit der Position überein, bei der die axiale Kraft durch Null geht, im Mittel wirkt somit eine negative Kraft auf das Teilchen. Ausgehend davon laufen die Positionen des Minimums und der Nullstelle der axialen Kraft für steigende Werte der Gatespannung aufeinander zu. Steigende Gatespannungen induzieren nämlich eine höhere abschirmende Ladungsdichte an

der Porenwand und verstärken so den elektroosmotischen Fluss. Ein steigender elektroosmotischer Fluss verschiebt die axiale Kraft in Richtung positiver Werte. Da die Kraft in radiale Richtung viel größer ist als die Kraft in axiale Richtung, bleibt das Teilchen tendenziell stabil gegen Verkippung. Jedes differentielle Element entlang der DNA-Kontur befindet sich nämlich in einem bezüglich x_2 invarianten radialen Potential und das durch den Vorzeichenwechsel der äußeren Kraft im Minimum induzierte Drehmoment bezüglich einer Verkippung entlang r ist somit zu vernachlässigen.

Statt die Gatespannung zu verändern, könnte man für denselben Effekt auch das äußerer elektrische Feld ändern, um die axiale Kraft im Minimum der potentiellen Energie verschwinden zu lassen. Die axiale Kraft auf die DNA reagiert aber ziemlich stark auf sehr kleine Änderungen des elektrischen Feldes, so dass die Justage der Translokationskontrolle mit Hilfe der Gatespannung von Vorteil ist.

Wir erwarten, dass derselbe Effekt auch im 3D-Modell auftreten wird, wenn auch für geringfügig andere Werte der Druckdifferenz, der Gatespannung und des externen elektrischen Potentials. Bedingt durch den hohen numerischen Aufwand erscheint eine Parameter-Studie hierzu jedoch nicht sinnvoll. Unter der Ausnutzung von Zylindersymmetrie ($x_2 = 0$ in 4.1, siehe Abschnitt 4.4.1), haben wir aber die potentielle Energie für die Translokation einer 40 nm langen DNA entlang der x_2 -Achse unter ähnlichen Bedingungen wie in Abbildung 5.20, bestimmen können. Ähnlich wie in unserer Publikation [71], haben wir die Kraft $F_2(x_2)$ auf die DNA für hinreichend viele x_2 -Positionen des Massenmittelpunktes der DNA berechnet und das Integral

$$U(z) := - \int_{z_0}^z F_{x_2}(x_2) dx_2 , \quad (5.9)$$

ausgewertet. z_0 ist dabei eine Teilchenposition weit entfernt von der Pore, an der die Kraft auf die DNA viel kleiner ist als in der Pore. Zusätzlich zur externen Spannung von 0.05 V, variieren wir den Druck p an der oberen Elektrode in Abbildung 4.1 auf Seite 35. Für einen Druck von $p = 4.89$ atm beträgt der über das Volumen der leeren Pore ($|x_2| < 7.5$) gemittelte Druckgradient, unabhängig von der Gatespannung, 0.265 atm/nm. Der Mittelwert des elektrischen Feldes im Volumen der leeren Pore hängt vom äußeren Druck und von der Gatespannung ab und beträgt im Durchschnitt $-1.59 \cdot 10^6$ V/m. Die mittleren Werte sind somit vergleichbar mit den konstanten Werten, die für das Querschnittmodell angenommen wurden (vgl. Abb. 5.20). In

Abbildung 5.21 ist die potentielle Energie $U(z)$ für die Translokation der DNA, von $z = -80$ nm bis $z = 80$ nm für Gatespannungen von 0.1 V und 0.3 V zu sehen. z bezeichnet dabei die Position des Massenmittelpunktes der DNA entlang x_2 in Abb. 4.1. Im Gegensatz zu den Ergebnissen für eine DNA-Translokation ohne

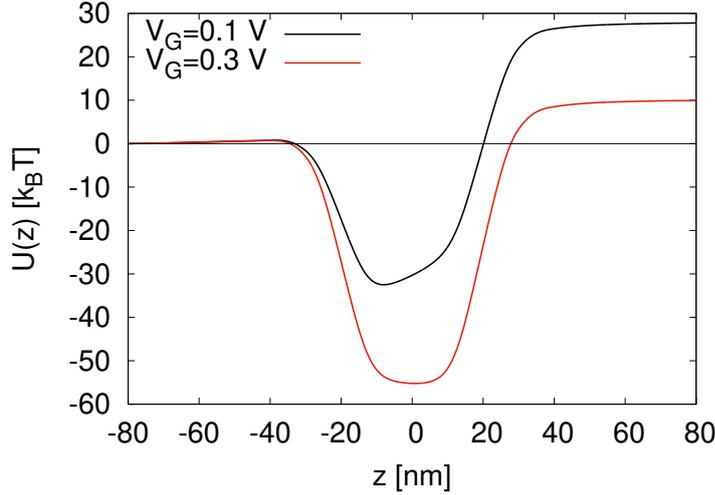


Abbildung 5.21: Potentielle Energie $U(z)$ für die Translokation einer 40 nm langen zylinderförmigen DNA entlang der Symmetrieachse der Pore aus Abb. 4.1, für Gatespannungen von 0.1 V und 0.3 V. Ein Druck von $P = 4.89$ atm ist an der oberen Elektrode in Abb. 4.1 vorgegeben. Der Druck an der unteren Elektrode ist Null. Eine elektrische Potentialdifferenz von 0.05 V ist zwischen der oberen und unteren Elektrode angelegt. Alle anderen Parameter sind wie in Abb. 5.16.

