

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Ivana V. Đurišić

**Elektronski transport i rektifikacija
transverzalne električne struje kroz DNK
nukleotide u nanoprocepu**

Doktorska disertacija

Beograd, 2022

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Ivana V. Đurišić

**Electronic transport and rectification of
transversal electric current through DNA
nucleotides in a nanogap**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2022

Mentor: dr Miloš Dražić, naučni saradnik, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd

Članovi komisije:

1. **Prof. dr Goran Poparić**, redovni professor, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu
2. **Prof. dr Božidar Nikolić** vanredni professor, Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu
3. **dr Željko Šljivančanin**, naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke "Vinča", Beograd

Datum odbrane: _____

Zahvalnice

Neizmernu zahvalnost dugujem članovima Laboratorije za nanobiotehnologije Instituta za multidisciplinarna istraživanja na savetima, pomoći, motivaciji i strpljenju, konstruktivnoj saradnji i razumevanju, bez kojih ne bih uspela da završim ovaj zadatak kvalitetno i uspešno.

Hvala našem rukovodiocu dr Radomiru Žikiću koji je bio tu uvek i za sve, ljudski i nesebično.

Hvala mom mentoru dr Milošu Dražiću i kolegama dr Vladimiru Jovanoviću i dr Aleksandru Tomoviću koji su bili svakodnevno uz mene i uz koje je posao bio timska igra.

Hvala dr Marku Spasenoviću, Željku Šljivančaninu i dr Igoru Popovu na uspešnoj saradnji.

Na kraju i uvek, hvala mojoj porodici, na svemu.

Mojoj porodici

Elektronski transport i rektifikacija transverzalne električne struje kroz DNK nukleotide u nanoprocepu

SAŽETAK

Sekvenciranje DNK sledeće generacije (pouzđano, brzo i jeftino i ima mogućnost očitavanja sekvence lanaca dužine jednog hromozoma), značajno je za primene u zdravstvu, naročito u personalizovanoj medicini, biotehnologiji i bezbednosti, sa mogućim dubokim uticajem na društvo. pristupi zasnovani na nanoporama pojavili su se kao platforme za sekvenciranje DNK i proteina, gde varijacija jonske struje tokom elektroforetičke translokacije jednolančane DNK (jDNK) kroz nanoporu dekodira sekvencu nukleotida. Uprkos napretku, izazovi u rezoluciji i očitavanju dugačkih lanaca zahtevaju nove pristupe. Zbog povećanja rezolucije, nanoelektrode se mogu postaviti na obodima nanopore da bi se iskoristila transverzalna elektronska struja tuneliranja kroz nukleotide i unakrsno korelirala sa jonskom radi pouzdanijeg očitavanja.

U ovoj disertaciji [1,2,3] izučavane su elektronske i transportne osobine nukleotida u nanoprocepu između elektroda od ugljeničnih nanocevi terminisanih azotom u cilju njihove moguće primene u sekvenciranju jDNK koristeći teoriju funkcionala gustine i formalizam neravnotežne Grinove funkcije. Na osnovu numerički izračunate I - V karakteristike za različite nukleotide predloženo je da se rektifikacija struje (odgovor na kvadratne pulseve naizmeničnog napona) nukleotida koristi kao dobar parametar za očitavanje sekvence DNK koji poseduje rezoluciju od jednog nukleotida zbog svoje visoke selektivnosti i robustnosti orijentacije molekula u odnosu na elektrode. Rektifikacija nastaje zbog naponske zavisnosti asimetrije otpora na interfejsima nukleotid-elektroda. Asimetrija indukuje naelektrisanje molekula i to da energija HOMO prati promenu elektrohemijskog potencijala jedne od elektroda, potpomognuto efektom električnog polja unutar procepa izazvanog dipolima na krajevima elektroda.

Ključne reči: sekvenciranje DNK, terminacija, nanoprocep, efekat polja, rektifikacija struje, local gating, elektronski transport, pinovanje molekulskih nivoa, DFT – teorija funkcionala gustine, NEGF – neravnotežna Grinova funkcija

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Nanofizika

Electronic transport and rectification of transversal electric current through DNA nucleotides in a nanogap

SUMMARY

Next-generation DNA sequencing (reliable, fast, and inexpensive, and capable of reading a single-chromosome-size chains) is great importance for applications in healthcare, especially personalized medicine, biotechnology, and security, with potentially profound societal impacts. Nanopore-based approaches have emerged as platforms for DNA and protein sequencing, where ionic current variation during single-stranded DNA (ssDNA) electrophoretic translocation through the nanopore decodes the nucleotide sequence. Despite progress, the challenges in resolving and reading long chains require new approaches. To increase the resolution, side-embedded nanoelectrodes could be placed on nanopore edges to exploit the transverse electronic tunneling current through nucleotides and cross-correlate with the ionic current for a more reliable reading.

In this dissertation, the electronic and transport properties of nucleotides placed in a nanogap between nitrogen-terminated carbon nanotube electrodes were studied for their possible application in ssDNA sequencing using density functional theory and non-equilibrium Green's function formalism. Based on numerically calculated *I-V* characteristics for different nucleotides, a current rectification (response to square pulses of alternating voltage) of nucleotides is proposed as a good parameter for DNA sequence readout with a resolution of one nucleotide due to its high selectivity and robustness to electrode-molecule orientation. Rectification arises because of bias-dependent resistance asymmetry at the nucleotide-electrode interfaces. The asymmetry induces molecular charging and the HOMO energy pinning to the electrochemical potential of one of the electrodes, assisted by an in-gap electric-field effect caused by dipoles at the terminated electrode ends.

Keywords: DNA sequencing, termination, nanogap, field effect, current rectification, local gating, electronic transport, molecular level pinning, DFT – Density Functional Theory, NEGF – Non-Equilibrium Green's Function

Scientific field: Physics

Scientific subfield: Nanophysics

Sadržaj

Uvod.....	1
1 Savremene metode sekvenciranja DNK.....	5
1.1 Molekul DNK.....	5
1.2 Metodi sekvenciranja DNK.....	6
1.3 Metodi sekvenciranja zasnovani na nanoporama.....	7
2 Teorijske i numeričke metode.....	12
2.1 Teorija funkcionala gustine (DFT).....	20
2.2 Pseudopotencijali.....	36
2.3 Metod neravnotežne Grinove funkcije (NEGF).....	40
3 Efekat polja i lokalni gejting u terminisanom nanoprocepu.....	52
3.1 Geometrija i detalji numeričkih računa.....	53
3.2 Efekat polja u praznim nanoprocepima u grafenu.....	57
3.3 Poreklo efekta polja.....	59
3.4 Orijentacija benzena u nanoprocepu.....	63
3.5 Efekat polja u nanoporama u grafenu.....	64
3.6 Efekat polja u nanoprocepima između elektroda od ugljeničnih nanotuba.....	66
3.7 Diskusija i zaključak.....	68
4 Zavisnost HOMO/LUMO energije nukleotida od napona: efekat pinovanja.....	70
4.1 Nukleotidi u nanoprocepu: slabo pinovanje.....	70
4.2 Nukleotidi u nanoprocepu: raspodela naelektrisanja i pinovanje HOMO nivoa.....	83
5 Sekvenciranje DNK pomoću rektifikacije.....	97
5.1 Specifičnost rektifikacije nukleotida.....	97
5.2 Uticaj rotacije.....	100
5.3 Uticaj faktora okoline.....	101
5.4 Mogućnost eksperimentalne realizacije.....	101
Zaključak.....	104
Dodatak.....	106
D1. Efekat lokalnog polja.....	106
D2. Efekat pinovanja.....	112
D3. Procena vremena reakcije nukleotida nakon uključivanja napona.....	116
Bibliografija.....	118

Biografija autora.....	132
Izjava o autorstvu.....	134
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	135
Izjava o korišćenju/	136

Uvod

Pre više od 40 godina započeta su istraživanja koja za cilj imaju sekvenciranje DNK, odnosno očitavanje redosleda parova nuklobaza u lancu [4]. Ljudski genom prvi put je sekvenciran u celosti 2003. godine [5], kao osnovni rezultat trinaestogodišnjeg rada na projektu Human Genome Project (HPG), u okviru koga je kao osnova korišćen Sangerov metod [6] očitavanja redosleda baznih parova DNK. U poslednje dve decenije, razvijen je niz metoda za sekvenciranje DNK [4]. Metode sledeće generacije [7] moraju biti pouzdane, brze i jeftine i da imaju mogućnost očitavanja sekvence jednog jedinog lanaca (dužine jednog hromozoma) u realnom vremenu [8]. One će biti od značaja za primene u zdravstvu, naročito u personalizovanoj medicini, biotehnologiji i bezbednosti, sa mogućim dubokim uticajem na društvo [4]. Zbog ograničene mogućnosti očitavanja veoma dugačkih lanaca, DNK se mora segmentirati ukoliko se primenjuje neki od sadašnjih biohemijskih pristupa, što utiče na broj očitanih baza, brzinu i cenu sekvenciranja [7]. Osim sekvenciranja genoma, analiza strukturnih genetskih varijacija u njima (hromozomske translokacije, inverzije, veliko brisanje, umetanje i dupliciranje) zahteva čitanje sekvence celog hromozoma iz samo jednog originalnog molekula DNK [9]. Uprkos nedavno demonstriranom značajnom napretku u istraživanju sekvenciranja dugačkih lanaca [10], očitavanje sekvenci koje imaju dužinu jednog hromozoma je i dalje veoma zahtevan zadatak.

Pristupi zasnovani na nanoporama pojavili su se kao platforme za sekvenciranje DNK [11] i proteina [8]. U ovim pristupima, meri se jonska struja prilikom prolaska jednolančane DNK (single-stranded DNA – jDNK) kroz nanoporu (translokacija DNK) pomoću elektroforeze. Jonska struja varira u zavisnosti od toga koji nukleotid je unutar nanopore (veći nukleotid – manja jonska struja) tokom translokacije i na osnovu ove varijacije dekodira se sekvenca nukleotida u celokupnom lancu jDNK [12,13,14]. Nanopore mogu biti biološke [15,16,17], proteinske pore u lipidnim membranama, ili čvrste (solid-state) [14,18,19], napravljene u neorganskim materijalima, kao što su Si_3N_4 , MoS_2 ili grafen. Do danas, efikasno sekvenciranje DNK je demonstrirano samo pomoću bioloških nanopora [15,16,17], a čak je i komercijalizovano [10]. Čvrste

nanopore imaju neke značajne prednosti u odnosu na pore u lipidnim membranama, kao što je stabilnost u odnosu na uticaje iz okoline (elektroliti, voda, kiseonik) i mogućnost jednostavne integracije sa komplementarnom metal-oksidi-poluprovodnik (MOS, metal-oxide-semiconductor) tehnologijom.

Da bi se dostigla rezolucija od jednog nukleotida pri sekvenciranju DNK, čvrste membrane koje se uobičajeno koriste (njihova debljina je reda veličine 10-20 nm), u kojima su napravljene nanopore, nisu dovoljno tanke [20,21]. Povećanje rezolucije može se postići korišćenjem transverzalne elektronske struje tuneliranja kroz nukleotide i njenim unakrsnim korelisanjem sa jonskom strujom [20,22,23,24] radi pouzdanijeg očitavanja tako što se na obodima nanopore mogu postaviti nanoelektrode [25]. Bočne nanoelektrode mogu biti izrađene od metala [22,26,27,28], ugljeničnih nanocevi (carbon nanotube – CNT) [29,30,31], grafenskih nanotraka (graphene nanoribbon – GNR) [23,24,32,33,34,35] i MoS₂ [20,21]. Trenutno je sekvenciranje DNK transverzalnom strujom tehnički veoma izazovno, ali je, zahvaljujući brzom napretku nanofabrikacije, nekoliko eksperimenata već prijavljeno [24,36,37,38].

Glavni nedostatak očitavanja transverzalne struje tuneliranja, naročito pri nerezonantnom transportu, kada se elektrohemijski potencijal elektroda i energije nivoa molekula između njih ne poklapaju, je nepovoljno pozicioniranje molekula u odnosu na elektrode [26,34]. Ovakvo nesavršeno pozicioniranje može nastati zbog termalnih fluktuacija i uzrokuje neodređenost očitavanja nukleobaze pri sekvenciranju DNK. Efikasnost uređaja zasnovanih na elektronskom transportu kroz jedan molekul u nanoprocepu između nanoelektroda najviše zavisi od toga da li takozvane „granične“ orbitale (frontier orbitals), odnosno HOMO i/ili LUMO (najviša popunjena i/ili najniža nepopunjena molekulski orbitala) doprinose električnoj struji ili ne [26,29,32,33,34,39,40,41,42,43]. Kada ove orbitale učestvuju u transportu, odnosno kada se javlja rezonantni transport, tunnelna struja može biti značajno povećavana, ponekad i za nekoliko redova veličine [29], što smanjuje efekat nepovoljne orijentacije molekula u odnosu na elektrode [34]. Kontrola transportnih svojstava uređaja vrši se pomoću kontrole prostorne raspodele i energije graničnih orbitala kroz uspostavljanje režima *pinovanja* (pinning) u kojem su vrednosti HOMO/LUMO energije i elektrohemijskog potencijala na bar jednoj od elektroda bliske i imaju istu varijaciju sa promenom napona.

Da bi se došlo do režima rezonantnog transporta, često se pribegava funkcionalizaciji (terminaciji ili pasivizaciji) nanoelektroda tako što se na njihove krajeve vežu određeni elementi (monoatomske vrste) [29,32,44], grupe ili molekuli [33,36]. Funkcionalizacija može da uključiti HOMO i/ili LUMO u tunelirajući elektronski transport tako što ih približava Fermijevom nivou elektroda putem nekovalentnih interakcija [29], kao što su vodonične veze [32] ili π - π interakcije [36] molekula sa grupom koja terminira elektrodu. Pored ovakvog pristupa, energija molekulskih nivoa u odnosu na Fermijevu energiju E_F može se podesiti pomoću elektrostatičkog polja koje generišu dipoli na krajevima elektroda, odnosno njihovom interfejsu [45].

Osim merenja jednosmerne struje kao parametra za razlikovanje nukleotida, korisne informacije mogu se dobiti i merenjem rektifikacije („ispravljanja“) jonske [46] ili tunelirajuće struje [47,48], kao što je predloženo za bazne parove, odnosno dvostruki DNK (double-stranded DNA) lanac [47,48]. Međutim, za sekvenciranje potrebno je očitavanje jednostrukog DNK lanca. Rektifikaciju tunelirajuće struje nije jednostavno postići, naročito u konfiguracijama u kojima ne postoji kovalentna veza između elektroda i molekula u nanoprocepu između njih. U primenama kao što su jednomolekulski ispravljači (rectifiers, odnosno diode) [42,43,49,50,51,52], kod kojih postoje kovalentne veze između molekula i elektroda, došlo se do skupa pravila [43,53] za efikasan dizajn uređaja koja uključuju pinovanje, odnosno kontrolu nad zavisnošću HOMO i/ili LUMO od napona, upravo putem pomenutih kovalentnih veza. Nasuprot ovim, u uređajima za druge primene, kao što su sekvenciranje proteina i DNK [8,13,54], ova pravila za postizanje efekta pinovanja ne mogu se u potpunosti primeniti, prvenstveno zbog nedostatka kovalentna veza između molekula i elektroda.

U ovoj disertaciji izučavane su elektronske i transportne osobine DNK nukleotida u nanoprocepu između elektroda od ugljeničnih nanocevi terminisanih azotom u cilju ispitivanja rektifikacije transverzalne tunelirajuće struje i njene moguće primene u sekvenciranju jednolančane DNK. Elektronske i transportne osobine dobijene su numerički, koristeći teoriju funkcionala gustine (density functional theory – DFT) i formalizam neravnotežne Grinove funkcije (non-equilibrium Green's function – NEGF) na konačnom naponu. Nađeno je da je strujno-naponska karakteristika asimetrična u odnosu na znak napona za sve nukleotide – postoji rektifikacija struje, koja je upravo

posledica pinovanja, odnosno iste varijacije sa naponom HOMO energije i elektrohemijskog potencijala jedne elektrode. Objašnjeni su uslovi pod kojima dolazi do pinovanja u ovom slučaju, odnosno kada ne postoje kovalentne veze između nukleotida i nanoelektroda. Efekat pinovanja prati i naelektrisanje molekula pri promeni napona.

Osim ovoga, izučavan je efekat terminacije nanoelektroda različitim jednoatomskim vrstama (N, H, Cl, F, S) i pokazano je da, usled pojave dipola na funkcionalizovanim krajevima elektroda, postoji elektrostatičko polje unutar nanoprocepa koje može dovesti do pomeranja molekulskih nivoa u odnosu na Fermijev nivo elektroda. Terminacija ugljeničnih nanocevi azotom podiže energiju orbitala nukleotida više od ostalih terminacija, pa se zbog toga energija HOMO približava Fermijevoj. Zbog ovog pomeranja HOMO energije, rektifikacija struje se javlja na nižim naponima nego što bi to bilo ukoliko bi se koristila klasična terminacija vodonikom – terminacija azotom „potpomaže“ rektifikaciju.

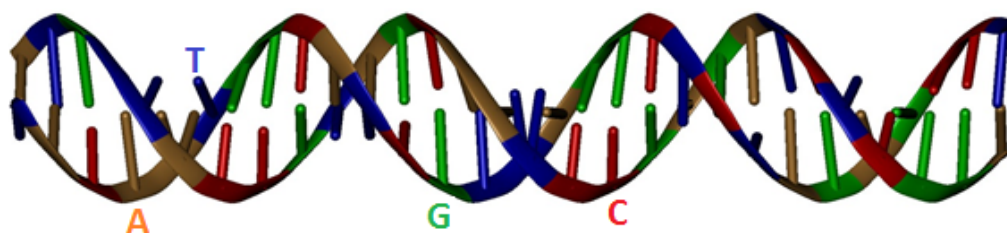
Stoga je predloženo da se kao potencijalni parametar za očitavanje sekvence nukleotida u jDNK koristi količnik rektifikacije RR kao odgovor na kvadratne pulseve naizmeničnog napona, definisan kao odnos transverzalnih struja pri negativnom i pozitivnom naponu [$RR = I(-V)/I(V)$]. Pokazano je da je ovaj parametar manje osetljiv na položaj nukleotida u nanoprocepu od amplitude struje i da poseduje rezoluciju od jednog nukleotida zbog svoje visoke selektivnosti.

U ovoj doktorskoj disertaciji je u poglavlju posle Uvoda dat pregled savremenih metoda za sekvenciranje DNK zasnovanih na korišćenju nanopora i transverzalnih elektroda. Zatim je, u narednom poglavlju, iznet opis korišćenih teorijskih (DFT i NEGF) i numeričkih (SIESTA i TranSIESTA) metoda za dobijanje elektronskih i transportnih osobina. U četvrtom poglavlju opisani su rezultati uticaja različitih terminacija nanoelektroda na pomeranje energetske nivoa molekula na nultom naponu. Naredno, peto poglavlje tiče se dobijenih elektronskih i transportnih osobina DNK nukleotida u nanoprocepu i diskutovana njihova moguća primena u sekvenciranju DNK. Zatim je izveden zaključak disertacije, iza koga sledi dodatak i reference.

1 Savremene metode sekvenciranja DNK

1.1 Molekul DNK

Svi živi organizmi u ćelijama nose genetski materijal u obliku DNK, odnosno dezoksiribonukleinske kiseline (osim nekih virusa koji imaju ribonukleinsku kiselinu – RNK). Molekul DNK je dugačak (polimerni) lanac sastavljen od manjih jedinica – nukleotida: dezoksiadenozin-monofosfat (dAMP), dezoksiguanozin-monofosfat (dGMP), dezoksicitidin-monofosfat (dCMP) i dezoksitimidin-monofosfat (dTMP). Nukleotidi su sastavljeni od monosaharidnog šećera dezoksiriboze, jedne fosfatne grupe i jedne od četiri baze: adenina (A), guanina (G), citozina (C) i timina (T). Šećer i fosfatne grupe nukleotida čine kičmu DNK molekula. Nukleotidi u DNK su vezani u obliku dvostrukog heliksa (Slika 1.1). Baze su u heliksu sparene tako da je baza iz jednog lanca povezana vodoničnim vezama sa komplementarnom bazom iz drugog lanca. Naime, adenin je povezan sa timinom a guanin sa citozinom. Najveći naučni doprinos u otkrivanju molekularne strukture DNK imali su Džejms Votson (engl. James Watson), Frensis Krik (engl. Francis Crick), Moris Vilkins (engl. Maurice Wilkins) i Rozalind Frenklin (engl. Rosalind Elsie Franklin) [55,56]. Njihov rad nagrađen je Nobelovom nagradom za medicinu 1962. godine, koja dodeljena prvoj trojici pomenutih naučnika, jer se ova nagrada ne dodeljuje posthumno (Rosalind Frenklin je preminula 1958. godine).



Slika 1.1 Dvostruki heliks DNK molekula gde su dve helikoidne strukture poprečno povezane komplementarnim bazama. Guanin (G) je obeležen zelenim, citozin (C) crvenim, timin (T) plavim a adenin (A) narandžastim štapićima.

Ljudski genom se sastoji od oko tri milijarde parova nukleotida. Očitavanje redosleda nukleotida u lancu DNK, sekvenciranje, daje genetsku informaciju o skladištenju i evoluciji naslednih osobina. Tačno očitavanje redosleda baznih parova u DNK bi dovelo do revolucije u personalizovanom lečenju, prevenciji i lečenju mnogih bolesti, postavljanju dijagnoza, unapređenja bioloških i forenzičkih istraživanja.

1.2 Metodi sekvenciranja DNK

Sekvenciranje DNK je započelo još sedamdesetih godina prošlog veka kada je Frederik Sanger (Frederic Sanger) postavio metod za sekvenciranje DNK [6]. Sangerov metod je hemijski metod sekvenciranja pomoću kog se mogu sekvencirati lanci DNK koji sadrže od oko 400 do 900 parova nukleotida za vreme od 20 minuta do 3 sata po ceni od oko 500 dolara. Sangerov rad je nagrađen 1980. godine Nobelovom nagradom za hemiju.

Koristeći Sangerov metod 1990. godine pokrenut je projekat za sekvenciranje ljudskog genoma (engl. Human genome project, HGP) što se smatra jednim od najvećih podviga u medicinskim istraživanjima [5,57]. Projekat sekvenciranja genoma je završen 2003. godine i po prvi put je izvedeno sekvenciranje kompletnog genoma koji je prisutan u ćelijama ljudskog tela. O kompleksnosti projekta nam govori činjenica da je trajao trinaest godina sa troškovima od preko tri milijarde dolara za dobijanje uvida u genom koji ima oko tri milijarde nukleotida. Projekat je urađen uz korišćenje Sangerovog pristupa pa su dalja ispitivanja bila usmerena ka nalaženju metoda koje će dati slične ili čak preciznije rezultate za mnogo manje vremena i novca [4]. Iako je projekat ljudskog genoma zvanično završen, istraživanja su nastavljena jer je bilo potrebno identifikovanje pojedinih gena našeg genoma (ukupno 20.000 do 25.000 gena koji učestvuju u izgradnji genoma) i poznavanje njihovih funkcija.

Tako su počeli da se razvijaju i unapređuju novi, ne-Sangerovi metodi u cilju smanjenja vremena i troškova potrebnih za očitavanje sekvenci jer je Sangerov metod veoma dugotrajan i skup proces. Dok se Sangerovim metodom može sekvencirati samo veoma mali deo DNK, novim metodama, zasnovanim na paralelizaciji procesa sekvenciranja, omogućeno je čitanje na stotine ili hiljade gena odjednom, tj. sekvenciranje miliona fragmenata stvarajući ogromnu količinu podataka. (Tabela 1).

Tabela 1 Platforme za sekvenciranje DNK. Brojevi predstavljaju dužinu lanaca koji smo razmatrali, tačnost, vreme čitanja i cenu za svaku platformu [58]. Skraćenice bp i Gb u tabeli znače bazni parovi i gigabazni parovi.

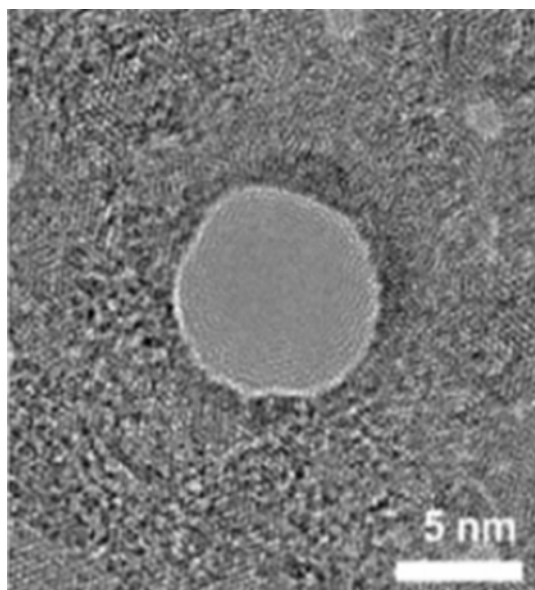
Platforma	Dužina lanca (bp)	Tačnost (%)	Vreme čitanja	Baze po koraku (Gb)	Cena/Gb
454 Roche	1000	99	24 sata	0.54	\$10,000
SOLiD	75	99.9	7 dana	520	\$10
Illumina	300	99.9	3 dana	1800	\$10
Ion Torrent	400	99	2 sata	15	\$100
Pacific Bioscience	20,000	90	3 sata	12,000	\$600
Oxford Nanopore	10,000	90	2 dana	42	\$1000

Ove metode se međusobno razlikuju po načinu sekvenciranja i zahtevaju manje vremena i novca od Sangerovog metoda. Razvijeno je nekoliko generacija instrumenata koji se razlikuju po brzini, preciznosti, veličini fragmenata, načinu njihove detekcije i analize. Uprkos ovom napretku, masovno personalizovano lečenje još uvek veliki izazov [11]. Roche 454 je prvi komercijalno dostupan uređaj za automatsko sekvenciranje DNK [59]. Pored Roche 454 koriste se i uređaji Illumina, SOLiD, IonTorrent, Pacific Biosciences i Oxford Nanopore. Oxford Nanopore Technologies Limited je britanska kompanija koja razvija i prodaje uređaje zasnovane na nanoporama (uključujući prenosivi DNK sekvencer, MinION) za direktnu analizu pojedinačnih DNK lanaca [60].

1.3 Metodi sekvenciranja zasnovani na nanoporama

Korišćenjem nanopora započela je era razvoja novih tehnika za sekvenciranje. Prednost korišćenja nanopora leži u činjenici da nije potrebno praviti manje delove lanca DNK koje treba sekvencirati niti označavati hemijski sastav uzorka. Nanopora je rupa u tankom sloju materijala nanometarskih dimenzija (Slika 1.2). Osnovni cilj je da se, dok jDNK prolazi kroz nanoporu, detektuje svaki od DNK nukleotida merenjem varijacije jonske struje u nanopori ili transverzalne struje pomoću nanoelektroda postavljenih oko pore. Poslednjih godina se veliki naponi ulažu i u sekvenciranje proteina pomoću nanopora [8]. Nanopore koje se upotrebljavaju u eksperimentima

najgrublje mogu biti podeljene u dve grupe: biološke [15,16,17] i čvrste (engl. solid state) nanopore [14,18,19].

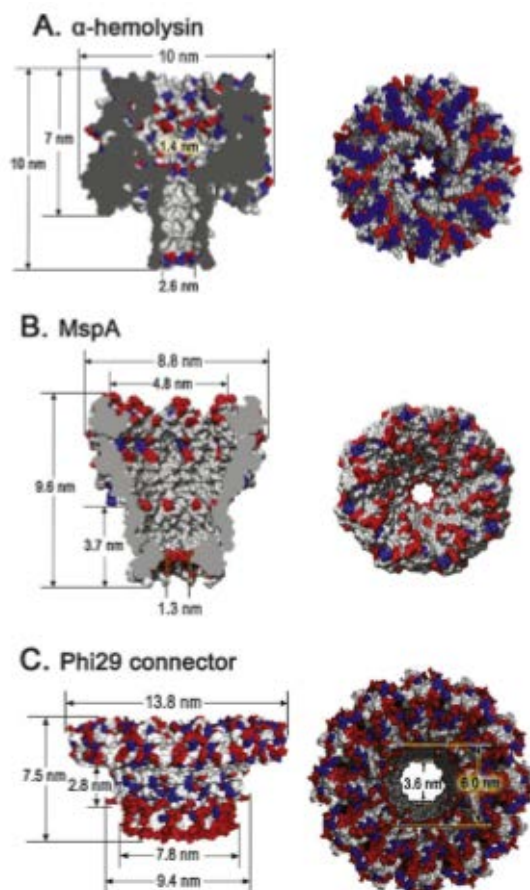


Slika 1.2 Nanopora u grafenu napravljena pomoću elektronskog snopa [61].

Biološke nanopore (Slika 1.3) sadrže transmembranske proteine, tj. porine koji na lipidnim membranama otvaraju pore kroz koje se, koristeći elektroforezu, mogu provući molekuli DNK [62]. Najčešće korišćene biološke nanopore su proteinske pore alfa-hemolizin (α -hemolysin) [63] i MspA (*Mycobacterium smegmatis* porin A) [16] (Slika 1.3a,b). Alfa-hemolizin je izolovan iz bakterije *Staphylococcus aureus*. Najmanja alfa-hemolizin nanopora koja se može napraviti je prečnika 1.4 nm. Nanopora MspA dobija se iz bakterije *Micobacterium smegmatis* i zbog povoljnije strukture predstavlja poboljšanje u odnosu na alfa-hemolizin. Ova nanopora ima prečnik od oko 2.14 nm. Ove vrste nanopora sadrže manji kanal, što omogućava detekciju jednostrukog lanca DNK.

Prvo provlačenje DNK kroz biološku poru, tj. provlačenje jednostrukih polinukleotida DNK (jDNK) i RNK (jRNK) kroz dvoslojnu lipidnu, alfa-hemolizin poru korišćenjem elektroforeze su izveli Džon Kasjanovic (John J. Kasianowicz) i kolege [63] 1996. godine. Iako je sekvenciranje DNK izvedeno samo pomoću bioloških nanopora uvođenjem molekula koji sprečava kretanje DNK molekula unazad (engl. ratchet) [64], ovaj tip pora ima i svojih nedostataka, koji se pre svega ogledaju u

nestabilnosti u odnosu na promenu spoljašnjih parametara (temperatura, viskoznost), što može da rezultira lošijim signalom prilikom merenja struje.

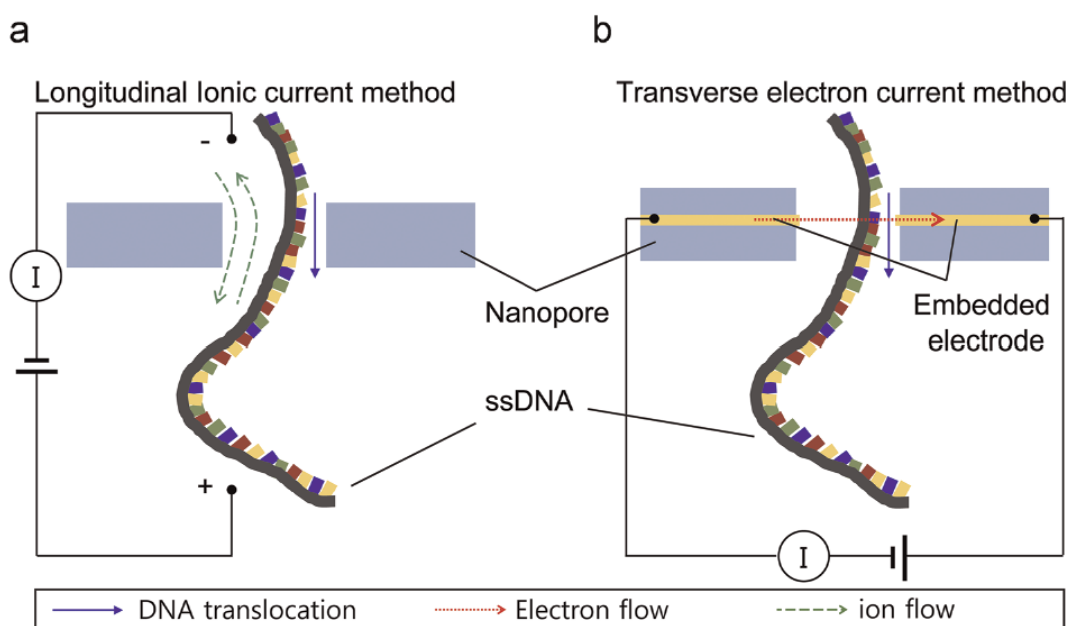


Slika 1.3 Biološke nanopore: a) alfa-hemolizin (α -hemolysin), b) MspA (*Mycobacterium smegmatis* porin A), i c) Phi29 connector [65].

Čvrste nanopore (Slika 1.2) prevazilaze neke od nedostataka kratko-živećih bioloških nanopora: stabilnije su, možemo kontrolisati njihovu geometriju, npr. prečnik i dužinu kanala, mehanički su izdržljivije, imaju manju osetljivost na spoljašnje parametre (temperatura, PH vrednost, koncentracija soli,...) i lakše se integrišu u uređaje bazirane na modernim silicijumskim i MOS tehnologijama. Prve čvrste nanopore su napravljene pomoću jonskog snopa 2001. godine [66]. Nanopore u silicijum nitridnim membranama bile su prva alternativa biološkim nanoporama za sekvenciranje DNK. Međutim, problemi u korišćenju čvrstih nanopora se javljaju zbog povećanog šuma ili nemogućnosti kontrole debljine membrane na atomskom nivou, jer njihova debljina

reda 10-20 nm nije dovoljno mala da bi rezolucija dostigla jedan nukleotid u DNK lancu. Hibridne nanopore su kombinacija bioloških i čvrstih nanopora [67].

Nukleotide u DNK lancu možemo detektovati merenjem jonske (Slika 1.4a) [11] ili transverzalne tunelirajuće struje (Slika 1.4b) [25] ili njihovom unakrsnom korelacijom [20,22,23,24]. Jonska struja predstavlja usmereno kretanje jona u električnom polju. Kada nema nukleotida, jonska struja neometano teče kroz nanoporu longitudinalnom pravcu (u pravcu kretanja jednostrukog lanca DNK) i ima velike vrednosti (reda nA, Slika 1.4a). Prilikom prolaska kroz nanoporu, nukleotid svojom zapreminom ometa protok jona i uzrokuje promenu (pad) jonske struje u pori u odnosu na to kada nema nukleotida. Promena (pad) jonske struje i vreme trajanja pada zavise od veličine nukleotida koji se u datom trenutku nalazi u pori, što omogućava sekvenciranje DNK.



Slika 1.4 Šematski prikaz za sekvenciranje jDNK koji se zasniva na merenju a) jonske struje u pravcu kretanja DNK i na merenju b) poprečne elektronske struje, u pravcu koji je normalan na pravac kretanja DNK [25].

Na Slici 1.4b prikazan je princip merenja transverzalne (poprečne u odnosu na pravac kretanja DNK) elektronske struje tuneliranja radi sekvenciranja DNK koja prolazi kroz nanoporu oko koje su ugrađene nanoelektrode. Razlike u vrednostima poprečne elektronske struje prilikom prolaska jDNK potiču od različitih fizičkih i

elektronskih osobina pojedinačnih nukleotida koji se u određenom momentu nađu između transverzalnih elektroda.

2 Teorijske i numeričke metode

Da bi se razumela kompleksnost mnogočestičnih sistema koji se nalaze izvan ravnoteže i da bi se pravilno interpretirali eksperimentalni rezultati, potrebno je kombinovati i unaprediti metode kvantne teorije polja [68], mnogočestične fizike [69,70], statističke fizike [71,72] i kvantne transportne teorije [73]. Nekoliko ključnih stvari se nameće kao glavni izazov:

1. adekvatni opis mnogočestičnog sistema, što je samo po sebi komplikovano i onda kad je sistem u ravnoteži, kao i problem nenarušavanja zakona održanja;
2. formalni i praktičan način da se uključe početni uslovi;
3. hijerarhija različitih neravnotežnih režima u smislu karakterističnih vremena i identifikacija procesa koji u datom vremenskom opsegu dominantno doprinose pojavi ili efektu, kao i procesa koji se mogu zanemariti;
4. uticaj koji spoljašnja polja imaju na sistem;
5. problem vremenske evolucije otvorenih sistema, u smislu opisa njihove interakcije sa okolinom, procesa disipacije i gubitka kvantne koherentnosti;

Kako je predmet ove disertacije opis transportnih osobina molekula, naglasiće se najvažniji koncepti na kojima su ideje kvantnog transporta izgrađene. Teorija mora zadovoljiti zahtev za redukovanim opisom sistema, za poznavanjem karakterističnih vremena koja određuju prirodu transportnog režima, kao i za mogućnošću uvođenja kvazi-čestičnih stanja. Pod redukovanim opisom sistema se podrazumeva da je moguće sve relevantne osobine sistema predstaviti kroz redukciju mnogočestičnog statističkog operatora, tj. kroz poznavanje jednočestične distribucije. Ovo podrazumeva zatvorenost jednačine kretanja jednočestičnog statističkog operatora, ili jednočestične Grinove funkcije, u smislu prekidanja beskonačne BBKGY (engl. Bogoliubov–Born–Green–Kirkwood–Yvon) hijerarhije jednačina [74,75]. U kolikoj meri se prvi zahtev može ostvariti, zavisi od karakterističnih vremena. Još je Bogoljubov predložio vremensku hijerarhiju koju je podelio na *vreme trajanja sudara (kolizije)* τ_c , *vreme između sudara (koliziono vreme)* τ_r , i *hidrodinamičko vreme* τ_h [74]. Ovim vremenima su za Fermi brzine pridružene odgovarajuće dimenzije: domet potencijala, tj. veličina čestice (za τ_c),

srednji slobodni put, tj. prosečno rastojanje između čestica (za τ_r) i karakteristična dužina koja za dati sistem meri nehomogenost (za τ_h). U modernoj interpretaciji, τ_c je vreme trajanja haosa i nestajanja korelacija, τ_r je vreme relaksacije potrebno da dođe to termalizacije sistema, a τ_h je vreme relaksacije prostornih nehomogenosti sistema. Svakom od ovih vremena su pridružene odgovarajuće faze kroz koji sistem izvan ravnoteže prolazi: vremenu τ_c odgovara priod (epoha) haotičnog, ili inicijalnog stanja sistema, vremenu τ_r odgovara kinetički period, a vremenu τ_h odgovara hidrodinamički period. Ova tri perioda u najvećem broju slučajeva (za slabo korelisane sisteme!) zadovoljavaju sledeću relaciju

$$\tau_c \ll \tau_r \ll \tau_h.$$

Primenljivost redukovano opisa sistema je po pravilu ograničena na vremena koja su duža od τ_c . Kada se govori o relaksacionim mehanizmima, oni su dominantno određeni elektron-elektron interakcijom (rasejanjem), elektron-jon (šupljina) interakcijom, jon (šupljina)-jon (šupljina) interakcijom, odnosno rasejanjem, kao i interakcijom sa kolektivnim ekscitacijama, poput fonona, plazmona i tako dalje. Takođe, relaksacioni mehanizmi uključuju i interakciju sa okolinom. Na primeru molekula kroz koji protiče električna struja, relaksacija je između ostalog ostvarena i kroz spregu sa elektrodama. U toku vremena τ_c inicijalne korelacije iščezavaju zahvaljujući relaksacionim mehanizmima, pa se nakon tog vremena jednočestičnim distribucijama, odnosno jednočestičnim statističkim operatorima mogu opisati jednačine kretanja mnogočestičnog sistema. Ova tranzicija predstavlja početak kinetičkog perioda sistema. U toku tog perioda rekalsiraju energija i impuls, odnosno jednočestične neravnotežne distribucije (statistički operatori) relaksiraju ka ravnotežnim funkcijama. Nakon toga nastupa hidrodinamički period u toku koga makroskopske veličine poput pritiska, temperature i gustine čestica relaksiraju ka ravnotežnim vrednostima kroz procese poput difuzije, termalnog provođenja, ili hemijskih reakcija. Kada se govori o vremenu τ_c , trebalo bi uzeti u obzir da u mnogočestičnom sistemu postoji dodatna hijerarhija karakterističnih vremena koja meri kojom brzinom iščezavaju korelacije N-tog, N-1-og, N-2-og, ..., 3-eg, 2-og reda. Najbrže će relaksirati korelacije N-tog reda, nakon čega sledi relaksacija korelacija nižih redova. Pod τ_c se u slučaju N-čestičnog sistema podrazumeva vreme koje odgovara relaksaciji korelacija N-tog reda. Vreme relaksacije korelacija proizvoljnog reda određeno je parametrom sprežanja (engl.

coupling parameter) Γ koji se može razumeti kao odnos između srednje potencijalne energije i srednje kinetičke energije čestice [76]. Ovim parametrom se meri idealnost sistema u smislu da dominacija kinetičkog doprinosa energiji u odnosu na potencijalnu energiju označava (približno) idealan sistem, ili slabo neidealno (dok kog je $\Gamma < 1$). Za vrednosti $\Gamma > 1$, govori se snažno neidealnom sistemu koji značajno odstupa od modela idealnog gasa. Kako će se kasnije pokazati, nezavisno kretanje dve čestice jedne u odnosu na drugu predstavlja idealni slučaj, dok će svako odstupanje od nezavisnog kretanja predstavljati meru neidealnosti. U kvantnom opisu se pod idealnim slučajem mora uračunati i postojanje izmenske interakcije. Teorije srednjeg polja (engl. mean field theories) uzimaju postojanje idealnih sistema. Nenultost parametra sprežanja znači i da je unutar N čestičnog sistema narušena unitarna evolucija observabli reda nižeg od N . U praksi, mi imamo jednočestične observable, poput kinetičke energije i dvočestične observable poput Kulonove interakcije. Parametrom sprežanja je obezbeđeno postojanje relaksacionih procesa. U slučaju zatvorenih sistema koji su opisani kroz teorije slobodnog polja, relaksacioni procesi ne postoje, ali jednom kad se tako opisanom sistemu dozvoli da interaguje sa okolinom, situacija se menja. Kako pod relaksacioni proces spada i interakcija sa okolinom otvorenog sistema, to onda znači i da parametar sprežanja poseduje i doprinos usled interakcije sa okolinom. Ovaj mehanizam će biti od presudne važnosti za opis kvantnog transporta kroz sisteme koji su inicijalno izolovani, poput molekula, u kojima je Kulonova interakcija aproksimirana srednjim poljem, a koji su naknadno izvedeni iz ravnoteže kroz ostvarenu spregu sa dve elektrode na konačnom naponu. Neunitarnost evolucije ovakvog otvorenog sistema se ogleda u efektivnom Hamiltonijanu koji sadrži imaginarni doprinos, koji je upravo parametar sprežanja Γ . Konačno, u tesnoj vezi sa zahtevom za redukovanjem sistema i poznavanjem karakterističnih vremena i neravnotežnih režima stoji i koncept kvazi-čestičnih stanja [69]. Redukcija sa N -čestičnog na jednočestični opis i zatvaranje jednačine kretanja jednočestičnog statističkog opretora (ili jednočestične Grinove funkcije) prekidanjem BBKGY hijerarhije nužno vodi ka renormalizaciji jednočestičnih stanja. Realni doprinos takve renormalizacije pomera vrednosti energija jednočestičnih stanja u odnosu na vrednosti koju bi ta stanja imala u odsustvu interakcije, odnosno sprežanja sa okolinom i svim stepenima slobode koji su kroz redukciju uklonjeni. Imaginarni doprinos renormalizacije daje konačnost života jednočestičnih stanja i on je

jednak parametru sprežanja Γ . Zbirno, realni i imaginarni doprinos energiji jednočestičnog stanja daju kompleksnu veličinu koja se naziva samoenergija (engl. self-energy), pa stanje kome je ovakva renormalizovana energija pridružena, nije stanje izolovane čestice, poput jednog elektrona u nekakvom potencijalu, već je u pitanju kvazi-čestično stanje. Ovo stanje ima konačno vreme života koje je blisko vremenu relaksacije τ_r . Sa druge strane vreme koje je potrebno da bi se kvazičestica formirala približno odgovara korelacionom vremenu τ_c . Kvazi-čestični opis ima smisla dok kod je zadovoljeno da je $\tau_c \ll \tau_r$. Odavde se može zaključiti da je u slučaju jakih korelacija, odnosno snažno neidealnih sistema ($\Gamma \gg 1$), kvazi-čestični opis neadekvatan. Za sisteme koji su u ovoj tezi izučavani, ovakvi slučajevi su izbegnuti, što otvara mogućnost primene sofisticiranih teorijskih metoda prilagođenih kvazi-čestičnom opisu.

Oblast molekularne elektronike izuzetno je napredovala od vremena kad je prvi put teorijski predloženo korišćenje molekula kao elektronskih uređaja [77] i kad je prvi put eksperimentalno realizovan molekulski spoj sa elektrodama [78,79]. Pored razvoja eksperimentalnih tehnika, za puno razumevanje procesa elektronskog transporta razvijene su brojne teorijske metode. Istorijski gledano, proširenja revnotežne teorije na neravnotežne procese je došlo kroz koncept linearnog odgovora [72,80] (engl. linear response), koji je uspešno opisivao transportne procese u korelisanim sistemima koji su blizu ravnoteže. Redukovanje operatora gustine (statističkog operatora) je kroz već pomenutu BBGKY hirerarhiju veoma opšte uključio neravnotežni opis, koji je naknadno proširen i na kvantne sisteme i koji je pružio mogućnost za derivaciju generalizovanih kvantnih kinetičkih jednačine. Brojni autori su predložili razne načine kako da se takva derivacija izvrši [81,82]. Na primeru metoda mikroskopskih gustina faznog prostora, mogle su se izvesti veoma opšte kinetičke jednačine [83]. Teorija polja je donela nov način derivacije kvantnih kinetičkih jednačina kroz korišćenje neravnotežnih Grinovih funkcija [84,85,86,87]. Takođe, neravnotežni opis sistema je moguć kroz čisto mehanički koncept molekularne dinamike [88], a razvijeno je i proširenja ove tehnike na sisteme gde dominiraju kvantni efekti [89,90].

Teorijske metode koje se koriste se mogu svrstati u nekoliko velikih grupa:

1. Metode jednočestičnog opisa
2. Metode mnogočestičnog opisa
3. Metode matrice gustine, tj. statističkog operatora

4. Semiklasične metode

5. Metodi renormalizacije grupe

U metode jednočestičnog opisa spadaju teorija rasejanja (engl. scattering theory) gde posebno mesto zauzima Landauer-Butikerov formalizam [91,92,93,94,95], teorije funkcionala gustine (engl. density functional theory) [96,97,98,99,100], kao i neravnotežne Grinove funkcije [101,102,103] u aproksimaciji srednjeg polja. Takođe, u okviru jednočestičnog opisa se koriste tehnike kojima se vrši mapiranje sa neravnotežnog, stacionarnog sistema na efektivni ravnotežni sistem [104]. Na taj način su sprovedene uspešne teorijske studije transporta kroz rezonantne nivoe [105], Andersonove nečistoće [106], Anderson-Holštajnovske modele [107], itd.

U metode mnogočestičnog opisa spadaju tehnike koje se primenjuju onda kad jednočestična slika nije pouzdana za opis. Korišćenje mnogočestične talasne funkcije primenjene na čitav Hilbertov prostor je u praksi nemoguće, pa su razvijene metode kojima se redukovanjem čitavog Hilbertovog prostora mogu numerički konstruisati mnogočestične talasne funkcije. U te metode spadaju numerička renormalizaciona grupa (NRG) [108,109], tehnike matričnog proizvoda stanja (engl. matrix product state-MPS) [110], koje se, primenjene na kvantni transport, u literaturi često navode i kao metode vremenski zavisne renormalizacije grupe matrice gustine (engl. time-dependent density matrix renormalization group-DMRG) [111,112], multikonfiguracioni vremenski zavisna Hartree aproksimacija (engl. multiconfiguration time-dependent Hartree-MCDTH) [113,114] itd.

Metode matrice gustine (statističkog operatora) podrazumevaju da se sistem može particionisati na molekulski region i na okolinu (na primer elektrode). Dok statistički operator čitavog sistema evoluiru u skladu sa Liuvil-fon Nojmanovom jednačinom (unitarna evolucija), redukcija na statistički operator molekulskog (centralnog) regiona daje neunitarnu evoluciju ovog regiona. Različiti metodi postoje a fokus im je na redukovanom statističkom operatoru, odnosno matrici gustine (engl. density matrix methods- DMM) [115,116,117]. Dok dijagonalni elementi ovakve matrice daju informacije o verovatnoći da se izmere stanja u centralnom regionu, vandijagonalni elementi govore o koherenciji između tih stanja. Dinamika matričnih elemenata je data kroz generalizovane kvantne master jednačine (engl. generalized quantum master equations-GQME), gde u zavisnosti od karakterističnih vremena važnu

ulogu mogu imati i „memorijski efekti“. U okviru kinetičke faze evolucije sistema, ovi efekti se mogu zanemariti, čime se ulazi u Markovljev režim [118,119,120,121]. U suprotnom, govorimo o dinamici korelacija i ne-Markovljevom režimu, gde je vremenska retardacija povezana sa konzervisanim svojstvima sistema [122,123,124,125]. Numerički, rešavanje GQME je često ograničeno na vremenski kratke propagacije [126], ali u situacijama kad se može preći u Markovljev režim, vremenska propagacija jednačine stanja može da uključi proizvoljno vreme. Određivanje memorijskog kernela je neophodno u ne-Markovljevom limitu, ali je zahtevno i brojne tehnike su razvijene u svrhu njegovog računanja. Dve najuspešnije tehnike koje se oslanjaju na DMM su hijerarhijska jednačina kretanja (engl. hierarchical equation of motion-HEOM) [127,128,129,130] i iterativna sumacija put integrala (engl. iterative summation of path integrals-ISPI) [131,132]. Značaj HEOM jeste što se u svojoj vremenski zavisnoj verziji linearno skalira sa vremenom što mu u odnosu na druge vremenski zavisne transportne teorije daje značajnu kompjutacionu prednost. Metod ISPI može da numerički egzaktno izrazi vremenski zavisne observable ukoliko se uzme dovoljno mala vremenska diskretizacija.

U okviru semiklasičnih metoda se pored Bolcmanove jednačine i njenih modifikacija [84], često koriste i Mekardi-Mejer-Milerova (engl. McCurdy-Meyer-Miller-MMM) metoda [133,134], Miler-Vajtov (engl. Miller-White) pristup [135], kao i Svensonovo (engl. Swenson) mapiranje [135] koje se oslanja na rezultate prethodna dva metoda i preslikava mnogočestični Hamiltonijan u drugoj kvantizaciji na klasični model gde je očuvana fermionska priroda elektrona.

Metodi renormalizacije grupe će dati pod određenim uslovima veoma dobre rezultate, posebno kad se posmatraju svojstvena stanja Hamiltonijana u uskom energetskom opsegu (na primer kod Kondo efekta). Pored već pomenutog NRG metoda, tu su značajni i metodi perturbativne renormalizacije grupe (engl. perturbative RG) [136,137] i funkcionalne renormalizacije grupe (engl. functional RG) [138,139]. Perturbaciona teorija bazirana na GQME je uspešno spregnuta sa metodama renormalizacije grupe u realnom vremenu [140,141].