Druckdifferenz über der Membran [71], wird die DNA von beiden Seiten der Membran in die Pore hineingezogen und hat ein tiefes Minimum nahe Porenmitte, welches durch Veränderung der Gate-Spannung von 0.1 V auf 0.3 V in Richtung positiver z -Werte wandert. Für einen DNA-Strang, der weit genug in die Pore hineinragt, wird die radiale Symmetrie durch die positive Gate-Elektrode gebrochen und die Translokation findet im zeitlichen Mittel nicht mehr auf der Symmetrieachse der Pore, sondern im radialen Minimum der potentiellen Energie statt (vgl. Abb. 5.16). Die potentielle Energie für die Translokation stimmt dann nicht mehr mit den Werten aus Abb. 5.21 überein. Für die hier verwendete Membrandicke von $T_m = 15$ nm und eine DNA-Länge von $L = 40$ nm repräsentieren die Ergebnisse aus Abbildung 5.21 die physikalische Situation höchstens für $|z| > 27.5$ nm, also für nicht eingefädelte DNA. Für Werte $|z| \gtrsim 27.5$ ist zu erwarten, dass die Verkippung der potentiellen Energie bereits stark genug ist, um eine vor dem Poreneingang fluktuierende DNA in die Pore zu ziehen.

Aufgrund des zu erwartenden, stetigen Übergang der Energieverläufe in Abb. 5.21 zwischen $V_G = 0.1$ V und $V_G = 0.3$, implizieren die Ergebnisse aus Abb. 5.20 und 5.21 erstens, dass die DNA bezüglich der axialen Koordinate in der Pore gefangen ist und zweitens, dass die axiale Bewegung für eine vollständig eingefädelt DNA, durch Variation der Gatespannung gesteuert werden kann.

5.5 Graphen-Nanoband

Da eine Translokationskontrolle der DNA entlang der Porenwand und ein Einfangen der DNA durch einen externen Druckgradienten realisierbar erscheint, ist es naheliegend diese Translokationskontrolle mit lokalen Detektionsmethoden zu kombinieren. Die Ergebnisse des GNR-Nanoporenmodells aus Abschnitt 4.2.2 werden im Folgenden präsentiert. Abbildung 5.22 zeigt den Strom durch das Graphen-Nanoband für verschiedene Positionen (x_2, x_3) der DNA mit $x_1 = 0$. Die externe Spannung ist $V_{ext} = 0$ V, die Gatespannung beträgt $V_G = 0.15$ V und die Spannungsdifferenz zwischen den beiden Enden des Graphenbandes beträgt $V_{sd} = 10$ mV

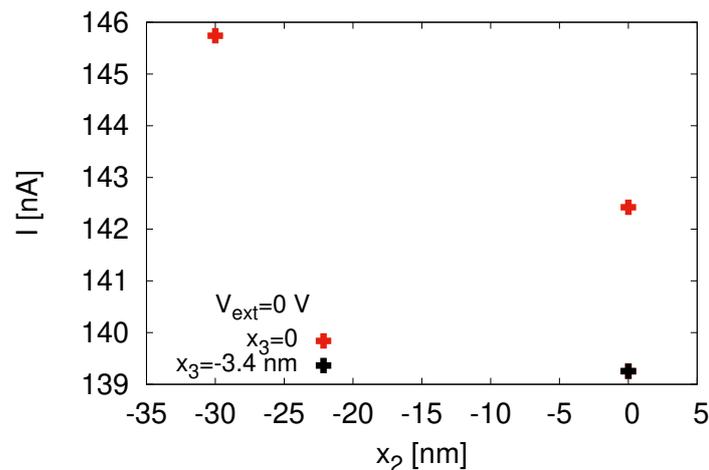


Abbildung 5.22: Strom durch das Graphen-Nanoband für drei verschiedene DNA-Positionen. Eine Spannung $V_{sd} = 0.01$ V ist über die Enden des Graphenbandes angelegt. Die Gatespannung der Membranelektrode beträgt 0.15 V und die externe Spannung beträgt $V_{ext} = 0$ V. Die x_2 -Koordinate beschreibt den Abstand der DNA-Mitte von der Porenmitte entlang der Symmetrieachse der Pore, x_3 beschreibt die laterale Auslenkung der DNA in der Pore. Alle anderen Parameter des Graphenbandes und der DNA sind in Abschnitt 4.2.2 auf Seite 37 beschrieben. Die restlichen Parameter des Porenmodells sind wie in Abb. 5.16.

Für $x_2 = -30$ nm, ist die DNA weit von der Pore und vom GNR entfernt. Es fließt

ein Strom von etwa 146 nA durch den GNR. Der ohmsche Widerstand liegt bei etwa $68 \text{ k}\Omega$, was im Bereich der gemessenen Widerstände für ein ähnliches experimentelles System liegt (siehe Bild 2 b), c) in [28]). Für $(x_2 = 0 \text{ nm}, x_3 = 0 \text{ nm})$ befindet sich die DNA in der Mitte der Pore. Dabei ragt ein Ende der DNA ein kleines Stück über den GNR Rand aus der Pore hinaus. Der Strom im GNR fällt dabei auf etwa 142.5 nA ab und verringert sich nochmals auf einen Wert von 139 nA, wenn die DNA radial in Richtung Porenwand ($x_2 = 0 \text{ nm}, x_3 = -3.4 \text{ nm}$, schwarzer Punkt in Abb. 5.22) verschoben wird. Der Strom ist somit stark vom Abstand der DNA zum GNR abhängig.