Kao što je već napomenuto, tehnike neravnotežnih Grinovih funkcija predstavljaju moćan metod primene kvantne teorije polja na GQME i alat su pomoću kog se u principu u potpunosti mogu uračunati svi mnogočestični efekti. U praksi

međutim, postoje problemi i ograničenja zbog kojih ovaj formalizam predstavlja tek neophodnu bazu i daje teorijski okvir unutar kog je potrebno i moguće ugraditi teorije koje uspešno nadomešćuju nedostatke koji se u praktičnom smislu javljaju kod Grinovih funkcija. Neophodan zahtev koji svaka transportna teorija mora da zadovolji jeste nenarušenje jednačine kontinuiteta [84]. U formalizmu Grinovih funkcija postoje aproksimacije koje se uvode sa ciljem da se kroz jednočestični opis uspešno ugrade i mnogočestični efekti usled interakcije. Oblik tih aproksimacija je uslovljen zakonima održanja i poznato je svega pet rešenja [84,85]: Hartijeva, Harti-Fokova, druga Bornova, T-aproksimacija i GW (dinamički ekranirana Harti-Fokova aproksimacija). Dok prve dve aproksimacije predstavljaju aproksimacije srednjeg polja (engl. mean field) u kojima nije obuhvaćen kvazičestični opis stanja konačnog života, ostale aproksimacije uvode interakcionu samoenergiju koja ima nenulti imaginarni doprinos. Sve navedene aproksimacije zadovoljavaju jednačinu kontinuiteta, pa samim tim mogu da se koriste u računanju transporta. Da bi se transport kroz nanosisteme opisao, neophodno je i da se interakcija u takvim sistemima tretira na što je moguće preciznijem nivou. Ovde se javlja problem, budući da među nabrojanim aproksimacijama, svaka od njih interakciju uračunava na nivou koji može biti zadovoljavajući tek za određene sisteme i pod posebnim uslovima. Tako Hartijeva i Harti-Fokova aproksimacija ne uključuju nikave korelacije između kretanja dve čestice koje se dodaju sistemu, pa se čestice kreću nezavisno u srednjem polju. Jednočestična stanja su stabilna (beskonačno vreme života) i ne postoji mogućnost sudara, pa samim tim ni šansa da čestice pređu iz jednog u neko drugo jednočestično stanje. Druga Bornova aproksimacija je nelokalna i predstavlja najjednostavniju aproksimacija koja uračunava korelacije. Na još sofisticiranijem nivou i GW uračunava ne samo korelacije, već veoma dobro i efekte polarizacije kroz uvođenje dielektričke funkcije, ali je za punu implementaciju na mnogočestičnom sistemu, GW aproksimacija izuzetno kompjutaciono zahtevna i u praksi se dodatno prave pojednostavljenja kako bi se ova aproksimacija implementirala. Ukoliko je potencijal jak, ali kratkodometan, T aproksimacija može predstavljati prihvatljivo rešenje (jako korisna ako imamo hard core potencijal), koje se u limitu male gustine čestica redukuje na standardnu teoriju rasejanja. Nijedna od ovih aproksimacija nema zadovoljavajuće ponašanje koje bi u širokom opsegu različitih sistema moglo zadovoljavajuće da opiše interakciju i mnogočestične efekte. Među ovim rešenjima,

GW je u tom smislu najuniverzalnija, ali zbog teškoća u implementaciji, primenljiva na sisteme sa malim brojem čestica. Zato se traži rešenje u kome bi postojala teorija koja dobro opisuje intekaciju i mnogočestične efekte, koja je pogodna za primenu na različitim fizičkim sistemima, koja je primenljiva na velikom broju čestica i koja ne narušava zakon održanja naelektrisanja. Grinove funkcije su rezolventa Hamiltonijana, pa bi ova teorija u modelnom Hamiltonijanu morala da pomenute mnogočestične efekte, koji su u formalizmu Grinovih funkcija inkorporirani kroz interakcionu samoenergiju, predstavi na način koji prevazilazi ograničenja za samoenergiju, koja su nametnuta zakonima održanja. Takva teorija postoji i naziva se teorija funkcionala gustine, a u daljem tekstu će se skraćeno nazivati DFT (engl. density functional theory). Ova teorija je teorija srednjeg polja, koja je u principu egzaktna i univerzalna i koja kroz praktičnu implementaciju sa velikom preciznošću može da obuhvati mnogočestine, izmenskorelacione efekte. Posebna pogodnost dolazi otuda što je u pitanju teorija srednjeg polja, jer teorije srednjeg polja ne narušavaju jednačinu kontinuiteta. Isto tako, jedino teorije srednjeg polja dozvoljavaju da se u izrazu za jačinu struje na konačnom naponu, a koji se dobija u formalizmu Grinovih funkcija, prepozna doprinos koji po svom fizičkom značenju predstavlja koeficijent transmisije kroz izučavani sistem. Ovo dolazi otud što je Hamiltonijan u teoriji srednjeg polja kvadratičan, pa se pogodnom unitarnom transformacijom može dijagonalizovati, čime se uspostavlja jasna veza između teorije rasejanja, tj. S-matrice i Grinovih funkcija. Pitanje koje ostaje jeste, da li se u formalizmu u kome u modelnom Hamiltonijanu ne postoji eksplicitan doprinos interakcione samoenergije, mogu izučavati transportne osobine koje nužno nameću konačnost života stanja kvazičestica? Odgovor je potvrđan i nalazi se u Landauer-Butikerovom razumevanju kvantnog transpota kroz mezoskopske i nanoskopske sisteme. Nemoguće je razmatrati transportne osobine kvantnih sistema, a da se u čitavu analizu ne uključe i elektrode koje, kao rezervoari elektrona, ostvaruju manje ili više jaku spregu sa sistemom koji se proučava (npr. molekul, kvantna tačka). Zbog ostvarenog kontakta sa elektrodama, individualnost molekula i njegova različitost u odnosu na elektrode se gubi i pad napona se događa na kompozitnom sistemu, tzv. centralnom regionu (engl. central region), ili proširenom molekulu (engl. extended molecule), koji se sastoji od fizičkog molekula i delova leve i desne elektrode, koji su najbliži molekulu i koji ga ekraniraju. Kroz formalizam Grinovih funkcija uspešno se

može napraviti particija čitavog beskonačnog sistema na dve polubeskonačne elektrode, od kojih je svaka u stanju sopstvene ravnoteže, sa zadatom Fermi raspodelom i odgovarajućim elektrohemijskim potencijalom, i na neravnotežni centralni region koji je konačnih dimenzija. Molekul perturbuje male delove elektroda (nekoliko kristalnih slojeva) sa kojima je u kontaktu, a izvan granica centralnog regiona se prostiru ravnotežni delovi elektroda koje molekul ne perturbuje. Ravnotežni delovi su ekvipotencijalni, pa je u njima nema električnog polja. Ovo nadalje znači da je nenulto polje prisutno jedinu u centralnom regionu i da su linije polja takve da ostaju konfirirane unutar ove oblasti. Na osnovu Gausove teoreme, zaključuje se da je centralni region elektroneutralan. Kvazičestični opis centralnog regiona dolazi od kontakta sa elektrodama. Ovaj kontakt omogućava da se konačnost života stanja uvede kroz kontaktnu samoenergiju. Na ovaj način se nameću granični uslovi za konačan, ali neravnotežni sistem i pravi se veoma uspešan kompromis između ravnotežne teorije primenljive na konačnim ili periodičnim sistemima (DFT) i Grinovih funkcija. Dok se DFT koristi kako bi se uspešno opisala interakcija i izmensko-korelacioni efekti, Grinove funkcije se koriste kako bi se izveli izrazi pomoću kojih će se opisati neravnotežna elektronska gustina u centralnom regionu, a koja predstavlja neophodan "sastojak" za implementaciju DFT. Pokazaće se da ova ideja vodi ka samousaglašenoj šemi koja je postala osnova state-of-the-art numeričkih alata za računanje elektronskog transporta.

2.1 Teorija funkcionala gustine (DFT)

Predmet proračuna u fizici čvrstog stanja su mnogočestični sistemi na atomskom nivou. Rešenje Šredingerove jednačine mnogočestičnog sistema

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$$

bi nam dalo sve osobine sistema. Međutim, analitički Šredingerovu jednačinu možemo rešiti samo za jednoelektronski sistem (vodonikov atom). Hamiltonijan sistema od N elektrona i M pozitivno naelektrisanih jezgara naelektrisanja Z možemo napisati u obliku:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I \neq J}^M \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - e^2 \sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \hat{V}_{ext}$$

Članovi u gornjem izrazu predstavljaju redom: kinetičku energiju elektrona, kinetičku energiju jezgara, energiju interakcije između elektrona, energiju interakcije između jezgra, energiju interakcije između elektrona i jezgara, dok je $\hat{V}_{ext}$ nekakav spoljašnji potencijal u kome se sistem elektrona i jezgara nalazi. Zbog velikog broja stepeni slobode elektrona i jezgara, Šredingrovu jednačinu je u praktičnom smislu nemoguće egzaktno rešiti. Numerički se problem može pojednostaviti uvođenjem određenih aproksimacija. Born-Openhajmerova aproksimacija je uvedena zbog velike razlike u masama jezgara i elektrona koja je reda $m_e/M_I = 10^{-3} - 10^{-5}$ što će omogućiti da dinamiku ovih čestica tretiramo odvojeno.

U opisu mnogočestičnog sistema, fokus će biti na dinamici elektrona. Zato se dobrinosi koji dolaze od interakcije elektrona sa jezgrima mogu tretirati kao dodatno spoljašnje polje u kome se kreću elektroni i to polje se pridružuje postojećem spoljašnjem potencijalu.

Kako bi se uveo i spinski stepen slobode, koristiće se varijabla x , kao oznaka za prostorno-spinski par $x=(\mathbf{r}, \sigma)$, a integracija po ovoj varijabli označava sledeću operaciju

$$\int dx \dots = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r} \dots$$

Elektronski sistem koji se izučava sada može da se predstavi kroz Hamiltonijan

$$\hat{H}_e = \hat{H}_0 + \hat{W},$$

gde je jednočestični doprinos dat kao

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N H_0(x_i) = \sum_i (T(x_i) + V_{ext}(x_i)),$$

a dvočestični doprinos koji opisuje elektron-elektron interakciju je

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N W(x_i, x_j).$$

Ovde su uvedene skraćene oznake za kinetičku energiju elektrona

$$T(x_i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2,$$

kao i za Kulonovu interakciju

$$W(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.$$

Kao što je već rečeno, spoljašnjem polju je pridružen i doprinos koji dolazi od interakcije između jezgara i elektrona. Očekivana vrednost je za N -čestični sistem generalno data kroz usrednjavanje korišćenjem statističkog operatora $\hat{\rho}_N$.

$$\langle \hat{H} \rangle = \text{tr}[\hat{\rho}_N(\hat{T} + \hat{V}_{ext})] + \text{tr}[\hat{\rho}_N \hat{W}].$$

Ovde je $\hat{T} = \sum_i T(x_i)$ i $\hat{V}_{ext} = \sum_i V_{ext}(x_i)$.

Statistički operator N -čestičnog sistema je generalno:

$$\rho_N = \sum_k \omega_k |\psi_N^k\rangle \langle \psi_N^k|; \quad \langle \psi_N^k | \psi_N^l \rangle = \delta_{kl}; \quad \sum_k \omega_k = 1.$$

Ono što moramo da uradimo je da odbacimo sve stepene slobode ovakvog jednog operatora, kako bismo dobili jednočestični i dvočestični operator. Za početak, za mnogočestični bazis

$$|x_1 x_2 \dots x_N\rangle$$

zbog antisimetričnosti (permutaciona simetrija), važi relacija kompletnosti:

$$\frac{1}{N!} \int dx_1 dx_2 dx_3 \dots dx_N |x_1 x_2 \dots x_N\rangle \langle x_1 x_2 \dots x_N| = 1.$$

Reprezentujemo statistički operator u ovom bazisu:

$$\begin{aligned} \langle x_1 x_2 \dots x_N | \rho_N | x'_1 x'_2 \dots x'_N \rangle &= \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x'_1, x'_2, \dots, x'_N) \\ &= \sum_k \omega_k \langle x_1 x_2 \dots x_N | \psi_N^k \rangle \langle \psi_N^k | x'_1 x'_2 \dots x'_N \rangle = \sum_k \omega_k \langle \psi_N^k | x'_1 x'_2 \dots x'_N \rangle \langle x_1 x_2 \dots x_N | \psi_N^k \rangle \end{aligned}$$

Ovde se podrazumeva da je

$$\langle x_1 x_2 \dots x_N | \psi_N^k \rangle = \psi_N^k(x_1, x_2, \dots, x_N).$$

Višak stepeni slobode odbacujemo uzimajući parcijalni trag, što praktično znači da radimo integraciju po odgovarajućem broju koordinata. Ako primovane i neprimovane

koordinate izjednačimo, uradimo integral po svom koordinatama i iskoristimo relaciju kompletnosti i osobine statističkog operatora, dobije se:

$$\int dx_1 dx_2 \dots dx_N \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_1, x_2, \dots, x_N) = \sum_k \omega_k \langle \Psi_N^k | \int dx_1 dx_2 \dots dx_N | x_1 x_2 \dots x_N \rangle \langle x_1 x_2 \dots x_N | \Psi_N^k \rangle = N!$$

Vratimo se sad na konstrukciju jednočestičnog operatora. Uzmimo da se jednočestični operator dobija iz mnogočestičnog, tako što se izjednače sve primovane i neprimovane koordinate, osim x_1 i x_1' , pa se po preostalim koordinatama uradi integracija. Pored toga, nametnimo uslov koje jednočestični operator mora da zadovolji onda kad je $x_1 = x_1'$, pa kad se uradi integral po x_1 :

$$\int dx_1 \rho_1(x_1; x_1) = N.$$

Ovo je zato jer se jednočestični operator u tački x_1 tumači kao jednočestična gustina čestica, $n(x_1)$. Ova funkcija meri verovatnoću nalaženja čestice u tački x_1 . Zbog ove osobine, mi imamo

$$\begin{aligned} \rho_1(x_1; x_1') &= K_1 \int dx_2 \dots dx_N \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_1', x_2, \dots, x_N) \\ &\Rightarrow \int \rho_1(x_1; x_1) = K_1 N! = N \Rightarrow K_1 = \frac{1}{(N-1)!} \\ &\Rightarrow \rho_1(x_1; x_1') = \frac{1}{(N-1)!} \int dx_2 \dots dx_N \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x_1', x_2, \dots, x_N) \end{aligned}$$

Nama je potreban još i dvočestični operator $\rho_2(x_1, x_2; x_1', x_2')$ koji kad se izjednače primovane i neprimovane koordinate, predstavlja dvočestičnu gustinu koja meri verovatnoću da se jedna čestica nadje u tački x_1 i da se druga čestica nadje u tački x_2 .

Pišemo još i ovako:

$$\rho_2(x_1, x_2; x_1', x_2') = n_2(x_1, x_2)$$

Ovde imamo zbog korelacija između čestica sledeći problem. Kada ne bi postojale nikakve korelacije, tj. kad čestice jedna drugu ne bi "videle", onda bismo imali dva nezavisna događaja, pa bi važno

$$n_2(x_1, x_2) = n(x_1)n(x_2)$$

i integracija po koordinatama bi dala N^2 . Ovo pojednostavljenje predstavlja Hartijevu aproksimaciju. Zbog toga što korelacije postoje usled izmenske interakcije i Kulonove interakcije, oko svake čestice se formira jedna izmensko-korelaciona šupljina (po pravilu se pod korelacijama podrazumeva kulonovski uslovljeno kretanje čestice u prisustvu drugih čestica, dok se, takođe korelisano, kretanje usled Fermi statistike naziva izmensko) koja se integriše u -1.

Zato je

$$\int \rho_2(x_1, x_2; x_1, x_2) dx_1 dx_2 = N(N-1),$$

Odnosno

$$\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \frac{1}{(N-2)!} \int dx_3 \dots dx_N \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x'_1, x'_2, \dots, x_N).$$

Za opšti izraz za k-čestični operator bismo imali

$$\rho_k(x_1, x_2, \dots, x_k; x'_1, x'_2, \dots, x'_k) = \frac{1}{(N-k)!} \int dx_{k+1} \dots dx_N \rho_N(x_1, x_2, \dots, x_N; x'_1, x'_2, \dots, x'_k, x_{k+1}, \dots, x_N).$$

Korišćenjem uvedene notacije, lako se dobija da je:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int dx_i (T(x_i) + V_{ext}(x_i)) \int dx_1 dx_2 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_N \sum_k \omega_k |\psi_N^k(x_1 \dots x_N)|^2 \\ &+ \frac{1}{2N!} \sum_{i \neq j}^N \int dx_i dx_j W(x_i, x_j) \int dx_1 \dots dx_{i-1} dx_{i+1} \dots dx_{j-1} dx_{j+1} \dots dx_N \sum_k \omega_k |\psi_N^k(x_1 \dots x_N)|^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int dx_i [T(x_i) + V_{ext}(x_i)] n(x_i) + \frac{1}{2N(N-1)} \sum_{i \neq j}^N \int dx_i dx_j W(x_i, x_j) n_2(x_i, x_j) \\ &= \int dx [T(x) + V_{ext}(x)] n(x) + \frac{1}{2} \int dx dx' W(x, x') n_2(x, x') = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{V}_{ext} \rangle + \langle \hat{W} \rangle \end{aligned}$$

Kao što je već rečeno, Hartijeva aproksimacija uzima da je:

$$n(x_1, x_2) = n(x_1)n(x_2),$$

pa u toj aproksimaciji važi da je

$$\langle \hat{H} \rangle_{Hartree} = \int dx_1 T(x_1)n(x_1) + \int dx_1 v^{ext}(x_1)n(x_1) + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2)n(x_1)n(x_2).$$

Uvešćemo notaciju za očekivane vrednost kinetičke i potencijalne, kao i Hartijeve energije, respektivno

$$\langle \hat{T} \rangle = E_k, \quad \langle \hat{V}_{ext} \rangle = E_p, \quad \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2)n(x_1)n(x_2) = E_H.$$

Ako bi se zbog jednostavnosti uzelo čisto stanje, koje je zadato kao Slejterova determinanta jednočestičnih stanja, dobilo bi da je nakon sumiranja po spinu,

$$n_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2) - \frac{|\rho(\mathbf{r}_1; \mathbf{r}_2)|^2}{2}.$$

Dakle, već sa uvođenjem izmenske interakcije, dvočestična gustina više nije jednaka proizvodu jednočestičnih gustina. Generalno je interakcija zadata kao

$$\langle \hat{W} \rangle = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2)n_2(x_1, x_2) = \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2)n(x_1)n_{cond.}(x_2|x_1).$$

Ovo poslednje znači da je dvočestična gustina verovatnoće jednaka proizvodu jednočestične gustine verovatnoće nalaženja čestice u tački x_1 i uslovne gustine verovatnoće nalaženja čestice u tački x_2 uzevši da je druga čestica u tački x_1 . Događaji u tačkama x_1 i x_2 koji su nezavisni, daju Harti aproksimaciju. U suprotnom, uslovna gustina verovatnoće se predstavlja kao

$$n_{cond.}(x_2|x_1) = n(x_2) + n_{xc}(x_1, x_2),$$

gde izmensko-korelaciona gustina verovatnoće meri odstupanje izmedju uslovnih gustina verovatnoće $n_{cond.}(x_2|x_1)$ onda kad su događaji u x_1 i x_2 zavisni i onda kad su ti događaji nezavisni. Zato sa ovakvom notacijom pišemo da je ukupna energija:

$$\begin{aligned} E = \langle \hat{H} \rangle &= E_k + E_p + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2) n_2(x_1, x_2) \\ &= E_k + E_p + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2) n(x_1) n_{cond.}(x_2|x_1) \\ &= E_k + E_p + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2) n(x_1) n(x_2) + \frac{1}{2} \int dx_1 dx_2 W(x_1, x_2) n(x_1) n_{xc}(x_1, x_2) \\ &= E_k + E_p + E_H + W_{xc}. \end{aligned}$$

Da bi se odredila energija, za prva tri člana je dovoljno znati jednočestičnu gustinu (za član E_p je potrebno znati i $\hat{V}_{ext}$) dok je za izmensko-korelacioni deo interakcione energije potrebno znati izmensko-korelacioni potencijal,

$$\omega_{xc}(x_1) = \frac{1}{2} \int dx_2 W(x_1, x_2) n_{xc}(x_1, x_2)$$

U tom slučaju je, poput svakog jednočestinskog doprinosa energiji,

$$W_{xc} = \int dx_1 n(x_1) \omega_{xc}(x_1).$$

Ne samo što ne znamo kako kako glasi $\omega_{xc}(x_1)$ već ne znamo ni kako da nađemo jednočestičnu gustinu $n(x)$. Jedino što znamo jeste kako da tu gustinu konstruišemo iz N -čestičnog statističkog operatora, odnosno N -čestične talasne funkcije (u slučaju čistog stanja).

Kako je stanje sistema određeno Hamiltonijanom, može se zaključiti da je spoljašnjim poljem (koje je deo Hamiltonijana) određena i jednočestična gustina, tj.

$$\hat{V}_{ext} \rightarrow |\psi_N\rangle(\hat{\rho}_N) \rightarrow n.$$

Da li važi i obrnuto, tj. da li je poznavanjem jednočestične gustine određen Hamiltonijan? Potvrđan odgovor na to daje Hoenberg-Konov teorem:

Za sistem interagujućih čestica koji se nalazi u spoljašnjem potencijalu $\hat{V}_{ext}$, ovaj potencijal je jedinstveno određen do na proizvoljnu konstantu, elektronskom gustinom n . Gustina određuje broj elektrona N , spoljašnji potencijal i sve funkcionalne u osnovnom stanju: kinetičku energiju $E_k[n]$, potencijalnu energiju $E_p[n]$ i ukupnu energiju $E[n]$.

Može se reći i da Hoenberg-Konov teorem kaže da za svaku gustinu n postoji najviše jedan eksterni potencijal (određen do na konstantu) za koji je ta gustina, gustina osnovnog stanja (drugim rečima, eksterni potencijal $\hat{V}_{ext}(x)$ mod (const.) je jedinstvena funkcija jednočestične gustine n osnovnog stanja).

Važno je još napomenuti, da pošto je u principu Hamiltonijan u potpunosti zadat elektronskom gustinom, to onda važi i za mnogočestične funkcije stanja, bilo da su u pitanju osnovno ili ekscitovana stanja, pa se može reći i da su sva svojstva sistema određena gustinom osnovnog stanja.

Pošto je ovim teoremom pokazano da energija osnovnog stanja predstavlja funkcional elektronske gustine, kao rešenje za nalaženje energije nameće se varijacioni princip. U pitanju je stara ideja koja je uvedena još 1927 u radovima Tomasa [142] i Fermija [143], koji su razmatrali kinetičku energiju homogenog neinteragujućeg elektronskog gasa, kao funkcional gustine. Naknadno je Dirak [144] uneo lokalnu izmensku korekciju. Energija u ovom modelu glasi:

$$E[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int d\mathbf{r}^3 n^{5/3}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}^3 V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \frac{3}{4} (3/\pi)^{1/3} \int d\mathbf{r}^3 n^{4/3}(\mathbf{r}) + E_H[n].$$

Uz uslov da je $\int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) = N$, rešenje se može naći minimizacijom funkcionala

$$E[n] - \mu(\int d\mathbf{r}^3 n(\mathbf{r}) - N),$$

gde je μ Lagranžev multiplikator.

Ovo je prvi primer teorije gunkcionala gustine i poseban značaj je bio u tome što se umesto Šredingerove jednačine koja kroz N -čestičnu funkciju unosi $3N$ stepeni slobode, mogla koristiti elektronska gustina kao osnova za nalaženje energije. Aproksimacije koje je ovaj model uneo su ipak suviše grube, pa ključni elementi poput strukture ljuske (shell structure) i vezivanja molekula, nisu mogli da budu uračunati [145]. Pitanje koje ostaje jeste da li se varijacioni pritup može primeniti i u slučaju teorije, onda kada znamo da važi prvi Hoenberg-Konov teorem, tj. da li se može definisati univerzalni funkcional za energiju (pod ovim se podrazumeva ne zavisi od eksternog potencijala, odnosno da primenljiv na bilo koji sistem koji kulonovski interaguje)? Odgovor je sadržan u drugom Hoenberg-Konovom teoremu:

Univerzalni funkcional, $E[n]$, postoji i za bilo koji spoljašnji potencijal egzaktne energija osnovnog stanja predstavlja globalni minimum tog funkcionala. Gustina koja minimizira ovaj funkcional je upravo gustina osnovnog stanja.

Kao što je rečeno, ne znamo kako gustina glasi niti znamo mnogočestičnu talasnu funkciju interagujućeg sistema elektrona, iz koje bismo mogli da odredimo gustinu. Kako bi N -čestična talasna funkcija mogla da glasi? Potrebna nam je nekakva modelna N -čestična talasna funkcija, za koju jedino znamo da sigurno mora biti antisimetrična. Slejterova determinanta je dobar kandidat, ali takva talasna funkcija dobro opisuje samo sistem fermiona koji ne interaguju. Da li realni, kulonovski interagujući sistem fermiona možemo da prevedemo na neinteragujući sistem nekakvih kvazi-čestica? Ako bismo to mogli, onda bi N -čestična talasna funkcija tih kvazi-čestica (fermiona) mogla da se predstavi kao Slejterova determinanta koja je izgrađena od jednočestičnih stanja tih neinteragujućih kvazi-čestica. Sve što bi nam bilo potrebno jeste da iz takve jedne N -čestične funkcije stanja konstruišemo jednočestičnu gustinu iz koje bismo mogli da dobijemo ukupnu energiju sistema (naravno, ω_{xc} bi i dalje bila nepoznanica). Ako bi se u izraz za određivanje jednočestične gustine, stavila Slejterova determinanta koja je je izgrađena od jednočestičnih orbitala $|\varphi_i^k\rangle$ lako bi se dobilo da je

$$n(x) = \sum_k \omega_k n_k(x) = \sum_k \omega_k \sum_i |\varphi_i^k(x)|^2,$$

što se u slučaju čistog stanja, svodi na

$$n(x) = \sum_i |\varphi_i(x)|^2.$$

Da bi ovaj postupak dao egzaktn rezultat, moramo zahtevati da jednočestična gustina neinteragujućih kvazi-čestica bude jednaka jednočestičnoj gustini interagujućih čestica.

Upravo je ovo ideja koju su primenili Kon i Šam (): Egzaktna gustina osnovnog stanja može se predstaviti kao gustina osnovnog stanja jednog neinteragujućeg sistema čestica koje se kreću u nekakvom lokalnom efektivnom potencijalu. Ovaj potencijal je jedinstveno (do na konstantu) određen elektronskom gustinom (prvi Hoenberg-Konov teorem), a pritom je odgovarajući funkcional energije univerzalan i minimum mu je određen gustinom osnovnog stanja (drugi Hoenberg-Konov teorem) neinteragujućeg sistema, koja je jednaka gustini realnog interagujućeg.

Kao osnova za ovu teoremu, može se uzeti adijabatski pricip. Uzmimo da postoji parametar $\lambda \in [0,1]$ i Hamiltonijan

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(\lambda) + \lambda \hat{W}.$$

Ovim parametrom se meri jačina Kulonove interakcije. Prvo što vidimo je da je

$$\frac{d\hat{H}(\lambda)}{d\lambda} = \frac{d\hat{V}_{ext}(\lambda)}{d\lambda} + \hat{W}.$$

Neka takvom Hamiltonijanu odgovara ansambl stanja $|\psi_N^k(\lambda)\rangle$ i stat. operator $\rho_N(\lambda)$. Uzmimo da se pri promeni parametra λ težine ω_k ne menjaju. Ovo međutim ne znači i da su stanja nezavisna od λ parametra, pa se ovaj parametar zadržava u notaciji za statistički operator. Ukoliko bismo zahtevali da za sve vrednosti lambda parametra sistem ostaje u stanju u kome se jednočestična gustina ne menja $n(x) = n(x, \lambda)$ onda bismo imali:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \text{tr}(\rho_N(\lambda)(\frac{d\hat{V}_{ext}(\lambda)}{d\lambda} + \hat{W})) = \int dx n(x) \frac{dv_{ext}(x, \lambda)}{d\lambda} + E_H + \int dx n(x) \omega_{xc}(x, \lambda).$$

Sa dvočestičnom gustinom se mora biti oprezan jer je ona predstavljena kao

$$n(x)n(x') + n(x)n_{xc}(x, x').$$

Izmensko-korelaciona gustina (verovatnoće) uključuje izmenske i korelacione efekte. Izmenska interakcija nema ništa sa Kulonovom interakcijom, pa kad je λ parametar jednak nuli, onda

$$n_{xc}(x, x') = n_x(x, x'),$$

ali kad je λ parametar jednak jedan, onda imamo maksimalni efekat korelacija. Zato moramo uzeti u obzir da je izmensko-korelaciona gustina funkcija i od λ parametra. Upravo iz tog razloga je i izmensko-korelaciona interakcija $W_{xc} = \int dx n(x) \omega_{xc}(x, \lambda)$ funkcija od λ .

Izraz za energiju koji je ranije dobijen podrazumeva sledeće:

$$E(\lambda = 1) = E_k(\lambda = 1) + E_p(\lambda = 1) + E_H + W_{xc}(\lambda = 1)$$

i pri tome jedino Hartri član ne zavisi od lambda (jer zavisi od jednočestičnih gustina). Ako se izraz koji je dobijen korišćenjem adijabatskog principa prointegrirali po lambda, dobijamo:

$$\begin{aligned} & E(\lambda = 1) - E(\lambda = 0) \\ &= \int dx n(x) v_{\text{ext}}(x, \lambda = 1) - \int dx n(x) V_{\text{ext}}(x, \lambda = 0) + E_H + \int dx n(x) + \int_0^1 d\lambda \omega_{xc}(x, \lambda) \end{aligned}$$

Pod lambda jednako jedan podrazumevamo punu interakciju i izostavićemo eksplicitno navođenje, a umesto $\lambda = 0$, pišemo 0 u zagradi. Sada dobijamo:

$$E = E(0) + E_p + E_p(0) + E_H + \int_0^1 d\lambda W_{xc}(\lambda).$$

Ako uporedimo sa izrazom za energiju interagujućeg sistema

$$E = E_k + E_p + E_H + W_{xc},$$

vidimo da je

$$E(0) - E_p(0) + \int_0^1 d\lambda W_{xc}(\lambda) = E_k + W_{xc}$$

Član $E(0)$ je zbir kinetičke energije neinteragujućeg sistema čestica $E_k(0)$ i potencijalne energije $E_p(0)$ koji taj sistem oseća zbog eksternog polja $\hat{V}_{ext}(0)$. Zato imamo dve različite dekompozicije za ukupnu energiju sistema:

$$E = E_k(0) + E_p + E_H + \int_0^1 d\lambda W_{xc}(\lambda) = E_k + E_p + E_H + W_{xc} \Rightarrow E_k(0) + \int_0^1 d\lambda W_{xc}(\lambda) = E_k + W_{xc}.$$

Ovaj rezultat je osnova za prelazak sa interagujućeg na neinteragujući sistem.

Kon-Šam uvode izmensko-korelacionu energiju:

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda W_{xc}(\lambda) = W_{xc} + E_k + E_k(0),$$

pa se analiza energije mnogočestričnog stanja bazira na sledećem izrazu:

$$E = E_k(0) + E_p + E_H + E_{xc}.$$

Vidi se da je izmensko-korelacioni član u odnosu na interagujući sistem modifikovan kinetičkim doprinosom $E_k - E_k(0)$, ali je zbog modeliranja mnogočestičnog stanja Slejterovom determinantom, zapravo korelacioni deo od E_{xc} izmenjen u odnosu na interagujući sistem. Izmensko-korelaciona energija je interakcija između naelektrisanja gustine n i izmensko-korelacione šupljine

$$n_{xc}(x, x'; \lambda),$$

koja predstavlja fiktivno odsustvo naelektisanja usled izmensko-korelacionih efekata. Na taj način se redukuje verovatnoća nalaženja jednog elektrona u tački x' , onda kad je drugi u tački x . Hartijev doprinos u potpunosti zanemaruje ovu činjenicu. Izmensko-korelaciona šupljina nakon integracije po x , ili x' daje -1, ali ako bismo E_{xc} napisali kao zbir izmenskog i korelacionog doprinosa, dobilo bi se da je samo izmenski član odgovoran za -1. U Harti-Fokovoj aproksimaciji se lako dobija da je nefizička interakcija elektrona sa samim sobom (Hartri) poništena izmenskim (Fokovim) doprinosom. Zato se zaključuje da se integracijom korelacionog doprinosa dobija nula.

Pod korelacionom energijom može uzeti interakcija naelektrisanja sa neutralnom distribucijom naelektrisanja. Jedan od presudnih razloga za uspeh DFT je upravo kinetička modifikacija korelacione energije.

Svi članovi u izrazu za ukupnu energiju, uključujući i potencijalnu energiju, zavise jedino od gustine neinteragujućeg sistema, koja je ista kao i gustina interagujućeg. Potencijalna energija zavisi još i od eksternog potencijala, a E_{XC} zavisi od gustine n na komplikovan i generalno nepoznat način. Zato se ovaj poslednji član mora aproksimirati. Eksterni potencijal zavisi od gustine n , pa energija osnovnog stanja zavisi samo od n . Gustinu n sad lako možemo da odredimo iz Sletterove determinante (jer je sistem neinteragujući, pa sad ovo više nije tek modelno stanje, već egzaktno)! Kada rešimo varijacioni problem za slučaj N -čestičnog stanja koje je predstavljeno Sletterovom determinantom, mi dobijemo sistem od N jednočestičnih Šredingerovih jednačina, gde nam svaka od njih daje po jednu jednočestičnu orbitalu. Da bi se te jednačine rešile, polazi se od probne gustine n iz koje se izračunaju Hartree i XC (ovo mora u nekoj aproksimaciji) potencijal koji zajedno sa eksternim potencijalom čine neko srednje polje u kome se Kohn-Shamovi elektroni (kvazi-elektroni) kreću. Nakon što se nađu sve orbitale, iz njih se izgradi nova gustina, koja postaje novi ulaz za sistem od N jednočestičnih Šredingerovih jednačina, pa se postupak ponavlja, sve do konačne konvergencije.

Minimizacija koja se traži (u praksi se skoro bez izuzetka uzima da je sistem u čistom stanju) je

$$E[n] = \min_{\varphi_j^*, \varphi_j} \left(\sum_{j=1}^N (\langle \varphi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}[n] | \varphi_j \rangle) + E_H[n] + E_{XC}[n] \right), \langle \varphi_i | \varphi_k \rangle = \delta_{ik}$$

Sad možemo da variramo u odnosu na φ_j^* ;

$$\frac{\delta f[n]}{\delta \varphi_i^*(x)} = \int dx' \frac{\delta f[n]}{\delta n(x')} \frac{\delta n(x')}{\delta \varphi_i^*(x)} = \int dx' \frac{\delta f[n]}{\delta n(x')} \delta(x - x') \varphi_i(x') = \frac{\delta f[n]}{\delta n} \varphi_i(x).$$

Dobijeni rezultat formalno važi za bilo koji funkcional od n , pa i za kinetičku energiju, ali voditi računa da se Laplasijan iz kinetičke energije koji deluje na stanje φ_i , dobija isključivo jer je u pitanju N čestično stanje koje dolazi od determinante.

Kad se primeni varijacija, dobije se set jednačina:

$$(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext} + V_H + V_{XC})\varphi_i(x) = \varepsilon_i\varphi_i(x); \quad i = 1, \dots, N; \quad n(x) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2,$$

gde su Hartijev i izmensko-korelacioni potencijali:

$$V_H(x) = \int dx' W(x, x') n(x'); \quad V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n},$$

a Lagranževi multiplikatori predstavljau jednočestične energije ε_i Kon-Šamovih stanja u efektivnom, Kon-Šamovom potencijalu $V_{ext} + V_H + V_{XC}$.

Ukupna energija sistema je:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_j \rangle + \int dx V_{ext}(x) \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 + \frac{1}{2} \int dx V_H(x) n(x) + E_{XC}[n] \\ &= \sum_{j=1}^N \langle \varphi_j | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_j \rangle + \int dx V_{ext}(x) n(x) + \frac{1}{2} \int dx V_H(x) n(x) + E_{XC}[n] \end{aligned}$$

Ako Kon-Šamovu jednačinu pomnožimo s' leva sa $\langle \varphi_j |$ i prosumiramo po indeksu i , dobije se:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \int dx V_{ext}(x) \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 + \int dx V_H(x) \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 \\ + \int dx V_{XC}(x) \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \\ \Rightarrow E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - E_H[n] + \int dx n(x) V_{XC} + E_{XC}[n]. \end{aligned}$$

U poslednjem redu je napisana ukupna energija sistema.

U zaključku, protokl DFT ide ovim redom: unese se probna, jednočestična gustina neelektrisanja u Hartri i izmensko-korelacioni funkcional, nađu se potencijali, oni se unesu u jednočestične, Kon-Šamove jednačine, iz njih se dobiju Kon-Šamove orbitale, a iz njih se pomoću

$$n = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x)|^2$$

generiše nova gustina i ceo proces se ponavlja.

Aproksimacije koje se najčešće koriste za E_{XC} su LDA (local density approximation) i GGA (general gradient approximation).

LDA: Pošto izmensko-korelaciona (XC) šupljina prati elektron, ona bi generalno trebalo da bude centrirana oko elektronske gustine $n(x)$ u tački x i njen oblik bi, grubo rečeno, trebalo da bude prosta funkcija od $n(x)$. Ako se XC šupljina modelira elektronskom gustinom uniformnog gasa, dobije se LDA. Dakle, LDA uzima da je XC šupljina aproksimirana šupljinom u uniformnom gasu, pa izmensko-korelaciona šupljina koja je centrirana u x u istoj tački interaguje sa elektronskom gustinom, dok bi zapravo šupljina trebalo da bude pomerena u tačku x' . Geometrija XC šupljine je, koliko-toliko, zadovoljena, ali gustina energije u svakoj tački nije, posebno u sistemima niske simetrije. Gustina XC energije je naprosto funkcija uniformnog elektronskog gasa, a ne pravi funkcional. Izraz za E_{XC} nam upravo govori da XC energija zavisi od usrednjavanja XC šupljine po čitavom sistemu. Ovo ima važne posledice: iako egzaktna izmensko-korelaciona šupljina nema sfernu simetriju, ono što je zaista bitno je E_{XC} i usrednjavanje po uglovima daje rezultat koji je ponekad veoma blizak egzaktnom rezultatu. Iako se XC šupljina u LDA integriše u -1, zbog aproksimacije uniformnog elektronskog gasa, šupljina nije dovoljno "duboka", pa samim tim ni LDA energija (pošto je pridružena XC šupljini, ona je negativna). Možemo reći i da XC potencijal u LDA nije velikog dometa (opada ekponencijalno umesto obrnuto proporcionalno sa rastojanjem). Pošto repulzija nije dovoljno jaka, LDA na primer vodi ka energetski prejakom vezivanju molekula. Izraz za XC energiju

$$E_{XC}^{LDA} = \int dx n(x) \varepsilon_{xc}(n),$$

gde je ε_{xc} gustina energije za uniformni elektronski gas. LDA je dobar kandidat u slučaju opisa prostih metala kod kojih je elektronska gustina uniformna.

GGA: Unošenjem gradijentnih korekcija, kako bi se išlo dalje od uniformnog gasa, jeste poboljšanje, ali se javljaju i artefakti. Na primer, XC šupljina se u GGA ne integriše u -1, osim ako se u realnom prostoru ne nametne odgovarajući cut-off. Kada se za bilo

koju aproksimaciju u DTF spustimo na nivo jednog elektrona, korelacioni doprinos mora dati 0 (elektron ne interaguje sam sa sobom), a Hartree i izmehski doprinos se moraju poništiti. Ukoliko se to ne dogodi, govorimo o SIE (self-interaction error). Ovakva vrsta greške se javlja i kod LDA i kod GGA. Ipak, kod GGA je XC šupljina dovoljno duboka (ponekad i previše), pa samim tim i XC energija, pa je GGA svakako poboljšanje (ponekad su hemijske veze slabije nego što bi trebalo da budu, suprotno od LDA). GGA se široko koristi u hemiji za izračunavanje dužina veza u organskim molekulima i puteva reakcije sa velikim uspehom. XC energija je u opštem slučaju zadata kao

$$E_{XC} = \int dx n(x) \varepsilon_{XC}(n) f_{XC}(n, \nabla n, \nabla^2 n, \dots).$$

Ekspanzija

$$f_{XC}(n, \nabla n, \nabla^2 n, \dots),$$

do drugog reda po gradijentu daje izmehsko-korelacioni funkcional

$$E_{XC}^{GGA} = \int dx (a_{XC}[n] n^{4/3} + c_{XC}[n] \frac{|\nabla n|^2}{n^{4/3}}).$$

Dodatnom ekspanzijom $a_{XC}[n]$ i $c_{XC}[n]$ mogu se dobiti različite aproksimacije. Aproksimacije koje najbolje reprodukuju eksperimentalne rezultate su BLYP i PBE.

I u LDA i u GGA, XC potencijal je lokalni funkcional gustine naelektrisanja. LDA i GGA su dobri kada se gustina naelektrisanja glatko menja. Za sisteme gde su jaki korelacioni efekti važni, tj. gde se gustina naelektrisanja naglo menja, ove aproksimacije najverovatnije neće dobro raditi. Ipak, zbog gradijentnih korekcija, GGA će u ovom slučaju biti svakako bolji izbor od LDA. LDA se može popravljati kroz tzv. nelokalne korekcije. Naime, zbog simetrije koju uniformni gas ima, sve relevantne veličine su homogene funkcije prostora (i vremena). Nehomogenost unosi, u na primer, funkcije odgovora (response functions) zavisnost u dve tačke prostora koja više nije samo funkcija rastojanja izmedju tih tačaka (tako se u stvari svodi na funkciju od jedne varijable), već eksplicitno zavisi od obe varijable.

2.2 Pseudopotencijali

Primena pseudopotencijala u elektronskoj strukturi je zamena jakog kulonovskog potencijala jezgra i efekata čvrsto vezanih elektrona jezgra (core elektroni) efikasnim jonskim potencijalom koji deluje na valentne elektrone. Pseudopotencijal se može generisati u atomskom proračunu, a zatim koristiti za izračunavanje svojstava valentnih elektrona u molekulima ili čvrstim telima, pošto jezgra ostaju skoro nepromenjena. Pseudopotencijali nisu jedinstveni što omogućava slobodu izbora oblika koji pojednostavljaju proračune i tumačenje izračunate elektronske strukture. Norm-conserving i ultrasoft pseudopotencijali daju prilično tačne proračune. Postoje dva pristupa: 1 definisanje jonskih pseudopotencijala, što dovodi do problema interakcije samo valentnih elektrona, 2 definisanje ukupnog pseudopotencijala koji uključuje efekte drugih valentnih elektrona. Prvi je opštiji pristup jer su jonski pseudopotencijali transferabilniji u smislu da je jedan jonski potencijal primenljiv za dati atom u različitim okruženjima. Drugi pristup je veoma koristan za precizno opisivanje bend strukture ako se potencijali dodatno mogu empirijski podešavati.

Valentna pseudo-talasna funkcija se može izraziti kao

$$|\tilde{\psi}_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum c_v |\psi_c\rangle,$$

gde su $|\psi_v\rangle$, odnosno $|\psi_c\rangle$, prava valentna funkcija stanja, tj. stanja jezgarnih elektrona, respektivno. Ova stanja su ortogonalna. Pseudo-talasna funkcija zadovoljava Šredingerovu jednačinu:

$$(\hat{T} + \frac{eZ_c}{r} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|) |\tilde{\psi}_v\rangle = \epsilon_v |\tilde{\psi}_v\rangle,$$

gde u izrazu za potencijalnu energiju figuriše jezgarni potencijal.

Pseudo-Hamiltonijan se na osnovu ovoga uvodi kao

$$\hat{H}_{PS} = \hat{T} + \frac{eZ_c}{r} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|,$$

a izraz koji je pridružen kinetičkom doprinosu je pseudo-potencijal:

$$\hat{V} = \frac{eZ_c}{r} + \sum_c (\epsilon_v - \epsilon_c) |\psi_c\rangle \langle \psi_c|.$$

Modelni pseudo-potencijali su sferno simetrični, pa se za svaki angularni moment l , mogu tretirati odvojeno. Ovo dovodi do nelokalnih (ne u realnom prostoru, već u

postoru uglova) potencijala oblika $v_l(r)$. Izvan core regiona, ukupan potencijal se ponaša kao kulonovski, a unutar core regiona je repulzivan (u smislu da zavisi od l) i odgovarajući operator je:

$$\hat{V} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle v_l(r) \langle Y_{lm}|,$$

gde su $|Y_{lm}\rangle$ sferni harmonici.

Ab initio (čitaj DFT) potencijali konstruisani su tako da odgovaraju valentnim svojstvima izračunatim za atom. Norm-conserving pseudopotencijali su takav primer potencijala, mogu se uspešno mogu preneti (transferabilni su) na proračune i na molekulima i na kristalima. Pod norm-conserving se podrazumeva da je pseudofunkcija stanja unutar core regiona daje ispravnu količinu naelektrisanja, istu kao što bi davala/prava funkcija stanja. Ukupni pseudopotencijal je

$$v_l^{total} = v_l + V_H + V_{XC},$$

Gde je v_l je operator zadat kao neekranirani, jonski pseudopotencijal, koji se može prikazati kao zbir lokalnog (ne zavisi od l i m) i nelokalnog dela:

$$v_l = v_{local} + \delta v_l,$$

pa je operator zadat kao

$$\hat{V} = v_{local}(r) + \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle \delta v_l(r) \langle Y_{lm}|.$$

Pošto se zahteva da su orbitale i svoj. vrednosti energije jednake u slučaju kad radimo egzaktno i kad radimo sa pseudopotencijalima, na rastojanjima većim od cut-off radijusa ($r > r_c$), ukupan potencijal se mora ponašati kao kulonovski izvan cut-off radijusa (ne zavisi od l), pa je nelokalni član jednak nula za $r > r_c$. Dakle, svi dugodometni efekti su sadržani u v_{local} . Sloboda u izboru pseudopotencijala podrazumeva kompeticiju između tačnosti i transferabilnosti, što vodi ka manjim cut-off radijusima (daje "hard" potencijale jer je cilj opisati talasnu funkciju što moguće bolje u oblasti blizu jezgra) i glatkosti, što vodi ka većim cut-off radijusima (daje "soft" potencijale jer je ovde cilj da se talasna funkcija opiše sa malim brojem bazisnih funkcija). Ideja koja potiče od Kerker [146] je sledeća: definisati pseudofunkciju

$$\psi_l^{ps}(r)$$

koja će dati željene osobine za zadato l , pa je uneti u Šredingerovu jednačinu i onda naći $v_l(r)$. Za $r > r_c$ ova funkcija je ista kao i prava funkcija stanja, a za r različito od r_c , ona bi trebalo da se mećuje sa nekom parametrizovanom analitičkom funkcijom. Neka je pseudo funkcija stanja koja je rešenje Šredingerove jednačine za zadati pseudopotencijal sa angularnim momentom l :

$$\psi_l^{ps}(r) = r^2 \varphi_l^{ps}(r).$$

Kad se unese u jednočestičnu Šredingerovu jednačinu, lako se dobije da je ukupni pseudopotencijal (za zadati ang. moment l)

$$v_l = E - \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{\frac{d^2 \varphi_l^{ps}(r)}{dr^2}}{\varphi_l^{ps}(r)} \right)$$

Kerker je izabrao za parametrizovanu funkciju u oblasti $r \leq r_c$:

$$\varphi_l^{ps}(r) = r^l (\lambda_0 + \lambda_2 r^2 + \lambda_3 r^3 + \lambda_4 r^4),$$

gde su lambde parametri. Za zadate vrednosti ovih parametara, $\varphi_l^{ps}(r)$ se vrati nazad u izraz za pseudopotencijal i tako se za svako l može formirati odgovarajući pseudopotencijal. Upravo su Trulie i Martins [147] dodatno razradili ovaj pristup, tako što su povećali stepen polinoma u izrazu za $\varphi_l^{ps}(r)$ (uključili su stepene doprinose do šestog reda po r^2) i time povećali i varijacionu slobodu. Na taj način je pseudo potencijal postao još glatkiji. U Siesti i TranSIESTI se upravo koriste Troullier-Martins pseudopotencijali.

Bazis: Kon-Šamove orbitale se uobičajeno razvijaju po nekom bazu. Iterativni metod koji se koristi u rešavanju Kon-Šamovog sistema, u velikoj meri zavisi od izbora bazisa. Na primer, za translaciono simetričan sistem, ravni talasi su prirodan izbor, dok je za molekulske sisteme razumno izabrati dobro lokalizovan bazis. U praksi se mora uzeti da izabrani bazis nikada ne može zaista da bude kompletan i da u razvoju Kon-Šamovih orbitala učestvuje konačan broj funkcija. Tako je u slučaju ravnih talasa konvergencija u najvećoj meri određena izborom talasa najviše energije. Takođe, ortogonalnost između bazisnih funkcija će sprečiti pojavu greške usled superpozicije bazisnog skupa, kada se u talasnoj funkciji na jednom atomu nađu doprinosi talasnih funkcija sa drugih atoma, što predstavlja izvor moguće greške. Ukoliko je sistem takav da je elektronska gustina dobro lokalizovana u nekom delu prostora, onda su lokalizovani bazisi oruđ e izbora, budući da je manji broj orbitala potreban kako bi se dobila distribucija elektrona. Ovo

čini da je rad sa lokalizovanim bazisom kompjutaciono brži. Najveći problem može nastati zbog nekompletnosti bazisnog skupa, jer minimizacija energije može da dovede do pogrešne procene onda kad nisu sve bazisne funkcije uključene u varijacionu shemu. Lokalizovani bazisni set koji se može koristiti je Gausijanskog tipa (GTO-Gaussian type orbitals), STO (Slater type orbitals), a može i linearna kombinacija gausijana kako bi se dobila orbitala nalik na STO. Ovo poslednje je zbog toga, što STO bazis daje bolje rezultate, ali je određivanje matričnih elemenata operatora u ovom bazisu numerički zahtevnije nego za GTO. STO i GTO su dobro lokalizovani (GTO bolje). Proizvod dva gausijana je opet gausijan. Ovo znači da kad se operator, kroz integraciju (uklješten je između dva gausijana), reprezentuje u ovom skupu, kompjutaciono je lakše naći integral operatora i novog gausijana, nego da smo koristili STO (Slater type orbitals). Zato se generalno koristi GTO u DFT-u.

Bazisne funkcije STO tipa glase:

$$\varphi_{nlm}^{STO}(\mathbf{r}, \zeta) = N_{nlm\zeta} Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r},$$

gde je $N_{nlm\zeta}$ normalizaciona konstanta koja zavisi od glavnog (n), angularnog (l) i magnetnog kvatnog broja (m), kao i od radijalne veličine (ζ) bazisne funkcije.

Bazisne funkcije GTO tipa glase:

$$\varphi_{abc}^{GTO}(\mathbf{r}, \zeta) = N_{abc\zeta} x^a y^b z^c e^{-\zeta r^2}.$$

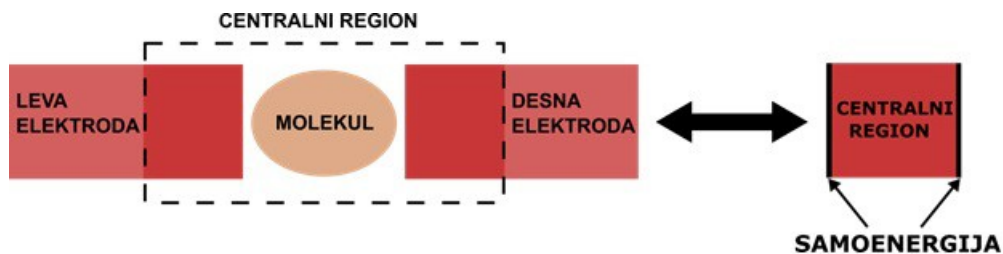
Kvantni brojevi a , b , c , predstavljaju različite orbitale u smislu da je $a+b+c=1$, dok parametar zeta određuje širinu orbitale. Broj bazisnih funkcija koje se pridružuju atomskim orbitalama valentnih elektrona nosi specifičan naziv: single-zeta, double-zeta, triple-zeta, itd. Ovo znači da je atomskoj orbitali pridružena jedna, odnosno dve, odnosno tri bazisne funkcije. Isto tako se može uvesti i polarizacija u smislu da se u prisustvu drugih atoma, atomske orbitale pomeraju tj. polarizuju. Polarizovanje bazisnih funkcija se ostvaruje njihovim mešanjem sa bazisnim funkcijama čiji je ukupni angularni moment veći za 1. Tako se orbitale s polarizuju mešanjem sa p orbitalama, odnosno p se polarizuju mešanjem sa d orbitalama. Ovo daje bazisni skup koji se može označiti kao sigle-zeta polarized (SZP), double-zeta polarized (DZP), itd.