Intuitiv ist klar, dass die negativen Ladungsträger des GNRs von der negativ geladenen DNA verdrängt werden, sobald die DNA sich nahe genug am GNR befindet. Diese Verdrängung führt dazu, dass die lokale Leitfähigkeit in diesem Bereich sinkt und die Stromstärke im Vergleich zur leeren Pore abnimmt. Für die hier gewählte Bulkkonzentration von 10 mM und die damit assoziierte Debye-Länge von etwa 3 nm, ist der Gate-Effekt schon messbar, wenn sich die DNA in der Porenmitte befindet. Die Verdrängung der Leitungselektronen im Graphen ist umso stärker, desto näher die DNA dem GNR ist. Dieses Verhalten wird auch durch Abbildung 5.23 bestätigt, in der die Ladungsträgerdichte im Graphenband für $x_2 = -30 \text{ nm}, x_3 = 0 \text{ nm}$ (links) und für $x_2 = 0 \text{ nm}, x_3 = -3.4 \text{ nm}$ (rechts) dargestellt ist. Die externe Spannung beträgt $V_{ext} = 0 \text{ V}$.

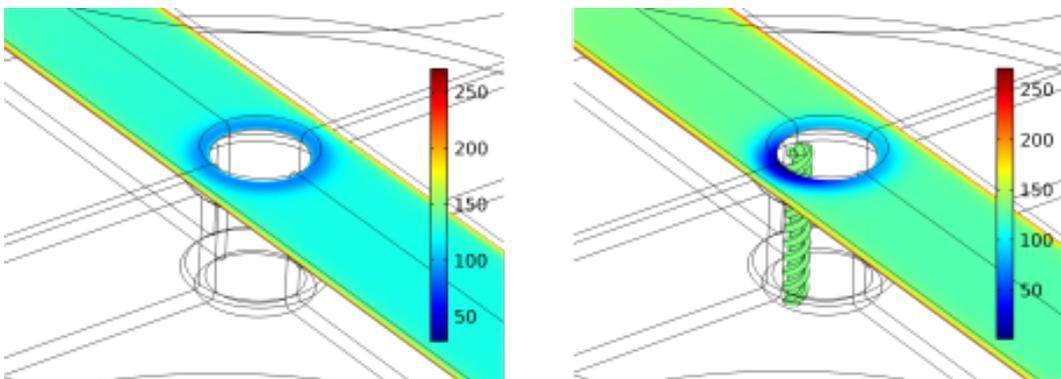


Abbildung 5.23: DNA Gate-Effekt in der Nähe eines GNRs. Die Farbskala gibt die Ladungsträgerdichte der Elektronen in mM an. Links: Leere GNR-Nanopore. Rechts: GNR-Nanopore mit DNA.

Des Weiteren ist der Effekt der DNA auf den GNR-Strom für die hier gewählte radiale Verschiebung in x_3 -Richtung maximal, da die DNA sich nahe zur Engstelle des GNRs befindet (siehe Abb. 4.1 und 4.2). Dort sind Widerstand und somit Potentialabfall im GNR am höchsten. Das radiale Minimum der potentiellen Energie

ist winkelunabhängig, da die Gate-Elektrode vollständig um die Pore revolviert ist. Die x_3 -Richtung ist somit nicht ausgezeichnet. Um ein radiales Minimum der potentiellen Energie in x_3 Richtung zu forcieren, müsste die Gate-Elektrode ausgehend von der x_3 -Achse lediglich partiell um die Pore revolviert sein. Die Auswirkungen auf die Translokationskontrolle mittels Druckes müsste in diesem Fall neu evaluiert werden.

Für eine externe Spannung von 0.05 V sind die Ergebnisse des Stroms durch den GNR in Abb. 5.24 abgebildet. Der Strom für die leere Pore steigt deutlich auf knapp 182 nA an, da die positive externe Spannung in der Flüssigkeit oberhalb des GNRs zusätzliche Ladungsträger im Graphen induziert und somit eine erhöhte Leitfähigkeit ermöglicht. In der Tat ergibt eine Berechnung der mittleren Ladungsträgerdichte im GNR etwa $n = 95 \text{ mol/m}^3$, für eine leer Pore ohne externe Spannung. Dieser Wert ist dreimal so hoch wie die vorgegebene Bulkladungsdichte an den Graphenkontakten ($n = n_0 = 28 \text{ mol/m}^3$), da die Oberflächenladung des Graphens durch zusätzlich induzierte Leitungselektronen abgeschirmt wird. Für eine externe Spannung von 50 mV steigt die mittlere Ladungsdichte im Graphen nochmals auf 119 mol/m^3 an, was sich im Graphenstrom bemerkbar macht.

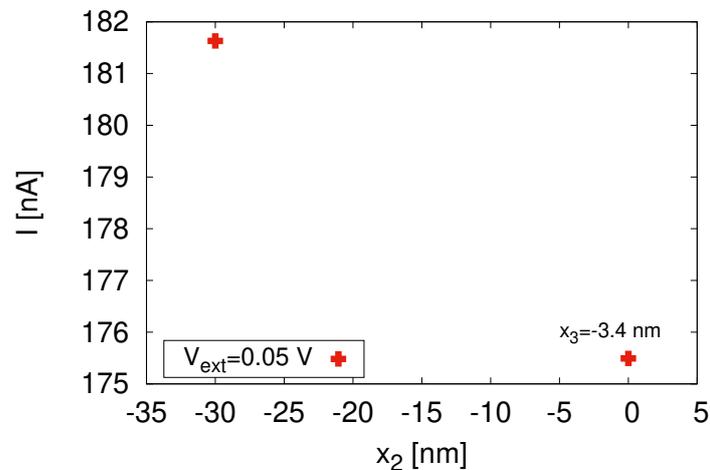


Abbildung 5.24: Strom durch das Graphenband für verschiedene Positionen der DNA. Bis auf eine externe Spannung von $V_{ext} = 0.05 \text{ V}$ sind alle Parameter wie in Abbildung 5.22.