2.3 Metod neravnotežne Grinove funkcije (NEGF)

Protokol DFT se standardno primenjuje: 1) na zatvorene, ili na periodične sisteme, nametanjem fiksiranih, odnosno periodičnih graničnih uslova; 2) na sisteme koji su u ravnoteži.

TranSIESTA numerički rešava problem beskonačnih, neperiodičnih sistema, poput molekula koji su u kontaktu sa dve elektrode, a koji su u neravnotežnom stanju usled primenjenog napona. Prvi korak u rešavanju neravnotežnog problema je particionisanje sistema na pod sisteme leva elektroda-centralni region-desna elektroda.

Ova particija je omogućena korišćenjem bazisa dobro lokalizovanih orbitala. Centralni region uključuje molekul i delove leve i desne elektrode koji ekraniraju molekul. Pad napona se događa na elektroneutralnom centralnom regionu u kome je elektronska gustina neravnotežna. Računanje elektronske gustine čitavog sistema i primena DFT-a svodi na sledeći postupak: 1) izdvojeno se uradi standardni DFT na dva periodična pod sistema (leva i desna elektroda), koji su u stanju ravnoteže sa dobro definisanim Fermi raspodelama; 2) zatim se prelazi na konačan sistem (centralni region) koji je u neravnotežnom stanju. Fermi raspodela u levoj (l) i desnoj (r) elektrodi je $f(E - \mu_{l(r)}) = (e^{\beta(E - \mu_{l(r)})} + 1)^{-1}$ ($\beta = 1/k_B T$). Do razlike u vrednostima elektrohemijskih potencijala leve i desne elektrode, μ_l i μ_r , dolazi usled primenjenog napona, $\mu_l = E_f + eV/2$; $\mu_r = E_f - eV/2$, gde je E_f Fermi energija. Standardnim DFT postupkom primenjenim na elektrode, nameću se odgovarajući granični uslovi za centralni region u vidu retardiranih kontaktnih samoenergija $\Sigma^R(E, V)$.



Na ovom mestu je važno razumeti formalizam koji vodi ka ovim zaključcima.

Particija sistema dolazi kroz matričnu jednačinu

$$\begin{bmatrix} E - H_l + i\delta & H_{lc} & 0 \\ H_{cl} & E - H_c + i\delta & H_{cr} \\ 0 & H_{rc} & E - H_r + i\delta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_l & G_{lc} & G_{lr} \\ G_{cl} & G_c & G_{cr} \\ G_{rl} & G_{rc} & g_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix}$$

Ovde je je $g_{l(r)}$ Grinova funkcija izolovanih elektroda, tj. delova elektroda koji nisu perturbovani kontaktom sa molekulom za koje je odgovarajući Hamiltonijan zadat kao $H_{l(r)}$. Projekcija Hamiltonijana na interfejs između izolovanih elektroda i centralnog regiona je data kroz H_{lc} , H_{cl} , H_{rc} , H_{cr} , dok je Hamiltonijan centralnog regiona H_c . Uzima se standardno da leva i desna elektroda ne interaguju. Hamiltonijan centralnog regiona je

$$H_c[n_c(r, V)]$$

i on je funkcional neravnotežne elektronske gustine koja se dobija se primenom DFT. Njegovi matrični elementi su u bazu orbitala, dobro lokalizovanih u centralnom regionu,

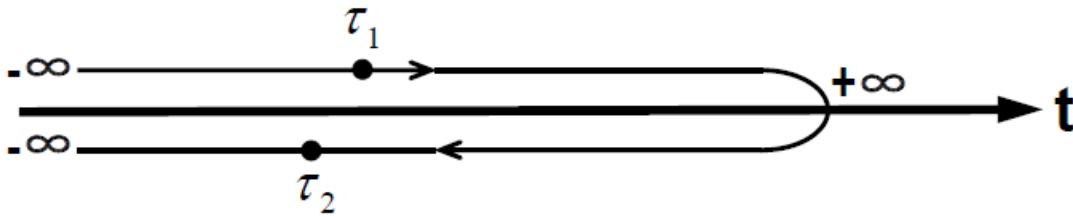
$$(H_c)_{ij} = \langle \varphi_i | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) | \varphi_j \rangle.$$

Efektivni potencijal $V_{KS}(\mathbf{r})$ se kroz Kon-Šamove jednačine samousaglašeno računa iz neravnotežne elektronske gustine koja je dobijena iz matrice gustine centralnog regiona

$$n_c(\mathbf{r}, V) = \langle \mathbf{r} | \hat{\rho}_c | \mathbf{r} \rangle = \sum_{i,j \in c} (\hat{\rho}_c)_{ij} \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}).$$

Neravnotežna statistika se značajno razlikuje u odnosu na ravnotežnu. U ravnotežnom opisu perturbacija se adijabatski uključuje počev od trenutka koji formalno ide od minus beskonačno, da bi se nakon propagacije, u trenutku koji odgovara vremenu plus beskonačno sistem vratio (do na fazni faktor) u neperturbovano osnovno stanje. Ovo je osnova Gelman-Lou teorema [148]. U neravnotežnom slučaju ovaj teorem ne važi, zbog narušenja simetrije vremenske inverzije. Ako bismo uzeli da u trenutku minus beskonačno nema interakcije između elektroda i centralnog regiona, onda bi se moglo reći da je svaki od ovih podsistema u stanju lokalne ravnoteže sa zadatim

elektrohemijским potencijalima. Neka se adijabatski uspostavlja kontakt i interakcija između elektroda i centralnog regiona, tako da u $t=0$ sistem dostiže stabilno (neravnotežno) stanje, u kome je distribucija u centralnom regionu određena isključivo elektrohemijским potencijalima leve i desne elektrode, jer je svaka informacija u vezi sa inicijalnim stanjem u centralnom regionu izgubljena. Nakon što dođe do adijabatskog prekida kontakta između elektroda i centralnog regiona u vremenskoj beskonačnosti, centralni region se ne može vratiti u inicijalno stanje jer je svaka informacija u vezi sa tim stanjem u međuvremenu izgubljena. Ovo je razlog zašto se u evoluciju ovakvog neravnotežnog sistema uvodi konturni formalizam, jer se na taj način rekonstruišu uslovi pod kojima Gelman-Lou teorema važi. Ukoliko se uzme da je kontakt između podsistema izolovanih elektroda i centralnog regiona uspostavljen dovoljno daleko u prošlosti, efekat inicijalnih korelacija se može zanemariti i kontura duž koje se računa evolucija sistema je zadata na sledeći način:



Pioniri ovog formalizma su P.C. Martin i J. Švinger [85], L.P. Kadanof i G. Bajm [84] i L.V. Keldiš [149] koji su početkom šezdesetih godina prošlog veka postavili njegove osnove.

Grinova funkcija koje su zadate u kompleksnom vremenskom domenu (na konturi) glasi:

$$G(\mathbf{r}, \tau, \mathbf{r}', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \langle T_c [\hat{\psi}(\mathbf{r}, \tau) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', \tau')] \rangle$$

gde je uzeto vremensko uređenje na konturi, a standardno u definiciji Grinove funkcije figurišu operatori polja. Jednom kad se uvede jednočestična Grinova funkcija na konturi, dodatno se mogu definisati čak šest tipova Grinovih funkcija onda kad se izvrši projekcija na realnu vremensku osu

$$\begin{aligned}
G^<(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \frac{i}{\hbar} \langle \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \rangle = G(\mathbf{r}, t_u; \mathbf{r}', t'_d) \\
G^>(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \rangle = G(\mathbf{r}, t_d; \mathbf{r}', t'_u) \\
G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= -\frac{i}{\hbar} \langle T(\hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t')) \rangle = G(\mathbf{r}, t_u; \mathbf{r}', t'_u) \\
\tilde{G}(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \frac{i}{\hbar} \langle \tilde{T}(\hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t')) \rangle = G(\mathbf{r}, t_d; \mathbf{r}', t'_d)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G^R(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t - t') \langle \{ \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \} \rangle \\
G^A(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}', t') &= \frac{i}{\hbar} \theta(t' - t) \langle \{ \hat{\psi}(\mathbf{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}', t') \} \rangle
\end{aligned}$$

Ovde se uzima da se t_u odnosi na vremensku osu koja odgovara gornjoj poluravni (temporalna evolucija), dok t_d odgovara donjoj poluravni (atemporalna evolucija). Vremensko uređenje se može definisati na čitavoj konturi (T_c), kao i na delu konture koji odgovara standardnom vremenskom uređenju T i antivremenskom uređenju $\tilde{T}$. Takođe, u izrazima za retardiranu G^R i advansiranu G^A Grinovu funkciju figuriše i Hevisajdova step funkcija. Usrednjavanje proizvoda operatora polja se vrši po svim kvantnim stanjima, sa odgovarajućim težinama, odnosno dobija se kao trag proizvoda statističkog operatora i proizvoda operatora polja. Vitičastim zagradama je označen antikomutator. Značenje ovih veličina je sledeće: dok $G^<$ (engl. lesser) i $G^>$ (engl. greater) odgovara matricama gustine stanja elektrona, odnosno šupljina, respektivno, dotle G^R , odnosno G^A predstavljaju retardiranu, odnosno advansiranu Grinovu funkciju kojima su opisani propagatori ulaznih (retardirana) i odlaznih (advansirana) talasa.

U vremenskom domenu, od interesa će biti poznavanje veličina definisanih na konturi, s obzirom na strukturu Dajsonove jednačine. Integracija dve funkcije (operatora) definisanih u na konturnom vremenskom domenu, glasi

$$a(\tau_1, \tau_2) = \int_c b(\tau_1, \tau) c(\tau, \tau_2)$$

Kad se uzmu definicije za lesser, greater, retardiranu i advansiranu funkciju i primene se na gornju konvoluciju, u realnom vremenskom domenu se dobije [150]

$$\begin{aligned}
a^<(t_1, t_2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} (b^R(t_1, t)c^<(t, t_2) + b^<(t_1, t)c^A(t, t_2))dt \\
a^>(t_1, t_2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} (b^R(t_1, t)c^>(t, t_2) + b^>(t_1, t)c^A(t, t_2))dt \\
a^R(t_1, t_2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} b^R(t_1, t)c^R(t, t_2)dt \\
a^A(t_1, t_2) &= \int_{-\infty}^{+\infty} b^A(t_1, t)c^A(t, t_2)dt
\end{aligned}$$

odnosno, kad se pređe u energetska domen

$$\begin{aligned}
a^< &= (bc)^< = b^R c^< + b^< c^A \\
a^> &= (bc)^> = b^R c^> + b^> c^A \\
a^R &= (bc)^R = b^R c^R \\
a^A &= (bc)^A = b^A c^A
\end{aligned}$$

Iz uslova $a^{-1}a = I$, dobija se

$$\begin{aligned}
(a^{-1})^< &= -(a^R)^{-1}a^<(a^A)^{-1} \\
(a^{-1})^> &= -(a^R)^{-1}a^>(a^A)^{-1} \\
(a^{-1})^R &= (a^R)^{-1} \\
(a^{-1})^A &= (a^A)^{-1}
\end{aligned}$$

Gornji skup jednačina još se naziva i Langretova pravila.

Razvojem operatora polja po jednočestičnim stanjima, dobiće se kvadratični Hamiltonijani u slučaju kad je interakcija uvedena kroz srednje polje. Upravo je DFT formalizam kojim se tretira interakcija, pa je Hamiltonijan interagujućeg sistema kvadratičan i može se dijagonalizovati. Rešavanjem matrične jednačine particionisanog sistema dobija se da je:

$$G_c^R(E, V) = \{E - H_c[n_c(\mathbf{r}, V)] - \Sigma_l^R(E, V) - \Sigma_l^R(E, V)\}^{-1}$$

$$[G_c^R(E, V)]^\dagger = G_c^A(E, V),$$

gde su samoenergije usled kontakta sa levom (l) odnosno desnom (r) elektrodom

$$\Sigma_{l(r)}^R(E, V) = [\Sigma_{l(r)}^A(E, V)]^\dagger = H_{cl(r)} g_{l(r)}^R(E, V) H_{l(r)c}$$

a Grinove funkcije izolovane leve, tj. desne elektrode su

$$g_{l(r)}^R(E, V) = [g_{l(r)}^A(E, V)]^\dagger = [E - H_{l(r)}(V) + i\delta]^{-1}$$

gde su $H_{l(r)}(V)$ Hamiltonijani elektroda koje su na naponu V , tj. svaka od njih je na odgovarajućem elektrohemijском potencijalu μ_l , odnosno μ_r . Razlika u vrednostima elektrohemijских potencijala dolazi usled primenjenog napona V , tj. $\mu_l - \mu_r = eV$, gde je e oznaka za elementarno naelektrisanje. Imaginarni doprinos u izrazu za Grinove funkcije je uveden kako bi se svim stanjima dodelilo konačno vreme života, odnosno drugim rečima, kako bi se rezonancama (polovima Grinovih funkcija) pridružila mala širina u energetsom domenu. Na taj način se može primeniti teorija rasejanja. Kako su izolovane elektrode u ravnotežnom stanju, za lesser Grinove funkcije se dobija

$$g_{l(r)}^< = f(E - \mu_{l(r)})(g_{l(r)}^A - g_{l(r)}^R)$$

Ovde figuriše odgovarajuća Fermi raspodela.

Matrica gustine se u teoriji Grinovih funkcija uvodi u vremenskom domenu u drugoj kvantizaciji, a kad predjemo na energetske domen, ta matrica glasi:

$$\hat{\rho}_c = \frac{1}{2\pi i} \int dE G_c^<(E, V).$$

Ako bi se uvela Grinova funkcija centralnog regiona koji nije u kontaktu sa elektrodama

$$G_0 = \{E - H_c[n_c(\mathbf{r}, V)]\}^{-1}$$

dobila bi se Dajsonova jednačina koja povezuje Grinovu funkciju centralnog regiona koja jeste u kontaktu sa elektrodama i Grinovu funkciju centralnog regiona koji nije u kontaktu:

$$G_c = G_0 + G_0 \Sigma G_c$$

Samoenergija Σ koja stoji u izrazu je zbir doprinosa koji dolaze od kontakta sa levom i sa desnom elektrodom.

Sada se primenom pravila koja su uvedena na konturi, pa reprezentovana u energetskom domenu, dobija da je

$$G_c^< = G_c^R (G_0^R)^{-1} G_0^< (G_0^A)^{-1} G_c^A + G_c^R \Sigma^< G_c^A$$

Kako je vreme života stanja u centralnom regionu koji nije u kontaktu sa elektrodama (širina resonance je zanemarljivo mala) značajno kraće od vremena života stanja onda kad je centralni region u kontaktu (širina resonance usled kontakta sa levom (l), odnosno desnom (r) elektrodom je zadata kao

$$\Gamma_{l(r)}(E, V) = i[\Sigma_{l(r)}^R(E, V) - \Sigma_{l(r)}^A(E, V)]$$

nakon integracije po energiji, za prvi doprinos sa desne strane jednakosti za lesser Grinovu funkciju se dobija da u blizini resonance ovaj član predstavlja odnos između širina resonance onda kad centralni region nije i kad centralni region jeste u kontaktu sa elektrodama. Taj odnos je zanemarljivo mali u odnosu na drugi sabirak u izrazu. pa se u jednačini za matricu gustine uzima da je

$$G_c^< = G_c^R \Sigma^< G_c^A$$

Kako je $\Sigma_{l(r)}^< = H_{cl(r)} g_{l(r)}^< H_{l(r)c}$, a za lesser Grinovu funkciju izolovane elektrode koja je u ravnoteži (zadata je Fermi distribucija elektrona sa odgovarajućim elektrohemijским potencijalom) važi da je $g_{l(r)}^< = f(E - \mu_{l(r)})(g_{l(r)}^A - g_{l(r)}^R)$, dobija se:

$$G_c^<(E, V) = if(E - \mu_l) G_c^R(E, V) \Gamma_l(E, V) G_c^A(E, V) + if(E - \mu_r) G_c^R(E, V) \Gamma_r(E, V) G_c^A(E, V).$$

Kada se ovaj izraz preuredi i unese u jednačinu za matricu gustine (integracija po

energiji), dobija se dekompozicija matrice gustine na ravnotežni i na neravnotežni doprinos, $\hat{\rho}_c = \hat{\rho}_c^{eq.} + \hat{\rho}_c^{noneq.}$ gde su ravnotežna i neravnotežna elektronska gustina redom date kao

$$\hat{\rho}_c^{eq.}(V > 0(V < 0)) = -\frac{1}{\pi} \int dE \operatorname{Im}[G_c^R(E, V)]f(E - \mu_{r(l)}),$$

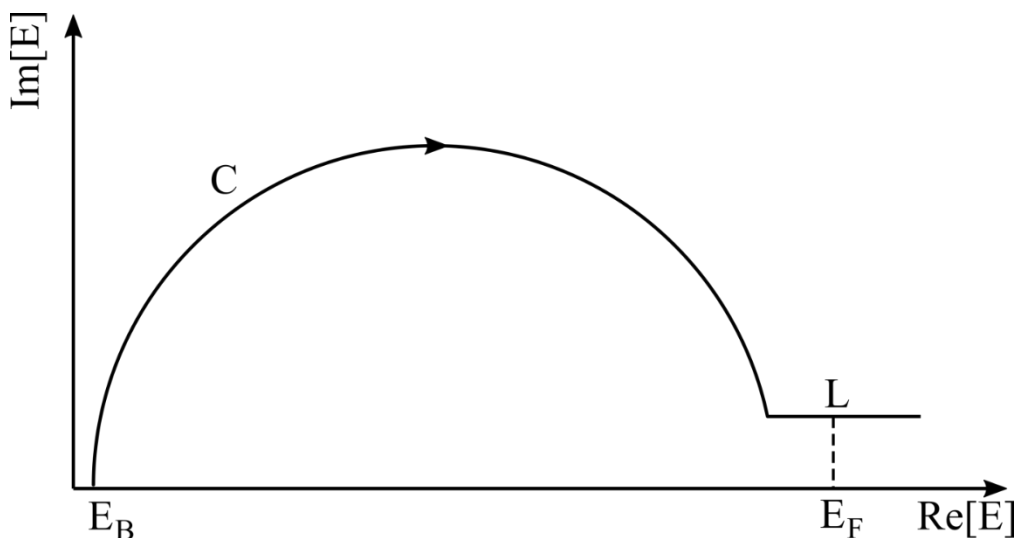
Odnosno,

$$\hat{\rho}_c^{noneq.}(V > 0(V < 0)) = \frac{1}{2\pi} \int dE G_c^R(E, V) \Gamma_{l(r)}(E, V) G_c^R(E, V) [f(E - \mu_{l(r)}) - f(E - \mu_{r(l)})].$$

Ovde se bira indeks leve (l), odnosno desne (r) elektrode, već u zavisnosti da li je napon $V > 0$ ili je $V < 0$. Kad je napon pozitivan, elektrohemijski potencijal leve elektrode je veći od elektrohemijskog potencijala desne ($\mu_l > \mu_r$), pa u izrazu za ravnotežni, niskoenergetski, doprinos stoji r , a kad je napon negativan, onda je ($\mu_r > \mu_l$) pa u ravnotežnom doprinosu stoji l indeks. Isto tako, za pozitivan napon se u neravnotežnom doprinosu oduzimaju Fermi raspodele leve i desne, a za negativan napon, Fermi raspodele desne i leve elektrode. Ravnotežnu matricu gustine možemo interpretirati kao deo matrice gustine koji karakteriše ponašanje sistema u stanju ravnoteže, tj. kada su oba rezervoara na istom elektrohemijskom potencijalu dok neravnotežni deo sadrži sve korekcije koje su posledica neravnotežnih uslova, tj. primenjenog konačnog napona.

Integracija za ravnotežni doprinos se efikasno i brzo, u relativno malom broju tačaka, numerički sprovodi putem konturne integracije u gornjoj poluravni, jer je pod integralom retardirana Grinova funkcija, čiji su polovi pomereni u negativnu kompleksnu poluravan, dok je integracija za neravnotežni doprinos numerički zahtevnija i radi se duž realnog dela energetske ose u relativno malom opsegu energija u granicama između vrednosti elektrohemijskih potencijala izolovanih elektroda, ali u većem broju tačaka. Razlog za to je što u neravnotežnom doprinosu, koji pokriva opseg između elektrohemijskih potencijala, figurišu i retardirana i advansirana Grinova funkcija. Dok je retardirana analitička u gornjoj, advansirana je analitička u donjoj poluravni, pa konturnom integracijom ne možemo da izbegnemo polove. Uprkos

neodređenosti u integraciji integral koji je potrebno naći u slučaju ravnotežne matrice gustine opada veoma brzo za vrednosti energije koja je manja od najniže vrednosti energije za elektrode E_B . Zato je njegovo izračunavanje moguće ograničiti sa donje strane osiguravajući da su sva stanja ispod Fermi energije uključena. Energija E_B predstavlja proizvoljnu energiju koja je ispod energetske najniže elektronske zone. Konturna integracija će biti izračunata numerički izborom broja polova na Fermi energiji koji će je zatvoriti i osigurati dovoljnu udaljenost komplekse konture od realne ose.



Slika ? Kontura po kojoj je integracijom lesser Grinove funkcije dobijena matrica gustina. Neravnotežni deo mora biti uveden duž realne ose i ograničen elektrohemijskim potencijalima leve i desne elektrode dok je integracija za ravnotežnu komponentu izvedena preko polukružne putanje C u kompleksnoj gornjoj poluravni. Granična vrednost za minimum energije za integraciju je označena sa E_B i njena vrednost je ispod energetske najniže elektronske zone.

Kako se neravnotežna gustina, pomoću koje se generiše DFT Hamiltonijan, u centralnom regionu, nalazi iz matrice gustine centralnog regiona, jasno je zašto su nam Grinove funkcije neophodne u opisu neravnotežnog centralnog regiona: pomoću njih nalazimo gustinu, iz koje se generiše hamiltonijan centralnog regiona, iz koga se ponovo nalazi Grinova funkcija, pa nova gustina itd.

Samousaglašeni protokol za centralni region može se prikazati sledećim koracima [151]:

$$n_c^{[k]}(\mathbf{r}, V) \xrightarrow{O(N \log N)} V_{KS}^{[k]}[n_c^{[k]}(\mathbf{r}, V)] \xrightarrow{O(N)} H_C^{[k]}[n_c^{[k]}(\mathbf{r}, E, V)] \xrightarrow{O(N^3)} G_C^{R,A,<,[k]}(E, V) \\ \xrightarrow{O(N)} \rho_C^{[k]}(V) \xrightarrow{O(N)} n_c^{[k+1]}(\mathbf{r}, V)$$

gde je iznad strelica navedeno kako se svaki od koraka skalira sa brojem čestica.

Izraz za struju:

Hamiltonijan sistema kvadratičan, budući da je dobijen korišćenjem DFT-a, u drugoj kvantizaciji se može reprezentovati na sledeći način:

$$\hat{H}(t) = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \hat{c}_i^\dagger(t) \hat{c}_j(t)$$

Ovde su uvedeni operatori kreacije i anihilacije jednočestičnih stanja u Hajzenbergovoj slici, a par indeksa uključuje sumacije sledećeg tipa:

$$(i, j) \in (l, l), (i, j) \in (r, r), (i, j) \in (l, c), (i, j) \in (c, l), (i, j) \in (r, c), (i, j) \in (c, r), (i, j) \in (c, c).$$

Upravo ovakva sumacija odgovara uvedenoj particiji sistema. Operatori zadovoljavaju standardne antikomutacione relacije.

Dodatno, operatori broja čestica se mogu uvesti

$$\hat{N}_{l,r,c}(t) = \sum_{i \in l,r,c} \hat{c}_i^\dagger(t) \hat{c}_i(t)$$

Struja u levoj elektrodi je

$$I_l = -e \left\langle \frac{\hat{N}_l(t)}{dt} \right\rangle = -\frac{ie}{\hbar} \langle [\hat{H}(t), \hat{N}_l(t)] \rangle$$

Nakon što se u dobijeni izraz unesu operatori reprezentovani u drugoj kvantizaciji i pošto se pređe na energetski domen, dobije se primenom Langretovih pravila izraz za

struju na konačnom naponu V :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int dE T(E, V) [f(E - \mu_l) - f(E - \mu_r)]$$

gde pod integralom figuriše veličina

$$T(E, V) = \text{Tr}[G_c^R(E, V) \Gamma_l(E, V) G_c^A(E, V) \Gamma_r(E, V)] ,$$

koja se tumači kao koeficijent transmisije kroz centralni region. Izraz za struju opisuje struju elektrona koji se kreću sa leve ka desnoj elektrodi. Isti izraz, suprotnog znaka bi se dobio da smo razmatrali struju desne elektrode.

Gornji izraz za struju se mogao dobiti i iz teorije rasejanja [152].

Pošto je matrica

$$\Gamma_{l(r)}(E, V) = i[\Sigma_{l(r)}^R(E, V) - \Sigma_{l(r)}^A(E, V)]$$

Hermitska i pozitivno definitna, moguće ju je reprezentovati u bazu dolazećih talasa iz leve $|\varphi_l(n)\rangle$ i odlazećih talasa u desnu elektrodu $|\varphi_r(m)\rangle$. Amplituda verovatnoće da se dolazeći talas sa kvantnim brojem n rasejao u stanje sa kvantnim brojem m je data kao:

$$t_{mn} = \langle \varphi_r(m) | G_c^R | \varphi_l(n) \rangle.$$

Kada se ova definicija iskoristi u izrazu za struju, dobije se

$$T = \sum_{n,m} |t_{mn}|^2,$$

što predstavlja jednačinu za koeficijent transmisije. Jednakost egzaktnog izraza za koeficijent transmisije koji se dobija u teoriji rasejanja, sa izrazom koji figuriše u

jednačini za struju, ostvarena je zbog toga što je uzeto da je Hamiltonijan kvadratičan, tj. da je transportna teorija dobijena korišćenjem srednjeg polja, odnosno DFT-a. Pošto je teorija rasejanja takođe teorija srednjeg polja, u dobijenom izrazu za struju je mogao da se definiše član koji predstavlja koeficijent transmisije. Pored mnogih pogodnosti koje DFT donosi, ovo je još jedno važno mesto.

SIESTA programski paket koristi dobro lokalizovan atomski bazisni set, norm-conserving pseudopotencijale (Troullier-Martins), funkcionalne LDA tipa, među kojima su CA (Ceperley-Alder), PZ (Perdew-Zunger) i PW92 (Perdew-Wang-92), kao i funkcionalne GGA tipa, tj. PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof).

TranSIESTA je modul baziran na SIESTA paketu koji koristi standardne DFT rezultate za računanje svojstava izolovanih elektroda i kroz formalizam Grinovih funkcija postavlja bazu za primenu DFT metoda i za slučaj neravnotežne elektronske gustine. Poseban programski paket predstavlja TBTrans koji, nakon što se kroz TranSIESTA odrede Grinove funkcije centralnog regiona i kontaktne samoenergije, računa koeficijent transmisije i struju na konačnom naponu.

3 Efekat polja i lokalni gejtning u terminisanom nanoprocepu

Senzori osetljivi na jedan molekul su važni za detekciju ili prepoznavanje određenih molekularnih vrsta, kao i za istraživanje dinamike hemijskih ili bioloških procesa, i omogućavaju dobijanje mnoštva informacija o jednom molekulu, a ne prosečne osobine ansambla [153,154]. Pri izradi senzora iskorišćavaju se unutrašnja optička, električna ili mehanička svojstva samog molekula [153,154,155]. Pristupi koji se zasnivaju na električnim osobinama imaju prednosti kao što su brza merenja u realnom vremenu bez potrebe za molekularnim obeležavanjem, visoka vremenska rezolucija i potencijal za integraciju sa silicijumskom elektronikom. Jedna od metoda izbora je ispitivanje na nivou jednog molekula pomoću elektronske tunelirajuće struje, koje je već primenjeno na novu generaciju uređaja za sekvenciranje DNK i proteina u realnom vremenu [13,14,156]. Tunelirajuća struja je izuzetno osetljiva na položaj molekula postavljenog u nanoprocep između dve nanoelektrode i na njegov sastav. Mogućnost razlikovanja molekula zasnovana je na varijacijama tunelirajuće struje izazvane interakcijom molekula koji prolazi kroz nanoprocep sa elektrodama. Interakcija između molekula i elektroda zavisi od izbora elektroda [32,33], koje mogu da izazovu rezonantni transport kroz HOMO i/ili LUMO. Struja tuneliranja može varirati i nekoliko redova veličine, u zavisnosti od toga da li molekularni nivoi učestvuju u transportu ili ne. Rezonantni transport se obično postiže pažljivim odabirom terminacije (funkcionalizacije) elektroda, kojom se ostvaruje slaba interakcija između molekula i elektroda (vodonička veza ili Van der Valsova interakcija) [29,32,36] ili indukuje elektrostatičko polje pomoću dipola na interfejsu elektroda [45], što dovodi do toga da se elektronski transport odvija preko nekog od svosjtvenih stanja molekula.

Funkcionalizacija elektroda je široko rasprostranjena strategija u različitim primenama, od senzora osetljivih na jedan molekul i sekvenciranja proteina [8,14,156,157], preko jonskih zamki (engl. ion trapping) [158], do desalinizacije [159,160,161]. Pošto je fokus ove disertacije na proučavanju elektronskih i transportnih osobina DNK nukleotida u nanoprocepu između ugljeničnih nanotuba (CNT), ovde će najpre biti pokazano da terminacija elektroda od ugljeničnih materijala (nanotube i

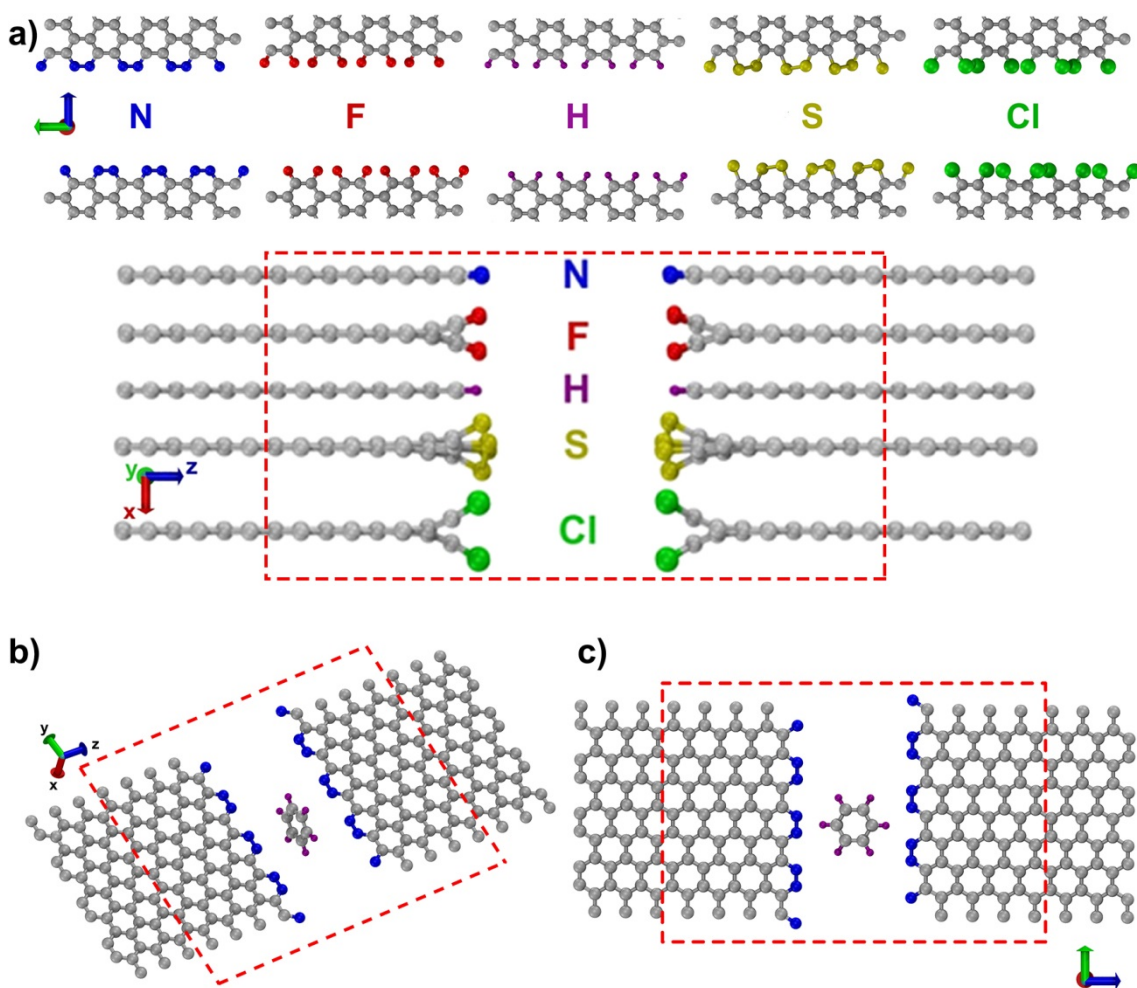
grafenu) jednoatomskim vrstama (N, H, S, Cl, F) dovodi do stvaranja dipola na terminisanim krajevima elektroda i snažnog elektrostatickog polja unutar praznog procepa. Različite terminacije, koje je pritom moguće realizovati i u eksperimentu [162], proizvode različita polja unutar procepa, što je efekt sličan onom koji se koristi za tranzistore sa efektom polja. Orijentacija dipola na terminisanim krajevima elektroda je inherentno svojstvo interakcije atomske vrste na terminaciji i elektrode i utiče na povećanje ili smanjenje energije HOMO u odnosu na Fermijevu energiju E_F . Demonstrirano da je HOMO energija molekula benzena smeštenog u procep u odnosu na Fermijevu energiju E_F elektroda zaista određena oblikom i jačinom elektrostatickog potencijala unutar procepa. Najjači efekat pokazuju nanoprocepi (NtNG), nanopore (NtNP) i nanotube terminisane azotom.

U ovom poglavlju najpre će biti dati detalji numeričkog računa i opis geometrije nanoprocepa i nanopora u grafenu i nanoprocepa između ugljeničnih nanopora za različite terminacije njihovih krajeva. Zatim će biti pokazano prisustvo dipola na terminisanim krajevima elektroda i opisano indukovano elektrostaticko polje u nanoprocepu. Na primerima benzena smeštenog u grafenski nanoprocep i DNK nukleotida u CNT nanoprocepu pokazan je lokalni gejting, odnosno promena energije njihovih HOMO nivoa u zavisnosti od terminacije.

3.1 Geometrija i detalji numeričkih računa

Efekat lokalnog polja izučavan je za tri tipa sistema: nanopora u grafenu i nanoprocepi između elektroda od grafena i ugljeničnih nanotuba. Najpre treba definisati geometrije pomenutih sistema. Geometrijska optimizacija (DFT numerički račun) je dobijena pomoću programskog paketa SIESTA [163]. Prvo je optimizovan centralni region sa praznim nanoporama i nanoprocepom. Potom su, u programskom paketu TranSIESTA [164], računate transportne osobine ovih pora i procepa na nultom naponu radi dobijanja elektrostatickog potencijala i viška atomskog (Hiršfeldovog) naelektrisanja. Sledeći korak je povera da li HOMO energija molekula ubačenog u procep ili poru prati promenu elektrostatickog polja izazvanog promenom terminacije. Radi toga, izučavani molekul (benzen ili dGMP) je zatim ručno pozicioniran u nanoprocep ili nanoporu i ponovo je vršena geometrijska optimizacija centralnog regiona koji sadrži molekul.

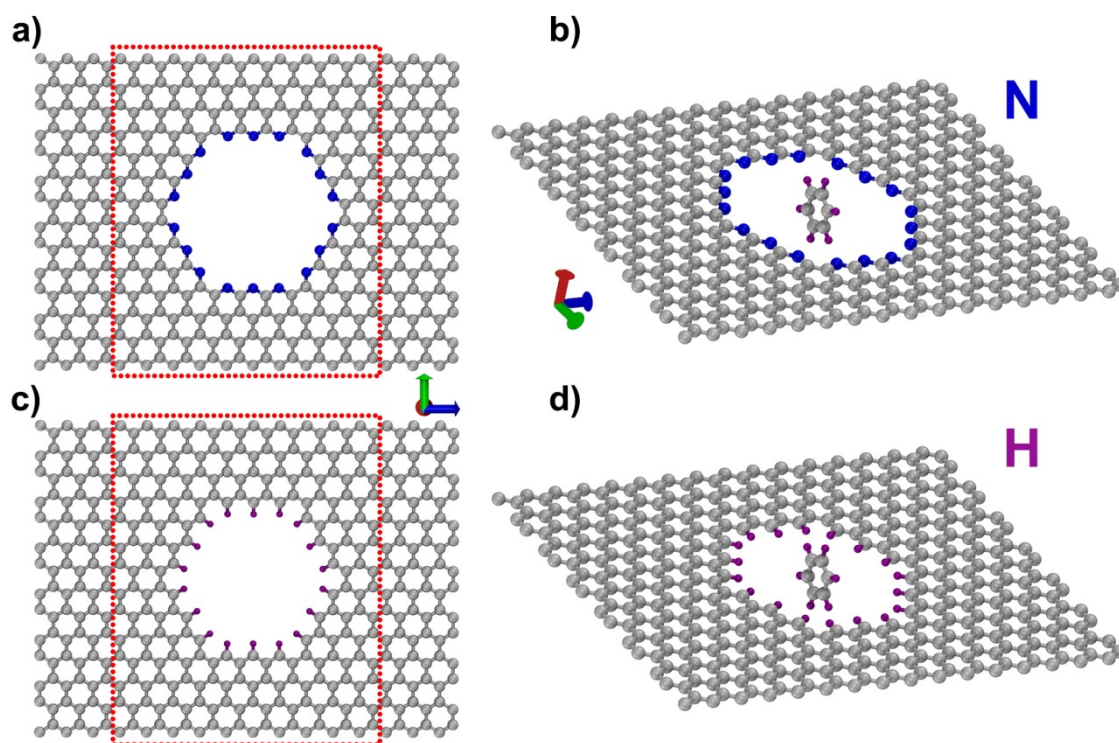
Za sva numerčka izračunavanja (SIESTA i TranSIESTA) korišćen je bazis dvostruko zeta polarizovanih (DZP) orbitala za sve atome, dok je izmenskorelacioni funkcional aproksimiran PBE funkcionalom [165]. Elektroni jezgra su opisani pomoću Troullier-Martins (Troullier-Martins) pseudopotencijala održive norme [147]. Za gustinu tačaka u realnom prostoru korišćena je vrednost 170 Ry. Višak naelektrisanja po atomu je dobijen iz Hiršfeldove populacione analize koja je deo pomenutih programskih paketa.



Slika 3.1 a) Optimizovane geometrije praznih grafenskih nanoprocepa terminisanih različitim jednoatomskim vrstama $X = \text{N}, \text{F}, \text{H}, \text{S}, \text{ i } \text{Cl}$, prikazane u dve projekcije, na y-z (gornji panel) i x-z (donji panel) ravni. Grafenski nanorocep (NtNP) terminisan azotom u kome molekul benzena leži u ravni b) normalnoj ($\perp$) i c) paralelnoj ($\parallel$) ravni elektroda. Isprekidanim crvenim linijama označen je centralni regon (oblast rasejanja ili

prošireni molekul), koji je iste veličine za sve terminacije. Crvena, zelena i plava strelica označavaju x , y i z pravce, respektivno.

Na Slici 3.1 data je optimizovana konfiguracija izučavanih grafenskih nanoprocepa. Položaji atoma X ($X = \text{N}, \text{H}, \text{F}, \text{S}, \text{Cl}$) kojima su funkcionalizovani grafenski nanoprocepi su pokazani u dve projekcije na Slici 3.1a. U slučaju nanoprocepa između elektroda terminisanih azotom i vodonikom (NtNG i HtNG), nađeno je da su strukture sa najnižim energijama one kod kojih svi atomi leže u y - z ravni, dok u preostala tri slučaja (F, S i Cl) atomi terminacije i njima susedni C atomi ne leže u ravni grafena (Slika 3.1a, donji panel). Geometrijska optimizacija strukura sa F i Cl terminacijom slaže sa rezultatima iz ranije literature [166]. Geometrija molekula benzena koji leži u ravnima koje su normalne ($\perp$) i paralelne ($\parallel$) na ravan u kojoj su elektrode je data na Slikama 3.1b,c, respektivno. Smeštanje molekula benzena u nanoprocep, bilo u paralelnoj ili normalnoj orijentaciji, ne menja značajno geometriju bilo koje od izučavanih grafenskih elektroda terminisanih atomskom vrstom X .

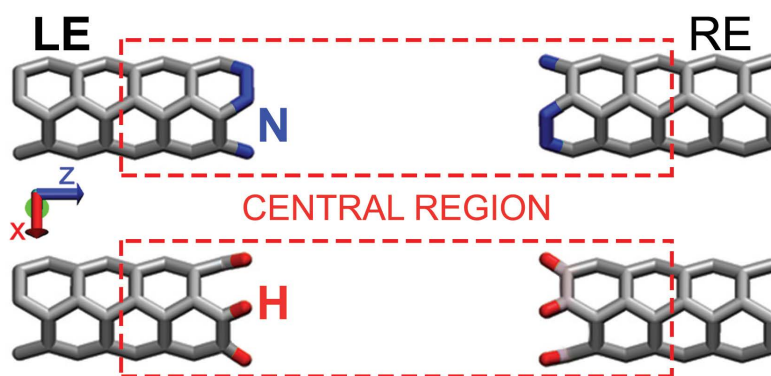


Slika 3.2 Optimizovane geometrije praznih grafenskih nanopora terminisanih a) azotom (NtNP) i b) vodonikom (HtNP). Optimizovane geometrije (e) NtNP i (g) HtNP sa benzenom koji je u ravni normalano orijentisanoj na ravan grafena. Isprekidanim

crvenim linijama označen je centralni region (oblast rasejanja ili prošireni molekul), koji je iste veličine za obe terminacije. Crvena, zelena i plava strelica označavaju x, y i z pravce, respektivno.

Optimizovane geometrije nanopora u grafenu terminisanih azotom i vodonikom date su na Slici 3.2. Konfiguracije praznih pora date su na Slikama 3.2a,c, a odgovarajuće geometrije pora sa benzenom na Slikama 3.2b,d. Centralni region je označen isprekidanim crvenim linijama. Polubeskonačne elektrode su aproksimirane sa šest redova ugljenikovih atoma. Ova dva tipa izučavanih sistema su beskonačna u y pravcu i, u transportnim kalkulacijama (TranSIESTA), za njihove elektrode i centralni region računato je sa $1 \times 9 \times 64$ i $1 \times 9 \times 1$ k-tačaka, respektivno.

Posebna pažnja je posvećena trećem tipu sistema, odnosno nanoprocepu između ugljeničnih nanotuba, jer su izračunavanja rektifikacije struje tuneliranja kroz nukleotide u ovom istraživanju izvedena upravo pomoću CNT elektroda. Geometrija (3,3) ugljeničnih nanotuba funkcionalizovanih azotom i vodonikom data je na Slici 3.3. Transportne kalkulacije elektroda rađene su u $1 \times 9 \times 64$ k-tačaka, dok je za centralni region uzeta samo Γ tačka. Jedinična ćelija nanotube je cilindrična i ima prečnik 2.014 Å i konstantu rešetke 2.468 Å [167]. Geometrijska optimizacija rađena je samo za atome terminacije pomoću SIESTA koda.



Slika 3.3 Optimizovane geometrije praznih nanoprocepa između (3,3) ugljeničnih nanotuba terminisanih azotom (gornji panel) i vodonikom (donji panel). Isprekidanim crvenim linijama označen je centralni region (oblast rasejanja ili prošireni molekul), koji je iste veličine za obe terminacije, a oznake LE i RE odnose se na levu i desnu elektrodu, respektivno. Crvena, zelena i plava strelica označavaju x, y i z pravce, respektivno.

3.2 Efekat polja u praznim nanoprocipima u grafenu

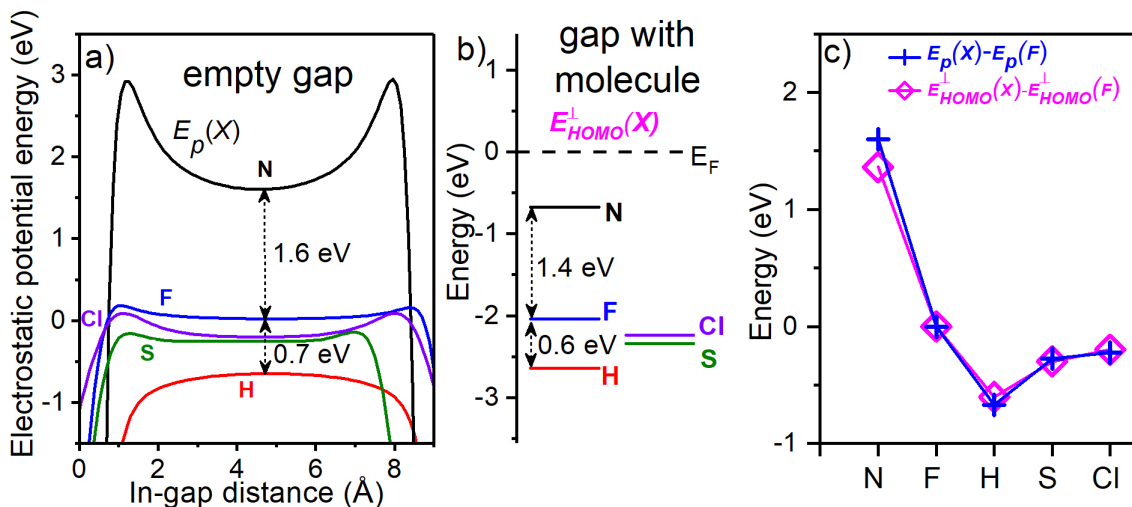
Uticaj funkcionalizacije na elektrostatičko polje istražen je najpre za grafenske nanoprocepe čiji su krajevi zasićeni jednoatomskim vrstama H, N, S, F i Cl (Slika 3.1). Na Slici 3.4a prikazana je elektrostatička potencijalna energija E_p za X -terminisane prazne procepe u grafenu duž središnje linije paralelne sa z osom koja je u ravni elektrode dobijena iz TranSIESTA proračuna. Najveća elektrostatička potencijalna energija E_p u centru procepa dobijena je za N terminaciju. Zatim slede vrednosti E_p za F, Cl, S i H terminacije. Za F terminaciju, vrednost E_p je približno jednaka nuli, tj. ~ 20 meV. U poređenju sa ovom vrednošću, odgovarajuće vrednosti E_p za N i H terminacije su pomerene za $+1.6$ i -0.7 eV, respektivno.

Zatim je praćena promena energije HOMO orbitale¹ molekula benzena postavljenog u sredinu nanoprocepa u zavisnosti od terminacije krajeva. Razlika $E^{\perp}_{\text{HOMO}}(X)$, dobijena iz TranSIESTA proračuna, između HOMO energije benzena smeštenog u nanoprocep normalno na ravan grafena (Slika 3.1b) i Fermi energije E_F zavisi od terminacije X (Slika 3.4b). Najniža energija $E^{\perp}_{\text{HOMO}}$ dobijena je za N terminaciju. Onda slede vrednosti $E^{\perp}_{\text{HOMO}}$ za F, Cl, S i H terminacije. Energije $E^{\perp}_{\text{HOMO}}(\text{N})$ i $E^{\perp}_{\text{HOMO}}(\text{H})$ su pomerene za $+1.4$ i -0.6 eV, respektivno, u odnosu na $E^{\perp}_{\text{HOMO}}(\text{F})$. Prikazivanjem vrednosti $E_p(X) - E_p(\text{F})$ u centru procepa i $E^{\perp}_{\text{HOMO}}(X) - E^{\perp}_{\text{HOMO}}(\text{F})$ na istom grafiku na Slici 3.4c ukazuje na to da zavisnost vrednosti E_p i $E^{\perp}_{\text{HOMO}}$ od terminacije X nije samo kvalitativno, već i kvantitativno skoro ista.

U slučaju paralelne orijentacije (Slika 3.2c) benzena u nanoprocepu, varijacija sa terminacijom X razlike $E^{\parallel}_{\text{HOMO}}(X)$ između HOMO energije benzena i Fermi energije (Slika 3.5a) kvalitativno je ista kao u slučaju normalne orijentacije. Za sve terminacije HOMO energije su bliže Fermijevoj energiji E_F u slučaju paralelne orijentacije, osim za H terminaciju, za koji je $E^{\parallel}_{\text{HOMO}}(\text{H}) = E^{\perp}_{\text{HOMO}}(\text{H})$. Kvalitativno poklapanje pokazuje i

¹ Zapravo, HOMO benzena smeštenog u nanoprocep ne može biti svojstveno stanje izolovanog molekula jer nužno uključuje doprinose svih atomskih orbitala, i onih iz benzena i onih iz grafena. Molekulska orbitala, odnosno HOMO, o kojoj je ovde reč označava ono svojstveno stanje celokupnog sistema (benzen između grafenskih elektroda) kome najviše doprinose atomske orbitale koje dolaze od atoma benzena, a koje su ekvivalentne atomskom orbitalama koje grade (najviše doprinose) HOMO izolovanog molekula benzena. Od sada, kada bude bilo reči o nekoj orbitali molekula smeštenog između nanoelektroda, ona se neće odnositi na orbitalu izolovanog molekula, već na orbitalu samousaglašenog Hamiltonijana projektovanu na molekul (molecular projected self-consistent Hamiltonian - MPSH).

poređenje vrednosti $E_p(X) - E_p(F)$ u centru procepa i $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(X) - E_{\text{HOMO}}^{\perp}(F)$ (Slici 3.5b).

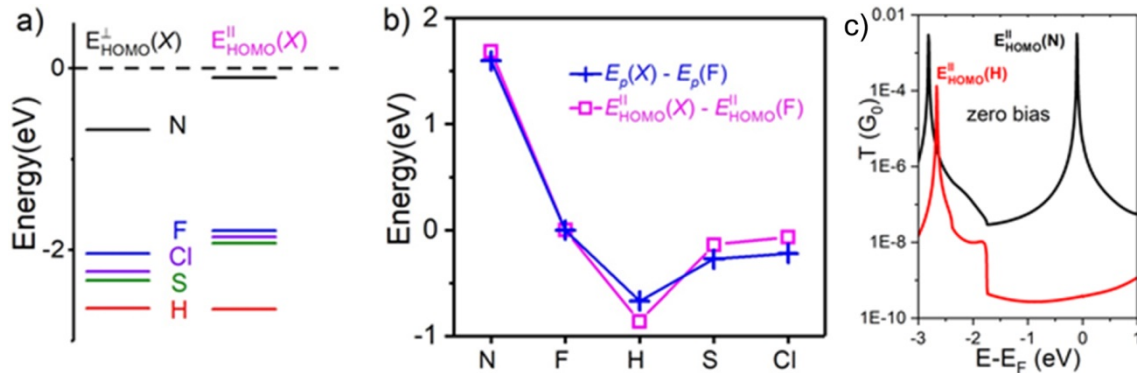


Slika 3.4 a) Elektrostatika potencijalna energija $E_p(X)$ duž središnje linije paralelne z osi u ravni elektrode za prazne nanoprocepe (Slika 3.1a) terminisane jednoatomske vrstama X (N – crna, F – plava, Cl – ljubičasta, S – zelena i H – crvena linija) dobijena koristeći TranSIESTA paket. Rastojanje u procepu računa se od atoma terminacije levog do atoma terminacije desnog grafena u z pravcu. b) Razlika $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(X)$ između HOMO energije benzena smeštenog u nanoprocep normalno na ravan grafena (Slika 3.1b) i Fermi energije E_F , dobijena iz TranSIESTA proračuna, za različite terminacije X (N – crna, F – plava, Cl – ljubičasta, S – zelena i H – crvena linija). c) Vrednosti $E_p(X) - E_p(F)$ u centru procepa i $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(X) - E_{\text{HOMO}}^{\perp}(F)$ predstavljene su plavim krstićima i roze rombovima, respektivno.

Na osnovu rezultata ove sekcije može se zaključiti da je promena HOMO energije molekula primarno određena promenom elektrostatičkog potencijala praznog nanoprocepa sa terminacijom: ovo se definiše kao *efekat polja* (engl. field effect) sličan onome koji se javlja u elektronici čvrstog stanja, osim što ovde ne postoje gejt elektrode. Iako je vrednost razlike $E_{\text{HOMO}}(X) - E_{\text{HOMO}}(F)$ može proceniti na osnovu vrednosti $E_p(X) - E_p(F)$ u centru procepa, na osnovu dosadašnjih rezultata ne može se dati procena vrednosti za $E_{\text{HOMO}}(X)$ *a priori*.