In Experimenten [27, 28] betragen die absoluten Änderungen des Graphenstroms unter ähnlichen Bedingungen (V_{sd} im Bereich von wenigen 10 mV) wie in unserem Modell, etwa 4 - 10 nA. Die Stromänderungen im Graphen betragen in unserem Modell mit und ohne externe Spannung etwa 6 - 7 nA und liegen somit im Rahmen

der experimentell bestimmten Stromänderungen. Gemessen an der Simplizität des Graphen-Modells, ist das Maß an quantitativer Übereinstimmung überraschend. Auf der anderen Seite spricht dieses Ergebnis auch dafür, dass die Modellannahmen valide sind und weitere Untersuchungen auf der Ebene der Kontinuumsphysik das Potential bieten, weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der Stromänderung zu gewinnen, um das Design eines GNR-Nanoporensensors zu optimieren.

Um die Experimente von Traversi et. al. [27] und Heerema et. al. [28] im Rahmen der Kontinuumsbeschreibung genauer zu modellieren, müsste das Graphenband größer dimensioniert sein [27] und die Bulkkonzentration der wässrigen Lösung auf 1000 mM angehoben werden. Da wir uns mit den zur Verfügung stehenden Rechenkapazitäten schon am Limit des Machbaren bewegt haben, sind beide Optionen unvorteilhaft, da die erforderliche Anzahl an Gitterpunkten in unserem FEM-Setup und damit die Anforderungen an den Speicherbedarf erhöht werden müssten.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die kontrollierte DNA Translokation durch Nanoporen in beschichteten Gate-Elektroden-Membranen in Verbindung mit einem optional aufgebrachtem Graphen-Band unter dem Einfluss verschiedener Beschichtungsmaterialien untersucht. Der Fokus lag auf den Kräften, die zwischen der Porenwand und dem in der Pore befindlichen Teil der DNA wirken. Als Modellierungswerkzeug diente uns ein Kontinuum-Modell bestehend aus den gekoppelten Poisson-, Nernst-Planck- und Stokes Gleichungen, die angesichts ihrer Unzulänglichkeiten hinsichtlich der Modellierung molekularer Details, dennoch valide qualitative bis quantitative Resultate im Vergleich mit Experimenten liefern [65, 84, 100–102]. Um optimale Parameter für die Kontrolle der Translokation zu finden und die physikalischen Gründe für das resultierende Systemverhalten zu verstehen, haben wir sowohl analytische Rechnungen als auch Parameterstudien in numerischen Modellen durchgeführt. Die analytischen Rechnungen dienten dabei sowohl als Ausgangsbasis für die Eingrenzung des Parameterraums in der numerischen Untersuchung komplexer geometrischer Modelle als auch dem Grundverständnis der physikalischen Eigenschaften und Mechanismen von elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen gelöster DNA und geladenen Oberflächen. Mit Hilfe der eindimensionalen analytischen Approximation haben wir gezeigt, dass die Wechselwirkungen zwischen einer dielektrisch beschichteten Elektrode und einem DNA Strang, abhängig von den Parametern des Systems, tiefe Minima aufweist, deren Abstand zur Elektrode und deren Tiefe sich mittels des Elektrodenpotentials steuern lassen. Aus den Ergebnissen der eindimensionalen Approximation haben wir den Parameterraum für Untersuchungen in komplexeren Modellen abgeleitet und im Vergleich dazu die Limitationen des eindimensionalen Modells aufgezeigt.

Obwohl das zweidimensionale Modell viele Einschränkungen hinsichtlich der Modellierbarkeit aufweist, zeigen die Ergebnisse im Vergleich mit dem dreidimensionalen Modell einen hohen Übereinstimmungsgrad bezüglich der Wechselwirkungsenergien. Diese hohe Übereinstimmung konnten wir ausnutzen um in Parameterstudien die durch Druck und elektrisches Feld induzierte treibende Kraft auf die DNA so einzustellen, dass diese im Minimum der potentiellen Energie im zeitlichen Mittel Null

wird. Die DNA ist dabei sowohl bezüglich der Position entlang der Porenachse als auch bezüglich des zugänglichen Querschnitts der Pore gefangen.

Mit dem Ziel der Detektion von DNA haben wir in einem weiteren Schritt ein Graphen Nanoband auf die Membran des dreidimensionalen Modells aufgebracht, über dessen Länge ein Potential abfällt. Der berechnete Widerstand des Graphen-Bandes lag dabei im Bereich von experimentell gemessenen Werten. Je näher die DNA an die Engstelle im GNR kam, desto größer wurde der Widerstand. Beim Anlegen einer äußeren Spannung über der Membran änderte sich der Basisstrom des GNRs in quantitativer Übereinstimmung mit Experimenten.

Aus experimenteller Sicht sind Druck-Spannungskontrolle der DNA und die Detektion mittels GNR bereits unabhängig voneinander realisiert worden. Die Kombination dieser beiden Mechanismen, mit der in dieser Arbeit entwickelten Positionskontrolle in der Pore, die aufgrund der Abstandssensitivität für die Detektion mittels GNR ausschlaggebend ist, wäre ein interessanter experimenteller Untersuchungsgegenstand. Damit ließen sich zumindest theoretisch einige einschränkende Effekte der bisherigen Experimente und Untersuchungen zur DNA Sequenzierung durch künstlich hergestellte Nanoporen minimieren.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Sanger and A. Coulson. A rapid method for determining sequences in DNA by primed synthesis with DNA polymerase. *Journal of Molecular Biology*, 94(3):441 – 448, 1975.
- [2] F. Sanger, S. Nicklen, and A. R. Coulson. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 74(12):5463–5467, 1977.
- [3] Method of the year. *Nature Methods*, 5:1, 2008. Editorial.
- [4] Method of the year 2013. *Nature Methods*, 11:1, 2013. Editorial.
- [5] E. R. Mardis and R. K. Wilson. Cancer genome sequencing: a review. *Human Molecular Genetics*, 18(R2):R163–R168, 2009.
- [6] Y.-H. Rogers and C. Zhang. Chapter 2 - genomic technologies in medicine and health: Past, present, and future. In D. Kumar and S. Antonarakis, editors, *Medical and Health Genomics*, pages 15 – 28. Academic Press, Oxford, 2016.
- [7] H. Nakagawa and M. Fujita. Whole genome sequencing analysis for cancer genomics and precision medicine. *Cancer Science*, 109(3):513–522, 2018.
- [8] S. Damodaran, M. F. Berger, and S. Roychowdhury. Clinical tumor sequencing: opportunities and challenges for precision cancer medicine. *American Society of Clinical Oncology educational book. American Society of Clinical Oncology. Annual Meeting*, pages e175–e182, 2015.
- [9] U.S. Department of Energy. Human genome project information archive. Available at: https://web.ornl.gov/sci/techresources/Human_Genome/project/index.shtml, Stand: 13.05.2020.
- [10] J. M. Archibald. *Genomics: A Very Short Introduction*. Oxford University Press, Inc., New York, NY, USA, 2018.

-
- [11] H. A. Lewin, G. E. Robinson, W. J. Kress, W. J. Baker, J. Coddington, K. A. Crandall, R. Durbin, S. V. Edwards, F. Forest, M. T. P. Gilbert, M. M. Goldstein, I. V. Grigoriev, K. J. Hackett, D. Haussler, E. D. Jarvis, W. E. Johnson, A. Patrinos, S. Richards, J. C. Castilla-Rubio, M.-A. van Sluys, P. S. Soltis, X. Xu, H. Yang, and G. Zhang. Earth biogenome project: Sequencing life for the future of life. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018.
- [12] Y. Feng, Y. Zhang, C. Ying, D. Wang, and C. Du. Nanopore-based fourth-generation DNA sequencing technology. *Genomics, proteomics & bioinformatics*, 18, 2015.
- [13] S. Hansen, O. Faye, S. Sanabani, F. Martin, S. Böhlken-Fascher, A. Sall, M. Bekaert, M. Weidmann, C.-P. Cherny, and A. Abd El Wahed. Rapid outbreak identification using point of need nanopore sequencing. *International Journal of Infectious Diseases*, 79:37, 2019.
- [14] J. Quick, P. Ashton, S. Calus, C. Chatt, S. Gossain, J. Hawker, S. Nair, K. Neal, K. Nye, T. Peters, E. De Pinna, E. Robinson, K. Struthers, M. Webber, A. Catto, T. J. Dallman, P. Hawkey, and N. J. Loman. Rapid draft sequencing and real-time nanopore sequencing in a hospital outbreak of salmonella. *Genome Biology*, 16(1):114, 2015.
- [15] L. B. Jorde and S. P. Wooding. Genetic variation, classification and 'race'. *Nature Genetics*, 36:S28, 2004.
- [16] P. K. Gupta. Single-molecule DNA sequencing technologies for future genomics research. *Trends in Biotechnology*, 26(11):602 – 611, 2008.
- [17] E. E. Schadt, S. Turner, and A. Kasarskis. A window into third-generation sequencing. *Human Molecular Genetics*, 19(R2):R227–R240, 2010.
- [18] A. L. Greninger, S. N. Naccache, S. Federman, G. Yu, P. Mbala, V. Bres, D. Stryke, J. Bouquet, S. Somasekar, J. M. Linnen, R. Dodd, P. Mulembakani, B. S. Schneider, J.-J. Muyembe-Tamfum, S. L. Stramer, and C. Y. Chiu. Rapid metagenomic identification of viral pathogens in clinical samples by real-time nanopore sequencing analysis. *Genome Medicine*, 7(1):99, 2015.
- [19] L. Zhao, H. Zhang, M. V. Kohnen, K. V. S. K. Prasad, L. Gu, and A. S. N. Reddy. Analysis of transcriptome and epitranscriptome in plants using pacbio

- iso-seq and nanopore-based direct RNA sequencing. *Frontiers in Genetics*, 10:253, 2019.
- [20] H. Lu, F. Giordano, and Z. Ning. Oxford nanopore minion sequencing and genome assembly. *Genomics, Proteomics & Bioinformatics*, 14(5):265 – 279, 2016.
- [21] R. W. DeBlois and C. P. Bean. Counting and sizing of submicron particles by the resistive pulse technique. *Review of Scientific Instruments*, 41(7):909–916, 1970.
- [22] J. J. Kasianowicz, E. Brandin, D. Branton, and D. W. Deamer. Characterization of individual polynucleotide molecules using a membrane channel. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93(24):13770–13773, 1996.
- [23] E. L. van Dijk, Y. Jaszczyszyn, D. Naquin, and C. Thermes. The third revolution in sequencing technology. *Trends in Genetics*, 34(9):666 – 681, 2018.
- [24] Q. Chen and Z. Liu. Fabrication and applications of solid-state nanopores. *Sensors*, 19(8), 2019.
- [25] D. V. Verschueren, S. Pud, X. Shi, L. De Angelis, L. Kuipers, and C. Dekker. Label-free optical detection of DNA translocations through plasmonic nanopores. *ACS Nano*, 13(1):61–70, 2019.
- [26] A. P. Ivanov, E. Instuli, C. M. McGilvery, G. Baldwin, D. W. McComb, T. Albrecht, and J. B. Edel. DNA tunneling detector embedded in a nanopore. *Nano letters*, 11(1):279–285, 2010.
- [27] F. Traversi, C. Raillon, S. M. Benameur, K. Liu, S. Khlybov, M. Tosun, D. Krasnozhan, A. Kis, and A. Radenovic. Detecting the translocation of DNA through a nanopore using graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 8:939, 2013. Article.
- [28] S. J. Heerema, L. Vicarelli, S. Pud, R. N. Schouten, H. W. Zandbergen, and C. Dekker. Probing DNA translocations with inplane current signals in a graphene nanoribbon with a nanopore. *ACS Nano*, 12(3):2623–2633, 2018.
- [29] M. Puster, A. Balan, J. A. Rodríguez-Manzo, G. Danda, J.-H. Ahn, W. Parkin, and M. Drndić. Cross-talk between ionic and nanoribbon current signals in graphene nanoribbon-nanopore sensors for single-molecule detection. *Small*, 11(47):6309–6316, 2015.