Energetski procep za molekul benzena (~ 5.2 eV) se održava u svim proračunima i veći je od svih vrednosti $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(X)$ i $E_{\text{HOMO}}^{\parallel}(X)$ (najveća vrednost je za H terminaciju ~ 2.6 eV). Ukoliko bi energetski procep molekula bio manji u odnosu na varijacije

izazvane promenom terminacije elektroda, zaključci izneti u ovoj sekciji možda ne bi važili.



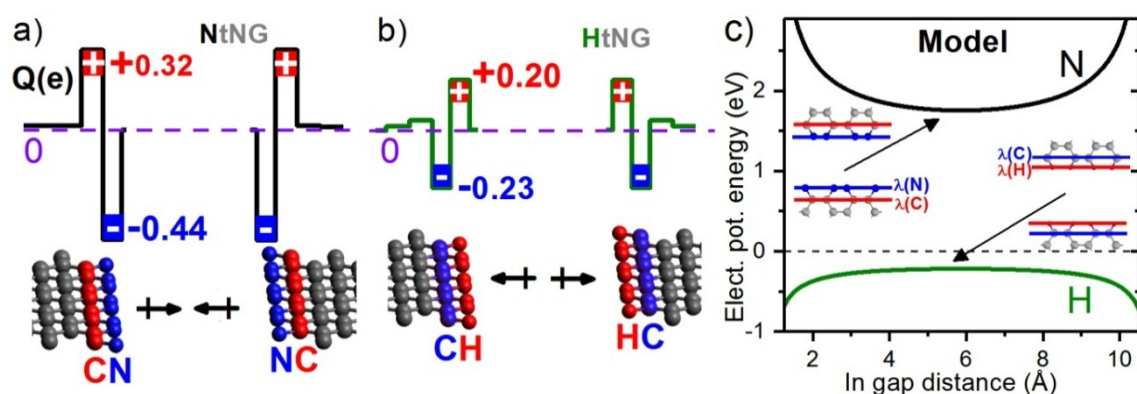
Slika 3.5 a) Energetske razlike $E_{HOMO}^{\perp}(X)$ and $E_{HOMO}^{||}(X)$ između HOMO energija benzena u nanoprocepu u normalnoj ($\perp$) i paralelnoj ($\parallel$) orijentaciji u odnosu na ravan grafena (Slike 3.1b,c) i Fermi energija E_F , dobijene iz TranSIESTA proračuna, za različite terminacije X (N – crna, F – plava, Cl – ljubičasta, S – zelena i H – crvena linija) b) Vrednosti $E_p(X) - E_p(F)$ u centru procepa i $E_{HOMO}^{||}(X) - E_{HOMO}^{||}(F)$ predstavljene su plavim krstićima i roze kvadratićima, respektivno. c) Transmisija na nultom naponu za molekul benzena u paralelnoj konfiguraciji za N (crna kriva) i H (crvena kriva) terminaciju nanoprocepa.

Kako bi se dobila procena transverzalne struje u slučaju paralelno orijetensanog benzena u grafenskim nanoprocepima terminisanim azotom i vodonikom, izračunata je transmisija na nultom naponu (Slika 3.5c). Procenjeno je da će struja na naponu od 0.2 V u procepu terminasnom azotom biti oko 1.5 nA, dok će za H teminaciju struja biti manja najmanje pet redova veličine. Ovo pokazuje da efekat polja može imati značajan uticaj na transportne osobine uređaja baziranih na tunelirajućem transportu.

3.3 Poreklo efekta polja

Koristeći jednostavan analitički model biće pokazano da elektrostatička potencijalna energija u nanoprocepu koja zavisi od vrste terminacije i posledično pomeranje energije HOMO nivoa potiče od dipola koji se javljaju na funkcionalizovanim krajevima grafenskih elektroda (Slike 3.6a,b). Hiršfeldova populaciona analiza NtNG u okviru paketa TranSIESTA ukazuje na to da se dipol formira tako što se višak negativnog naelektrisanje nalazi na N atomima, odnosno

atomima terminacije, dok je višak pozitivnog naelektrisanja smešten na susednim C atomima (Slika 3.6a). U slučaju HtNG situacija je obrnuta: višak pozitivnog naelektrisanja se formira na H atomima, odnosno atomima terminacije, dok je negativno naelektrisanje locirano na susednim C atomima (Slika 3.6b). Prisustvo benzena u procepu, bilo u normalnoj ili u paralelnoj orijentaciji, ne menja značajno raspodelu naelektrisanja i orijentaciju dipola na grafenu (Slika D1.1, Dodatak D1), za šta je najverovatnije jedan od glavnih razloga odsustvo kovalentnih veza između molekula i elektroda.



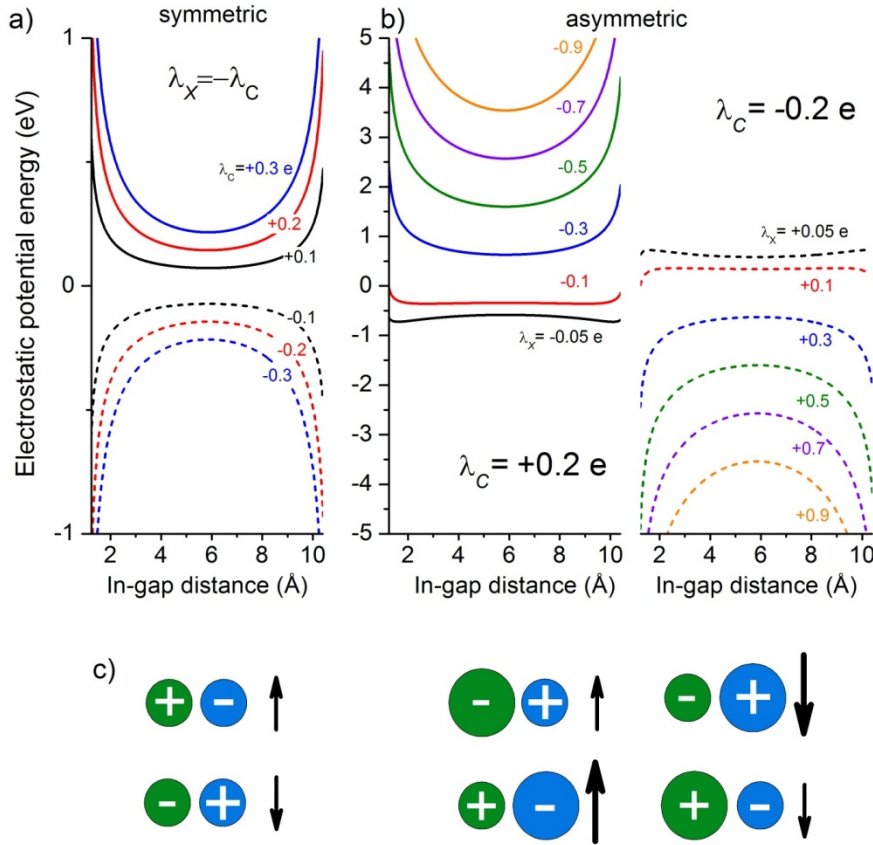
Slika 3.6 Sume Q viška atomskog (Hiršfeldovog) naelektrisanja za nekoliko redova atoma u y pravcu za nanoprocepe u grafenu terminisane a) azotom (crna linija) i b) vodonikom (zeleno linija), dobijene iz TranSIESTA paketa na nultom naponu. Redovi atoma koji nose višak pozitivnog (negativnog) naelektrisanja su obojeni crvenom (plavom) bojom. Strelice označavaju orijentaciju dipola koji formira višak naelektrisanja u redu atoma terminacije i susednom redu C atoma iz elektrode. c) Elektrostatička potencijalna energija E_p duž središnje linije paralelne sa z osom koja leži u ravni elektrode za NtNG (crna linija) i HtNG (zeleno linija) izračunata iz analitičkog modela homogenih linijskih naelektrisanja raspoređenih duž četiri linije. Umetak: analitički model homogenih linijskih naelektrisanja raspoređenih duž četiri linije predstavlja odgovarajuće redove atoma (plavo – negativno naelektrisane, crveno – pozitivno naelektrisane) u grafenu, čije je ukupno naelektrisanje jednako onom za odgovarajući red atoma. Uzeto je da je dužina linija naelektrisanja 10 puta veća od dužine od centralnog regiona u y pravcu da bi se aproksimirala beskonačnost grafena.

Pomenuti jednostavni analitički model za računanje elektrostatičke potencijalne energije u praznom procepu, pomoću koga se jednostavno može objasniti pokazati

numerički dobijeni efekat polja, sastoji se od homogenih linijskih naelektrisanja raspoređenih duž četiri linije koje leže u jednoj ravni (Slika 3.6c) i simuliraju naelektrisanja duž redova atoma u grafenskim elektrodama najbližim procepu. Prikazani su slučajevi N i H terminacije, za koje E_p u centru procepa ima minimalnu i maksimalnu vrednost, respektivno, jer atomi njihovih relaksiranih (geometrijski optimizovanih) konfiguracija (Slika 3.1a) leže u y - z ravni, što se slaže sa modelom. Svaka linija predstavlja jedan red atoma (plava i crvena boja odgovaraja negativnom i pozitivnom naelektrisanju, respektivno) na grafenu. Linearne gustine naelektrisanja $\lambda(C)$ i $\lambda(X)$ dobijena je kao količnik ukupnog viška naelektrisanja Q u jednom redu atoma u grafenu izračunatog iz Hiršfeldove populacione analize i rastojanja između prvog i poslednjeg atoma koji pripadaju tom redu. U modelu su dužine linija 10 puta veće od dužine centralnog regiona u y pravcu da bi se aproksimirala beskonačnost grafena. Elektrostatička potencijalna energija u procepu, izračunata duž središnje linije paralelne sa z osom u ravni koja sadrži linearno naelektrisanje, za N i H terminacije data je na Slici 3.6c. Dati model pokazuje dobro kvalitativno slaganje sa rezultatima dobijenim iz numeričkog TranSIESTA proračuna za prazan procep (Slika 3.4a). Iz ovog jednostavnog analitičkog modela sledi da elektrostatička potencijalna energija izračunata pomoću TranSIESTA paketa potiče od dipola, tj. da poreklo efekta polja leži u lokalnom gejtingu indukovanom dobro izabranom terminacijom elektroda od grafena.

Na Slici 3.6a vidi se da naelektrisanje nije jednako raspodeljeno između N i susednih (C) redova atoma, tj. $Q(N) \neq -Q(C)$ u slučaju N terminacije, dok je za H terminaciju (Slika 3.6b) ukupno naelektrisanje redova atoma koji formiraju dipole približno jednako nuli. Radi dobijanja daljih zaključaka na osnovu jednostavnog analitičkog modela, razlikovaće se dva slučaja: “simetrični” dipol (H terminacija) gde važi $\lambda(X) = -\lambda(C)$ i “asimetrični” dipol (N terminacija) za koji je $\lambda(X) \neq -\lambda(C)$ (Slika 3.7). Prema modelu, za “simetrični” dipol, $\lambda(X) = -\lambda(C)$, efekat polja biće jači kada je dipolni moment veći (Slika 3.7a). Negativna linearna gustina naelektrisanja $\lambda(X)$ (puna linija na Slici 3.7a) daje pozitivnu elektrostatičku energiju: ako bi se molekul našao u nanoprocepu između elektroda, energija njegovih orbitala bi se povećala (Slika 3.7c). Obrnuto važi u slučaju kada je $\lambda(X) > 0$ (isprekidane linije na Slici 3.7a). Slučaj “asimetričnog” dipola predstavlja realističniji opis grafena funkcionalizovanog jednoatomskim vrstama X. Elektrostatička potencijalna energija u procepu između

linijskih dipola će biti pozitivna (negativna) kad god je ukupno naelektrisanje $\lambda(X) + \lambda(C)$ dipola negativno (pozitivno), bez obzira na orijentaciju dipola na konaktu (Slike 3.7b,c). Što je veća asimetrija, odnosno ukupno naelektrisanje dipola, efekat polja biće izraženiji (Slika 3.7c). Veličina procepa i rastojanje (koje je u vezi sa dužinom veze) između linija koje formiraju dipole takođe mogu uticati na ponašanje energije, ali u manjoj meri.

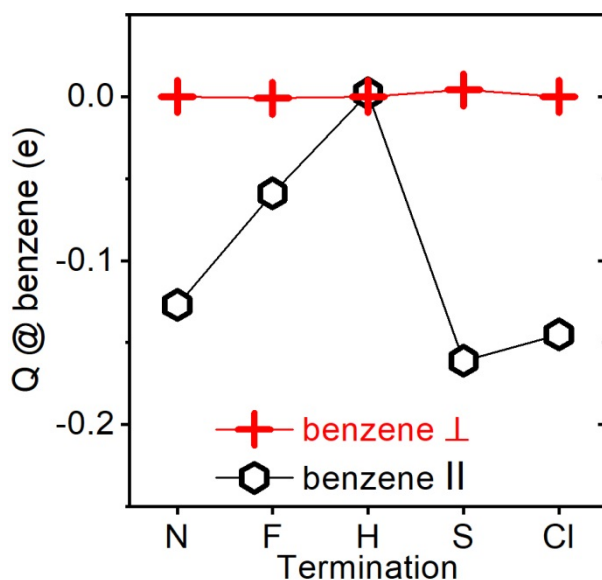


Slika 3.7 Elektrostatika potencijalna energija E_p izračunata pomoću analitičkog modela (Slika 3.6c) homogenih linijskih naelektrisanja raspoređenih duž četiri linije za a) simetrični dipol tj. $\lambda(X) = -\lambda(C)$ i b) asimetrični dipol, tj. $\lambda(X) \neq -\lambda(C)$. Na Slici a), vrednosti ukupnog naelektrisanja čija je gustina $\lambda(C)$ variraju od $-0.3 e$ do $+0.3 e$. U levom panelu Slike b), vrednost ukupnog naelektrisanja čija je gustina $\lambda(C)$ je pozitivna ($+0.2 e$), dok se vrednost ukupnog naelektrisanja čija je gustina $\lambda(X)$ menja od $-0.05 e$ do $-0.9 e$. U desnom panelu Slike b), vrednost ukupnog naelektrisanja čija je gustina $\lambda(C)$ je negativna ($-0.2 e$), dok se vrednost ukupnog naelektrisanja čija je gustina $\lambda(X)$ menja od $+0.05 e$ to $+0.9 e$. c) U simetričnom slučaju ($\lambda(X) = -\lambda(C)$, levi panel), negativna vrednost $\lambda(X)$ (plavi krugovi) povećava (strelica nagore), dok negativna

vrednost $\lambda(X)$ smanjuje (strelica na dole) potencijalnu energiju u prostoru između dipola. U asimetričnom slučaju (desni panel), znak ukupnog naelektrisanja $\lambda(X) + \lambda(C)$ određuje da li se E_p povećava ($\lambda(X) + \lambda(C) < 0$) ili smanjuje ($\lambda(X) + \lambda(C) > 0$). Efekat je izraženiji (veće strelice) za veće naelektrisanje $\lambda(X)$ (plavi krugovi).

3.4 Orijentacija benzena u nanoprocepu

Molekul benzena je u nanoprocep između dve elektrode od grafena terminisane jednoatomskim vrstama X ubačen na dva različita načina: normalno i paralelno u odnosu na ravan grafena (Slike 3.1b,c). U paralelnoj orijentaciji rastojanje između molekula i ivica procepa u grafenu je manje nego u slučaju normalne orijentacije. Zbog toga su, iako nisu mnogo izražene, razlike između optimizovanih geometrija grafenskih nanoprocepa sa i bez benzena veće u paralelnoj nego u normalnoj orijentaciji. Još jedan efekat različitih orijentacija odražava se na naelektrisanje na molekulu.



Slika 3.8 Višak Hiršfeldovog naelektrisanja Q na molekulu benzena za normalnu (crveni krstići) i paralelnu (crni heksagoni) orijentaciju u nanoprocepima između grafenskih elektroda terminisanih jednoatomskim vrstama N, F, H, S i Cl.

Na Slikci 3.8 prikazan je višak naelektrisanja Q na benzenu u normalnoj i paralelnoj orijentaciji u grafenskim nanoprocepima za različite terminacije X dobijen iz

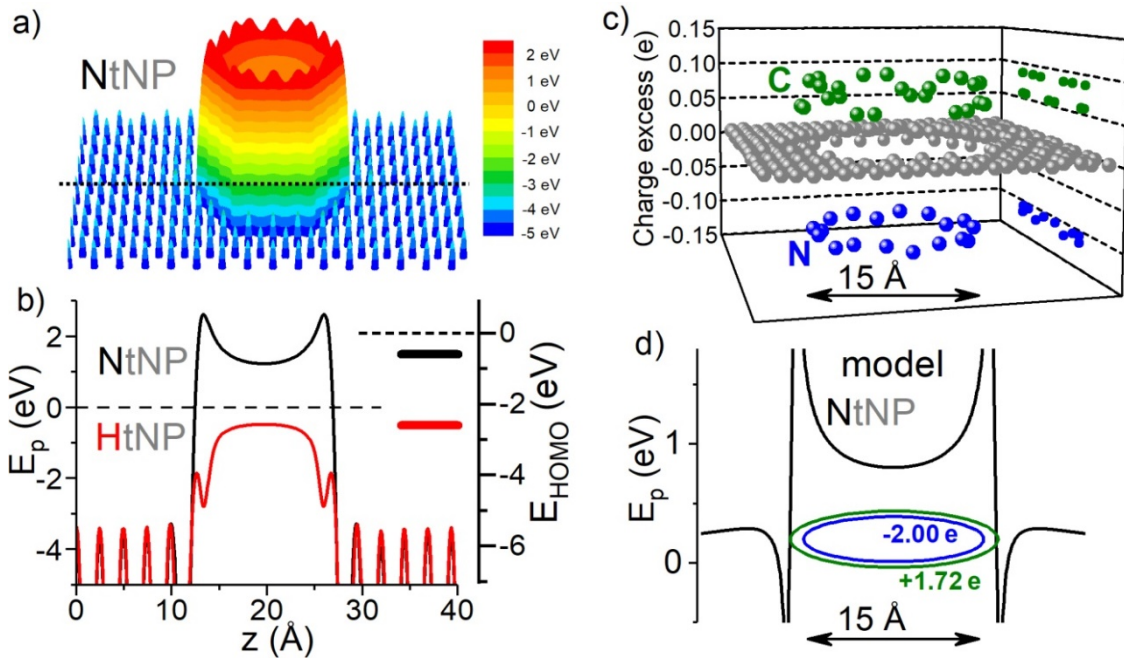
Hiršfeldove populacione analize u okviru TranSIESTA proračuna. Za normalnu orijentaciju je $Q(X) \approx 0$, dok je za paralelnu orijentaciju višak naelektrisanja negativan, izuzev za H terminaciju, za koju je $Q(H) \approx 0$. Raspodela naelektrisanja na najbližim atomima u terminaciji biva perturbovana kada se molekul benzene unese u procep (Slika D1.2, Dodatak D1). Za normalnu orijentaciju ova perturbacija je zanemarljiva, za razliku od paralelne za koju je ona značajna zbog viška negativnog naelektrisanja Q na benzenu i manjeg rastojanja između molekula i ivica elektroda.

U saglasnosti sa Referencama [168] i [169], ovde je pokazano da čak i malo parcijalno naelektrisanje (necelobrojni umnožak jediničnog naelektrisanja e) molekula u nanoprocepu, koji nije u režimu slabe veze ili kvantne tačke, može da dovede do značajne promene energije molekularnih nivoa: negativno naelektrisanje na molekulu dovodi do porasta energije molekulskih nivoa [170]. Zaista, za paralelnu orijentaciju benzene u procepu porast HOMO energije veći je nego u slučaju normalne orijentacije, tj. važi $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(X) < E_{\text{HOMO}}^{\parallel}(X)$, osim za H terminaciju, gde je $E_{\text{HOMO}}^{\perp}(H) = E_{\text{HOMO}}^{\parallel}(H)$ (Slika 3.5a). Za H terminaciju je $Q \approx 0$ i za normalnu i za paralelnu orijentaciju, ne dolazi do preraspodele naelektrisanja između molekula i grafena (Slika D1.1, Dodatak D1) i zato se ne javlja promena energije nivoa molekula za različite orijentacije u nanoprocepu. Dubina HOMO nivoa benzene u odnosu na Fermi nivo, bez obzira na njegovu orijentaciju u procepu, najviše će zavisiti od elektrostatičke potencijalne energije u praznom procepu, odnosno od terminacije procepa (Slike 3.4 i 3.5). Na osnovu ovoga može se zaključiti da je, u slučaju kada molekul u procepu ne interaguje (ne dolazi do preraspodele naelektrisanja na molekulu i atomima terminacije) sa grafenom koji je terminisan jednoatomske vrste X , udaljenost (dubina) HOMO nivoa od Fermi energije određena samo lokalnom elektrostatičkom potencijalnom energijom koju indukuje naelektrisanje raspoređeno na krajevima procepa. Kao što će biti pokazano u potpoglavlju 4.1, energija HOMO ili bilo kog drugog nivoa molekula dodatno zavisi i od prostorne distribucije talasne funkcije samog nivoa.

3.5 Efekat polja u nanoporama u grafenu

Efekat polja i lokalni gejting nije isključivo u vezi sa nanoprocepima, već se, kao što će to ovde biti pokazano, javlja i u još jednoj klasi grafenskih materijala koji se mogu eksperimentalno realizovati – nanopore u grafenu. Kod praznih grafenskih

nanopora, različite terminacije, odnosno različita naelektrisanja (dipoli) na ivicama pora, indukuju različite elektrostatičke potencijalne energije, što ukazuje na postojanje efekta polja. Kao i u slučaju nanoprocepa u grafenu, kod nanopora fokus će biti na terminacije njihovih ivica azotom i vodonikom (NtNP i HtNP, Slika 3.2). Elektrostatička potencijalna energija E_p , u nanopori, dobijena iz TranSIESTA računa u ravni grafena, ima oblika sedla (Slika 3.9a). Elektrostatičke potencijalne energije za NtNP i HtNP duž središnje linije paralelne z pravcu (isprekidana linija na Slici 3.9a) su date na levom panelu Slike 3.9b. Kao što je bilo i očekivano na osnovu analogije sa rezultatima dobijenim za grafenske nanoprocepe, vrednosti E_p su manje u slučaju HtNP (donja, crvena kriva na Slici 3.9b) nego u slučaju NtNP (gornja, crna kriva na Slici 3.9b). Na postojanje efekta polja u grafenskim nanoporama ukazuju i dodatna numerička izračunavanja strukturnih i elektronskih osobina pora terminisanih, osim N i H, i fluorom, sumporom i hlorom [2].



Slika 3.9 a) Elektrostatička potencijalna energija E_p u y-z ravni N-terminisane nanopore NtNP (Slika 3.2a). b) Energija E_p (levi panel) duž središnje linije (isprekidana linija na Slici a)) u istoj ravni za NtNP (crna kriva) i HtNP (crvena kriva), čije su optimizovane geometrije date na Slikama 3.2a,c. Desni panel pokazuje energije $E_{HOMO}(N)$ (crna crta) i $E_{HOMO}(H)$ (crvena crta) HOMO nivoa benzena u odnosu na odgovarajuće Fermi energije elektroda, koji se nalazi u nanoporama u grafenu terminisanim azotom i vodonikom,

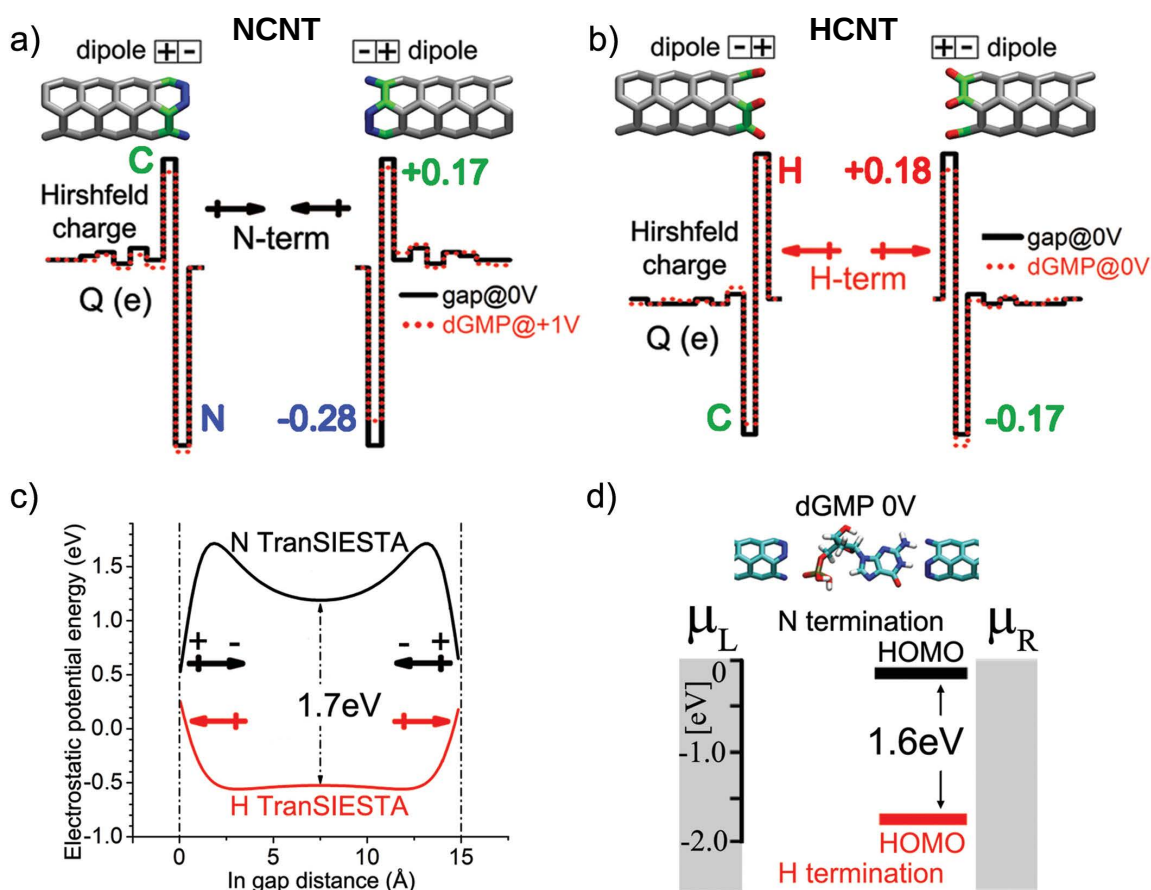
čija geometrija je data na Slikama 3.2b,d. c) Višak Hiršfeldovog naelektrisanja q za svaki od atoma u NtNP sa Slike 3.2a: N atomi (plave kuglice), njima najbliži C atomi (zelene kuglice) i ostali C atomi (sive kuglice). Projekcije naelektrisanja na x - z ravan su date za N i susedne C atome. d) Profil elektrostatičke potencijalne energije duž ose u ravni dva linijski homogeno naelektrisana prstena dobijen analitički. Ukupno naelektrisanje na svakom prstenu jednako je odgovarajućem ukupnom višku naelektrisanja N i susednih C atoma sa Slike c).