-
- [30] P. Xie, Q. Xiong, Y. Fang, Q. Qing, and C. M. Lieber. Local electrical potential detection of DNA by nanowire-nanopore sensors. *Nature Nanotechnology*, 7:119, 2011.
- [31] J. Feng, K. Liu, R. D. Bulushev, S. Khlybov, D. Dumcenco, A. Kis, and A. Radenovic. Identification of single nucleotides in mos2 nanopores. *Nature Nanotechnology*, 10:1070, 2015.
- [32] K. Venta, G. Shemer, M. Puster, J. A. Rodríguez-Manzo, A. Balan, J. K. Rosenstein, K. Shepard, and M. Drndić. Differentiation of short, single-stranded DNA homopolymers in solid-state nanopores. *ACS Nano*, 7(5):4629–4636, 2013.
- [33] M. Tsutsui, M. Taniguchi, K. Yokota, and T. Kawai. Identifying single nucleotides by tunnelling current. *Nature Nanotechnology*, 5:286, 2010.
- [34] K. K. Saha, M. Drndić, and B. K. Nikolić. DNA base-specific modulation of microampere transverse edge currents through a metallic graphene nanoribbon with a nanopore. *Nano Letters*, 12(1):50–55, 2012.
- [35] H. Sadeghi, L. Algaragholy, T. Pope, S. Bailey, D. Visontai, D. Manrique, J. Ferrer, V. Garcia-Suarez, S. Sangtarash, and C. J. Lambert. Graphene sculptured nanopores for DNA nucleobase sensing. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(24):6908–6914, 2014.
- [36] F.-P. Ouyang, S.-L. Peng, H. Zhang, L.-B. Weng, and H. Xu. A biosensor based on graphene nanoribbon with nanopores: a first-principles devices-design. *Chinese Physics B*, 20(5):058504, 2011.
- [37] T. Nelson, B. Zhang, and O. V. Prezhdo. Detection of nucleic acids with graphene nanopores: Ab initio characterization of a novel sequencing device. *Nano Letters*, 10(9):3237–3242, 2010.
- [38] S. J. Heerema and C. Dekker. Graphene nanodevices for DNA sequencing. *Nature Nanotechnology*, 11:127–136, 2016.
- [39] T. Ahmed, J. T. Haraldsen, J. J. Rehr, M. D. Ventra, I. Schuller, and A. V. Balatsky. Correlation dynamics and enhanced signals for the identification of serial biomolecules and DNA bases. *Nanotechnology*, 25(12):125705, 2014.
- [40] D. Fologea, J. Uplinger, B. Thomas, D. S. McNabb, and J. Li. Slowing DNA translocation in a solid-state nanopore. *Nano Letters*, 5(9):1734–1737, 2005.

- [41] S. W. Kowalczyk, D. B. Wells, A. Aksimentiev, and C. Dekker. Slowing down DNA translocation through a nanopore in lithium chloride. *Nano Letters*, 12(2):1038–1044, 2012.
- [42] S. Banerjee, J. Wilson, J. Shim, M. Shankla, E. A. Corbin, A. Aksimentiev, and R. Bashir. Slowing DNA transport using graphene–DNA interactions. *Advanced Functional Materials*, 25(6):936–946, 2015.
- [43] N. Di Fiori, A. Squires, D. Bar, T. Gilboa, T. D. Moustakas, and A. Meller. Optoelectronic control of surface charge and translocation dynamics in solid-state nanopores. *Nature Nanotechnology*, 8:946, 2013. Article.
- [44] B. Lu, D. P. Hoogerheide, Q. Zhao, H. Zhang, Z. Tang, D. Yu, and J. A. Golovchenko. Pressure-controlled motion of single polymers through solid-state nanopores. *Nano Letters*, 13(7):3048–3052, 2013.
- [45] B. Luan, C. Wang, A. Royyuru, and G. Stolovitzky. Controlling the motion of DNA in a nanochannel with transversal alternating electric voltages. *Nanotechnology*, 25(26):265101, 2014.
- [46] B. Luan. Radial dependence of DNA translocation velocity in a solid-state nanopore. *Microchimica Acta*, 183(3):995–1002, 2016.
- [47] K.-B. Park, H.-J. Kim, Y.-H. Kang, J.-S. Yu, H. Chae, K. Lee, H.-M. Kim, and K.-B. Kim. Highly reliable and low-noise solid-state nanopores with an atomic layer deposited zno membrane on a quartz substrate. *Nanoscale*, 9:18772–18780, 2017.
- [48] Y. Liu and L. Yobas. Slowing DNA translocation in a nanofluidic field-effect transistor. *ACS Nano*, 10(4):3985–3994, 2016.
- [49] P.-C. Yen, C.-H. Wang, G.-J. Hwang, and Y. C. Chou. Gate effects on DNA translocation through silicon dioxide nanopore. *Review of Scientific Instruments*, 83(3):034301, 2012.
- [50] M. Tsutsui, Y. He, M. Furuhashi, S. Rahong, M. Taniguchi, and T. Kawai. Transverse electric field dragging of DNA in a nanochannel. *Scientific Reports*, 2:394, 2012.
- [51] J. Larkin, R. Henley, D. C. Bell, T. Cohen-Karni, J. K. Rosenstein, and M. Wanunu. Slow DNA transport through nanopores in hafnium oxide membranes. *ACS Nano*, 7(11):10121–10128, 2013.

-
- [52] Y. He, M. Tsutsui, C. Fan, M. Taniguchi, and T. Kawai. Gate manipulation of DNA capture into nanopores. *ACS Nano*, 5(10):8391–8397, 2011.
- [53] Y. He, M. Tsutsui, C. Fan, M. Taniguchi, and T. Kawai. Controlling DNA translocation through gate modulation of nanopore wall surface charges. *ACS nano*, 5(7):5509–5518, 2011.
- [54] B. M. Venkatesan, D. Estrada, S. Banerjee, X. Jin, V. E. Dorgan, M.-H. Bae, N. R. Aluru, E. Pop, and R. Bashir. Stacked graphene-al₂o₃ nanopore sensors for sensitive detection of DNA and DNA–protein complexes. *ACS Nano*, 6(1):441–450, 2012.
- [55] J. Bai, D. Wang, S.-w. Nam, H. Peng, R. Bruce, L. Gignac, M. Brink, E. Kratschmer, S. Rossnagel, P. Waggoner, K. Reuter, C. Wang, Y. Astier, V. Balagurusamy, B. Luan, Y. Kwark, E. Joseph, M. Guillorn, S. Polonsky, A. Royyuru, S. Papa Rao, and G. Stolovitzky. Fabrication of sub-20 nm nanopore arrays in membranes with embedded metal electrodes at wafer scales. *Nanoscale*, 6:8900–8906, 2014.
- [56] B. Luan, H. Peng, S. Polonsky, S. Rossnagel, G. Stolovitzky, and G. Martyna. Base-by-base ratcheting of single stranded DNA through a solid-state nanopore. *Phys. Rev. Lett.*, 104:238103, 2010.
- [57] B. Lu, D. P. Hoogerheide, Q. Zhao, and D. Yu. Effective driving force applied on DNA inside a solid-state nanopore. *Phys. Rev. E*, 86:011921, 2012.
- [58] A. Castellanos, A. Ramos, A. Gonzalez, N. G. Green, and H. Morgan. Electrohydrodynamics and dielectrophoresis in microsystems: scaling laws. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(20):2584, 2003.
- [59] J.D. Jackson. *Klassische Elektrodynamik*. de Gruyter, fourth edition, 2006.
- [60] L.D. Landau, E.M. Lifschitz. *Elektrodynamik der Kontinua*. Lehrbuch der theor. Physik (Bd. 8). Harri Deutsch, fifth edition, 1990.
- [61] L.D. Landau, E.M. Lifschitz. *Hydrodynamik*. Lehrbuch der theor. Physik (Bd. 6). Harri Deutsch, fifth edition, 1991, 2007.
- [62] D. Acheson. *Elementary Fluid Dynamics*. Comparative Pathobiology - Studies in the Postmodern Theory of Education. Clarendon Press, 1990.
- [63] H. Bruus. *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 2008.

- [64] J. Masliyah and S. Bhattacharjee. *Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena*. Wiley, 2006.
- [65] S. Ghosal. Effect of salt concentration on the electrophoretic speed of a polyelectrolyte through a nanopore. *Physical review letters*, 98(23):238104, 2007.
- [66] H. Ohshima. *Biophysical chemistry of biointerfaces*. John Wiley & Sons, 2011.
- [67] D. Bauer. *Adsorption von kationischen Polyelektrolyten verschiedener Molmassen und Ladungsdichten und deren Einfluss auf das Stabilitäts- und Flockungsverhalten von Silika-Suspensionen*. Herbert Utz Verlag, 1997.
- [68] S. Allison, C. Chen, and D. Stigter. The length dependence of translational diffusion, free solution electrophoretic mobility, and electrophoretic tether force of rigid rod-like model duplex DNA. *Biophysical Journal*, 81(5):2558 – 2568, 2001.
- [69] M. D. Barkley and B. H. Zimm. Theory of twisting and bending of chain macromolecules; analysis of the fluorescence depolarization of DNA. *The Journal of Chemical Physics*, 70(6):2991–3007, 1979.
- [70] T. Töws and P. Reimann. Lateral trapping of DNA inside a voltage gated nanopore. *Phys. Rev. E*, 95:062413, 2017.
- [71] S. Getfert, T. Töws, and P. Reimann. Opposite translocation of long and short oligomers through a nanopore. *Phys. Rev. E*, 87:062710, 2013.
- [72] A. Belkin, A. Bezryadin, L. Hendren, and A. Hubler. Recovery of alumina nanocapacitors after high voltage breakdown. *Scientific Reports*, 7(1):932, 2017.
- [73] Y. Wang, Q. Chen, T. Deng, and Z. Liu. Nanopore fabricated in pyramidal hfo2 film by dielectric breakdown method. *Applied Physics Letters*, 111(14):143103, 2017.
- [74] A. Benke, M. Mertig, and W. Pompe. PH- and salt-dependent molecular combing of DNA: experiments and phenomenological model. *Nanotechnology*, 22(3):035304, 2010.
- [75] S.-W. Nam, M. J. Rooks, K.-B. Kim, and S. M. Rossnagel. Ionic field effect transistors with sub-10 nm multiple nanopores. *Nano Letters*, 9(5):2044–2048, 2009.

- [76] E. H. Trepagnier, A. Radenovic, D. Sivak, P. Geissler, and J. Liphardt. Controlling DNA capture and propagation through artificial nanopores. *Nano Letters*, 7(9):2824–2830, 2007.
- [77] B. M. Venkatesan, A. B. Shah, J.-M. Zuo, and R. Bashir. DNA sensing using nanocrystalline surface-enhanced al₂o₃ nanopore sensors. *Advanced Functional Materials*, 20(8):1266–1275, 2010.
- [78] M. Mandelkern, J. G. Elias, D. Eden, and D. M. Crothers. The dimensions of DNA in solution. *Journal of Molecular Biology*, 152(1):153 – 161, 1981.
- [79] J. D. Watson and F. H. C. Crick. Molecular structure of nucleic acids: A structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature*, 171(4356):737–738, 1953.
- [80] J. Fang, W. G. Vandenberghe, and M. V. Fischetti. Microscopic dielectric permittivities of graphene nanoribbons and graphene. *Physical Review B*, 94(4):045318, 2016.
- [81] M. G. Ancona. Electron transport in graphene from a diffusion-drift perspective. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(3):681–689, 2010.
- [82] H. E. Romero, N. Shen, P. Joshi, H. R. Gutierrez, S. A. Tadigadapa, J. O. Sofo, and P. C. Eklund. n-type behavior of graphene supported on si/sio₂ substrates. *ACS Nano*, 2(10):2037–2044, 2008.
- [83] G. Kar, S. Chander, and T. Mika. The potential energy of interaction between dissimilar electrical double layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(2):347 – 355, 1973.
- [84] S. Ghosal, J. D. Sherwood, and H.-C. Chang. Solid-state nanopore hydrodynamics and transport. *Biomicrofluidics*, 13(1):011301, 2019.
- [85] M. Abramowitz and I. A. Stegun. *Handbook of mathematical functions: with formulas, graphs, and mathematical tables*, volume 55. Courier Corporation, 1965.
- [86] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George. Low-temperature al₂o₃ atomic layer deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4):639–645, 2004.
- [87] Z. Jiang and D. Stein. Electrofluidic gating of a chemically reactive surface. *Langmuir*, 26(11):8161–8173, 2010.

- [88] J. Larkin, R. Y. Henley, M. Muthukumar, J. Rosenstein, and M. Wanunu. High-bandwidth protein analysis using solid-state nanopores. *Biophysical Journal*, 106(3):696 – 704, 2014.
- [89] J. Robertson. High dielectric constant gate oxides for metal oxide si transistors. *Reports on Progress in Physics*, 69(2):327–396, 2005.
- [90] A. Körtge, P. Elter, R. Lange, and U. Beck. Simulation of the electric field distribution near a topographically nanostructured titanium-electrolyte interface: Influence of the passivation layer. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 2013.
- [91] A. Niskanen, K. Arstila, M. Leskelä, and M. Ritala. Radical enhanced atomic layer deposition of titanium dioxide. *Chemical Vapor Deposition*, 13(4):152–157, 2007.
- [92] J. F. Conley, Y. Ono, R. Solanki, G. Stecker, and W. Zhuang. Electrical properties of hfo₂ deposited via atomic layer deposition using hf(no₃)₄ and h₂o. *Applied Physics Letters*, 82(20):3508–3510, 2003.
- [93] J. L. Parker and P. M. Claesson. Forces between hydrophobic silanated glass surfaces. *Langmuir*, 10:635–639, 1994.
- [94] P. Chen, T. Mitsui, D. B. Farmer, J. Golovchenko, R. G. Gordon, and D. Branton. Atomic layer deposition to fine-tune the surface properties and diameters of fabricated nanopores. *Nano Letters*, 4(7):1333–1337, 2004.
- [95] Z. K. Hulings, D. V. Melnikov, and M. E. Gracheva. Brownian dynamics simulations of the ionic current traces for a neutral nanoparticle translocating through a nanopore. *Nanotechnology*, 29(44):445204, 2018.
- [96] D. P. Hoogerheide, B. Lu, and J. A. Golovchenko. Pressure–voltage trap for DNA near a solid-state nanopore. *ACS Nano*, 8(7):7384–7391, 2014.
- [97] H. Zhang, Q. Zhao, Z. Tang, S. Liu, Q. Li, Z. Fan, F. Yang, L. You, X. Li, J. Zhang, and D. Yu. Slowing down DNA translocation through solid-state nanopores by pressure. *Small*, 9(24):4112–4117, 2013.
- [98] I. Kosztin. Non-equilibrium statistical mechanics, 2000. Available at: <http://www.ks.uiuc.edu/~kosztin/PHYCS498NSM/>, Stand: 13.05.2020.

- [99] J. Choi, M. Cargnello, C. B. Murray, N. Clarke, K. I. Winey, and R. J. Composto. Fast nanorod diffusion through entangled polymer melts. *ACS Macro Letters*, 4(9):952–956, 2015.
- [100] L. Galla, A. J. Meyer, A. Spiering, A. Sischka, M. Mayer, A. R. Hall, P. Reimann, and D. Anselmetti. Hydrodynamic slip on DNA observed by optical tweezers-controlled translocation experiments with solid-state and lipid-coated nanopores. *Nano Letters*, 14(7):4176–4182, 2014.
- [101] A. Dinler, K. Kececi, D. Kaya, and D. Yilmaz. Investigating the effect of charged components on translocation of dna molecules in track-etched nanopores. *IEEE Sensors Journal*, 20(8):4041–4046, 2020.
- [102] S. Ghosal. Electrophoresis of a polyelectrolyte through a nanopore. *Phys. Rev. E*, 74:041901, Oct 2006.