Da bi se efekat polja zaista pokazao, molekula benzena postavljen je (u normalnoj orijentaciji) u NtNP i HtNP (Slike 3.2b,d, respektivno) i izračunata je razlika E_{HOMO} između HOMO i Fermi energija koristeći TranSIESTA kod (Slika 3.9b, desni panel). Višak naelektrisanja Q na benzenu jednak je nuli. Vrednosti razlika energija $E_p(\text{N}) - E_p(\text{H})$ u centru pore i $E_{\text{HOMO}}(\text{N}) - E_{\text{HOMO}}(\text{H})$ su 1.7 i 2.0 eV, respektivno (Slika 3.9b). Korelacija između ove dve vrednosti jasno ukazuje na jak efekat polja, odnosno da je promena energije HOMO nivoa zavisi od elektrostatičkog potencijala prazne nanopore. Njegovo poreklo, po analogiji sa slučajem nanoprocepa, je u raspodeli naelektrisanja na terminaciji (ivici) nanopore, što će biti pokazano za NtNP. Kao i u slučaju NtNG, raspodela naelektrisanja (dobijena iz Hiršfeldove populacione analize u TranSIESTA proračunu) na atomima N terminacije i susednim C atomima u grafenskoj nanopori terminisanoj azotom (Slika 3.9c) daje sedlasti oblik potencijalne energije: N atomi nose negativno naelektrisanje, dok susedni C atomi nose pozitivno naelektrisanje, i tako formiraju prsten radijalno orijentisanih dipola. Sedlasti potencijal, koji se kvalitativno dobro slaže sa numeričkim TranSIESTA računom, dobijen je takođe na osnovu analitičkog modela dva linijski homogeno naelektrisana prstena (Slika 3.9d).

3.6 Efekat polja u nanoprocepima između elektroda od ugljeničnih nanotuba

Do sada je, u okviru ovog poglavlja, demonstrirano postojanje efekta polja i lokalnog gejtinga u grafenskim nanoprocepima i nanoporama. U ovom potpoglavlju biće reči o efektu polja u nanoprocepu između dve (3,3) ugljenične nanotube, koje su terminisane azotom i vodonikom (NCNT i HCNT, respektivno, Slika 3.3). U fokusu ovog istraživanja je izračunavanje transportnih osobina DNK nukleotida u nanoprocepu između nanotuba terminisanih azotom, a efekta polja koji se pritom javlja ima značajnu ulogu za predloženi metod sekvenciranja DNK.

Na Slikama 3.10a,b prikazan je višak Hiršfeldovog naelektrisanja (TranSIESTA) u različitim slojevima atoma u ugljeničnim nanotubama terminisanim azotom i vodonikom. Negativno naelektrisanje akumulira se u sloju N atoma terminacije, dok se pozitivno naelektrisanje nalazi na susednom sloju C atoma (Slika 3.10a). Dakle, na krajevima elektroda postoji dipolni moment usmeren ka centru procepa u slučaju N terminacije. Za H terminaciju, naelektrisanje na krajevima elektroda je suprotnog znaka u odnosu na N terminaciju, pa su dipolni momenti usmereni od centra procepa ka elektrodama (Slika 3.10b). Kvalitativno ista raspodela naelektrisanja je dobijena iz Milikenove (Mulliken) populacione analize (Sliku D1.3, Dodatak D1) izvedene u programskom paketu NWChem [171]. Raspodela naelektrisanja i orijentacija dipola ostaju skoro nepromenjeni u prisustvu nukleotida i pri primeni napona, kao što je prikazano isprekidanim crvenim linijama na Slikama 3.10a,b na primerima dGMP na naponu od +1 V za N-terminaciju i dGMP na nultom naponu za H-terminaciju.



Slika 3.10 Efekat polja u procepu koji potiče od terminacije krajeva ugljeničnih nanotuba. a) Višak Hiršfeldovog naelektrisanja Q na krajevima CNT terminisanih

azotom (NCNT) bez nukleotida na naponu 0 V (puna crna linija) i sa dGMP u procepu na naponu +1V (isprekidana crvena linija). Dipol se javlja između slojeva N (plavo) i susednih C (zeleno) atoma. b) Višak Hiršfeldovog naelektrisanja Q na krajevima CNT terminisanih vodonikom bez nukleotida (puna crna linija) i sa dGMP u procepu (isprekidana crvena linija) na nultom naponu. U odnosu na N terminaciju, javlja se suprotno orijentisani dipol između slojeva H (crveno) i susednih C atoma (zeleno). c) Elektrostatička (Hartrijeva) potencijalna energija dobijena iz TranSIESTA proračuna na nultom naponu za N (crna linija) i H (crvena linija) terminisani nanoprocep. d) Šematski prikaz razlike između energije HOMO nivoa i Fermi energije za dGMP u CNT nanoprocepima terminisanim azotom (crvena linija) i vodonikom (crvena linija) na nultom naponu.

Dipoli, koji su posledica postojanja polarnih veza između atoma terminacije i susednih C atoma u elektrodi, stvaraju jako elektrostatičko polje u praznom nanoprocepu (Slike 3.10c i D1.4, Dodatak D1). U zavisnosti od dipolnog momenta veze, elektrostatičko polje u prostoru između elektroda može biti veoma jako (veće od 1.5 eV za terminaciju azotom, Slika 3.10c). uzrokujući pomeranje molekulskih stanja u odnosu na Fermijev nivo, kao u FET (engl. Field Effect Transistor) tranzistorima (Slika 3.10d). Razlika u elektrostatikim (Hartrijevim) energijama u praznom procepu (1.7 eV, Slika 3.10c) veoma se dobro slaže sa razlikom energija HOMO nivoa dGMP (1.6 eV, Slika 3.10d) na nultom naponu u procepima terminisanim azotom i vodonikom.

3.7 Diskusija i zaključak

U ovom poglavlju pokazano je da N terminacija elektroda pomera HOMO nivo molekula u procepu (pori) najbliže E_F u poređenju sa ostalim terminacijama (F, H, S i Cl). Ovakvo ponašanje je posledica efekta elektrostatičkog polja u procepu (pori) koje se javlja zbog postojanja dipola na terminaciji. Sa stanovišta praktične primene, efekat polja i lokalni gejting u NtNG, NtNP i NCNT bi mogao unaprediti rad bio-senzora koji detektuju pojedinačne molekule (pre svega za sekvenciranje proteina i DNK) baziranih na merenju transverzalne struje, tako što se elektronski transport može pojačati nekoliko redova veličine (Slika 3.5c). U primenama sa NtNP struje koje se mogu izmeriti u ravni grafena su reda μA [24,44]. Uključivanje HOMO nivoa molekula u transport ima mali

uticaj na struju u ravni. Međutim, i tako male promene su merljive zbog same veličine struje [24].

Pored toga, grafenske nanopore sa sedlastim elektrostatičkim potencijalom u ravni mogu da služe kao 2D matrica za nove funkcionalne materijale. Pošto su slične etrima nalik kruni (engl. crown ethers) usađenim u grafen, koji mogu da služe za hvatanje jona (engl. ion trapping), nizovi nanopora terminisani jednoatomskim vrstama bi mogli da se koriste kao nanometarski senzori, jonski tranzistori ili nanofluidni logički uređaji [158]. Iako su efekti terminacija pora poroznih grafenskih membrana proučavani ranije u cilju desalinizacije vode [160,159,161], rezultati dobijeni ovde, koji se tiču varijacije sedlastog potencijala u zavisnosti od terminacije, tj. od naelektrisanja na ivicama pora, mogli bi da bace novo svetlo na dizajn membrana u toj oblasti, kao i u oblastima separacije gasova [172] ili sekvenciranja proteina ili DNK pomoću nanopora [8,14,156]. Na primer, bilo bi očekivano da NtNP i HtNP mogu da dozvole prolazak različitih jona kroz membrane, i pravljenjem naizmeničnih slojeva nanopora sa N i H terminacijama se može omogućiti efikasnija desalinizacija vode.

4 Zavisnost HOMO/LUMO energije nukleotida od napona: efekat pinovanja

4.1 Nukleotidi u nanoprocepu: slabo pinovanje

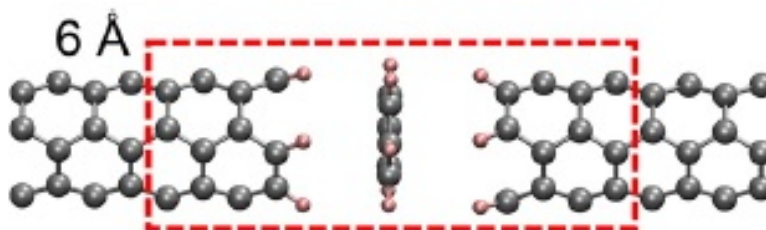
Efikasnost uređaja zasnovanih na elektronskom transportu kroz molekul koji je postavljen između elektroda na nanometarskoj skali, zavisi od toga da li i u kolikoj meri molekulske orbitale doprinose struji. Cilj je da se kontrolom prostornih i energetske položaja orbitale kontrolišu i transportna svojstva uređaja. Jedan od načina kojima se to već na nultom naponu može postići jeste polje dipola koji su terminacijama kreirani, a o čemu je već bilo reči u trećem poglavlju. U okviru istraživanja koja su usmerena na razvoj i konstrukciju molekulskih ispravljača (engl. rectifiers), vremenom je utvrđen skup pravila za efikasan dizajn uređaja koji će kontrolisati molekulske orbitale putem odgovarajućih kovalentnih veza koje se formiraju između molekula i elektroda. Na taj način bi se obezbedila rektifikaciona svojstva uređaja, jer bi režim jakog pinovanja koji je kovalentnim vezama uspostavljen, na zadatoj vrednosti napona energetski postavio HOMO/LUMO između vrednosti elektrohemijskih potencijala elektroda. Kako je u poglavlju dva pokazano, izraz za jačinu električne struje je zadat integracijom koeficijenta transmisije u energetskom opsegu između elektrohemijskih potencijala elektroda. Kvazi-čestični priroda molekulskih stanja usled nenulte sprege između molekula i elektroda, znači da će koeficijent transmisije doživljavati skokovite promene konačne energetske širine, u oblasti energija koje odgovaraju energetskim pozicijama molekulskih stanja. Zbog toga se skok u izračunatoj vrednosti struje događa onda kad se u oblasti integracije nađe molekulske stanje. Ukoliko molekulske stanje ostane izvan integracionog opsega, struja će biti mnogo manja. Da bi se ovakav scenario dogodio, molekulske stanje koje je kovalentno vezano za jednu od elektroda bi primenom napona suprotnog znaka od napona kojim je uvedeno u integracioni opseg, trebalo da energetski bude postavljeno izvan integracionog opsega. Iako se pravila za konstrukciju rektifikacionih uređaja oslanjaju na kovalentno vezivanje, za druge primene kao što su sekvenciranje proteina i DNK, ova pravila za postizanje efekta pinovanja se ne mogu

primeniti, prvenstveno zbog nepostojanja pomenute kovalentne veze. U istraživanju koje je sprovedeno u ovoj tezi, jako pinovanje je izračunato, iako izučavani molekuli nisu gradili kovalentne veze sa elektrodama. Kako je u uvodu već rečeno, objašnjenje za ovakvu pojavu jakog pinovanja jeste u preraspodeli naelektrisanja u centralnom regionu, do koje će pod specifičnim uslovima doći onda kad se energija molekulske orbitale nađe u rezonanci sa elektrohemijским potencijalom jedne od elektroda. O jakom pinovanju će biti reči kasnije, a predmet ovog potpoglavlja jeste da se ispita poreklo slabog pinovanja. Sistem će na konačnom naponu biti u režimu slabog pinovanja dok god je provođenje nerezonantno. Slabo pinovanje HOMO/LUMO potiče od elektrostatičke potencijalne energije u procepu, a usled primenjenog napona, čiji je pad u nanoprocepu linearan. Slabo pinovanje će imati implikacije na vrednosti konačnog napona koji bi trebalo primeniti kako bi se ušlo u režim rezonantnog transporta. Naime, za dovodenje HOMO u rezonancu sa elektrohemijским potencijalom elektrode (u sistemima izučavanim u ovoj tezi HOMO doprinosi rezonantnom transportu), u odsustvu slabog pinovanja bi trebalo primeniti napon koji je dvostruko veći od energije HOMO u odnosu na Fermi nivo na nultom naponu. Kalkulacije koje su sprovedene, pokazale su da se tako nešto može očekivati jedino u slučaju kada je HOMO molekula pozicioniran centralno u nanoprocepu. Svaka asimetrija u relativnoj poziciji HOMO u odnosu na elektrode, ali i asimetrija u samoj prostornoj distribuciji, vodi ka slabom pinovanju. Zbog toga će u slučaju pozitivne stope kojom se menja energetska vrednost HOMO u režimu slabog pinovanja, HOMO ući u rezonancu na nižim naponima nego što to predviđa teorija u kojoj nema slabog pinovanja. Isto tako, kad je stopa kojom se HOMO menja sa naponom negativna, primenjeni napon će biti viši nego što to predviđa teorija bez slabog pinovanja. Ovde se mora naglasiti da je za izučavanje slabog pinovanja neophodno koristiti metod neravnotežnih Grinovih funkcija, gde je koeficijent transmisije funkcija od primenjenog napona. U numeričkim istraživanjima se često pribegava pojednostavljenju koje uzima da koeficijent transmisije ne zavisi od napona (tzv. aproksimacija nultog napona-zero bias approximation). Ovo za posledicu ima da su energetske vrednosti orbitala nezavisne od primenjenog napona. Za studiju koja je ovde sprovedena, kao i za slučaj izučavanja jakog pinovanja, aproksimacija nultog napona je neadekvatno pojednostavljenje čijom primenom se ne bi mogli izračunati rezultati predstavljeni u ovoj tezi.

U ovom potpoglavlju su predstavljeni rezultati kalkulacija sprovedenim na sistemu koji se sastoji od H-terminisanih (3,3) kabonskih nanotuba kao elektroda, sa molekulima benzena, odnosno nikotina postavljenim u nanoprocep. U ovoj postavci sistema nema hemijskog vezivanja između molekula i elektroda niti hibridizacije orbitala sa elektrodama. Na taj način su eliminisani svi mehanizmi, osim elektrostatičke energije usled pada primenjenog napona, koji bi mogli dodatno uticati na promenu vrednosti energije HOMO/LUMO sa naponom.

Geometrija i detalji numeričkih računa

Teorija funkcionala gustine u SIESTA programskom paketu je iskorišćena za optimizaciju geometrije centralnog regiona sa molekulima benzena, odnosno nikotina u nanoprocepu. Centralnom regionu su priključene po dve jedinične ćelije ugljeničnih nanotuba, a same elektrode su takođe modelirane kroz dve jednične ćelije postavljene levo i desno od centralnog regiona, što se vidi na Slici 4.1.

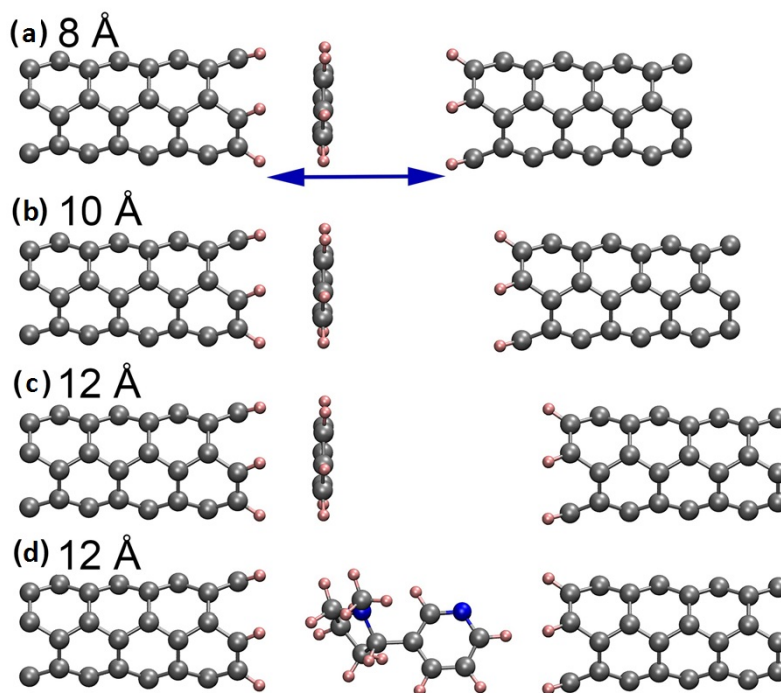


Slika 4.1 Molekul benzena koji je perpendikularno u odnosu na transportnu osu postavljen u sredinu nanoprocepa širine 6 Å. Centralni region je oivičen crvenom isprekidanom linijom, a izvan centralnog regiona su leva i desna elektroda koje se sastoje od po dve jedinične ćelije.

Kalkulacije na konačnom naponu izvedene su za prazan procep, kao i za procep sa molekulima benzena i nikotina, korišćenjem teorije funkcionala gustine u sprezi sa neravnotežnim Grinovim funkcijama u TranSIESTA programskom paketu. Za elektrode je uzeto $1 \times 1 \times 64$ k-tačaka dok je za centralni region uzeta samo Γ tačka. Bazisni skup za sve atome su dvostruko polarizovane zeta orbitale (engl. double-zeta polarized-DZP), a korišćen je Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) izmensko-korelacioni funkcional. Za gustinu tačaka u realnom prostoru odabrana je vrednost od 200 Ry. Za opisivanje

jezgarnih elektrona korišćeni su Trulie-Martins pseudopotencijali. Hiršfeldova populaciona analiza je korišćena kako bi se izračunalo naelektrisanje na atomima.

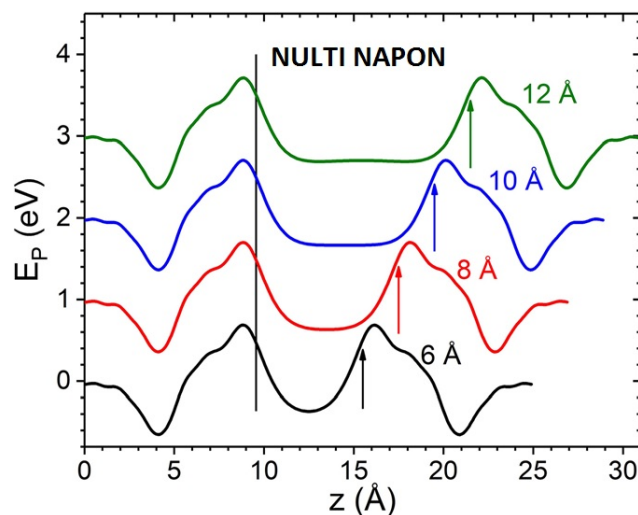
Pored geometrije kakva je predstavljena na Slici 4.1, na Slici 4.2 su prikazane preostale geometrije proučavanih sistema.



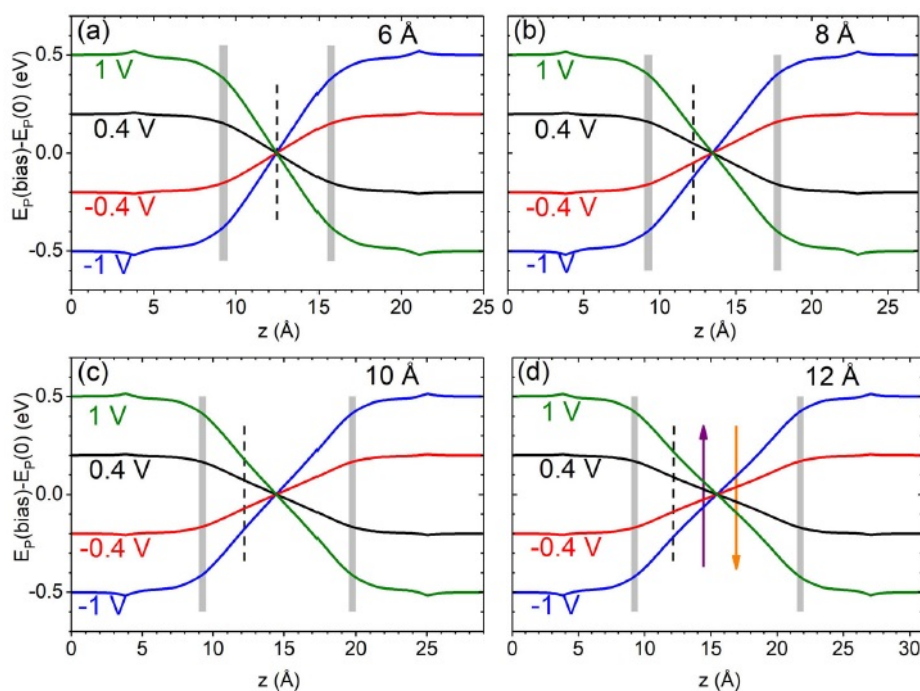
Slika 4.2 Molekul benzena između dve H-terminisane (3,3) ugljenične nanotube u procepima širine a) 8 Å, b) 10 Å i c) 12 Å. d) Molekul nikotina u procepu širine 12 Å. Širina procepa je rastojanje između H atoma leve i desne elektrode i označena je plavom strelicom na Slici a).

Elektrostačka potencijalna energija praznog procepa

Elektrostačka potencijalna energija E_p je prvo izračunata za prazan procep između H-terminisanih elektroda za opseg napona između -1V i +1V. Slika 4.3 pokazuje profil E_p na nultom naponu duž središnje linije u z-pravcu. Vertikalna linija za levu i strelice za desnu elektrodu označavaju fizički procep između unutrašnjih krajeva ugljeničnih nanotuba. Za izračunati energetski profil E_p na nultom naponu, odgovorni su dipolni momenti na krajevima elektroda, usmereni od procepa ka elektrodama, koji su kreirani pozitivnim naelektrisanjem koji se nalazi na H atomima i negativnim naelektrisanjem na najbližem sloju C atoma.



Slika 4.3 Elektrostatika potencijalna energija E_P duž središnje linije u z pravcu za prazne, H-terminisane, procepe širine 6, 8, 10 i 12 Å, predstavljena je crnom, crvenom, plavom i maslinasto zelenom linijom, respektivno. Pozicija H atoma kojima je terminisana leva elektroda je označena vertikalnom linijom, dok strelice označavaju poziciju H atoma kojima je terminisana desna elektroda.

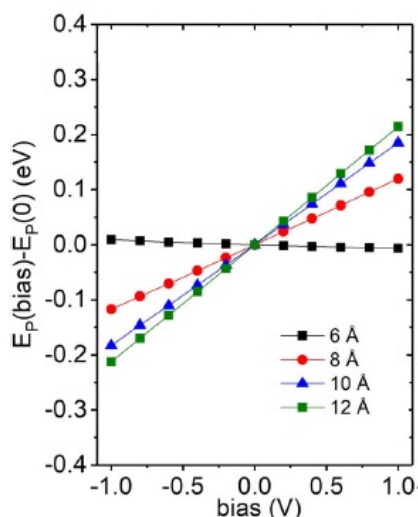


Slika 4.4 Profil elektrostatika potencijalne energije E_P praznog H-terminisanog procepa širine a) 6, b) 8, c) 10, d) 12 Å duž središnje linije u z pravcu, za različite vrednosti napona. Svetlo sive linije pokazuju unutašnje krajeve elektroda. Vertikalna isprekidana crna linija označava položaj molekula benzena. Strelice u d) označavaju usrednjenu z

koordinatu molekula nikotina koji daju doprinos HOMO nivou (strelica nagore) i LUMO nivou (strelica nadole).

Kada se primeni konačan napon preko praznih procepa dolazi do promene elektrostatičke potencijalne energije $E_p(V) - E_p(0)$. Zavisnost promene energije od koordinate duž središnje linije u z-pravcu prikazana je na Slici 4.4 za različite veličine procepa i samo za napone ± 0.4 i ± 1 V, radi jasnoće.

Promena elektrostatičke potencijalne energije $E_p(V) - E_p(0)$ sa primenjenim naponom, u praznom procepu na vrednostima z koordinata na kojima su postavljeni izučavani molekuli (Slika 4.1 i Slika 4.2), a što je obeležene isprekidanim vertikalnim linijama na Slici 4.4, prikazana je na Slici 4.5.

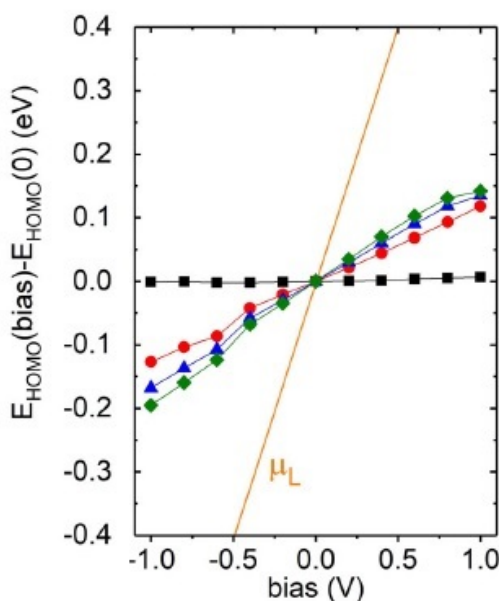


Slika 4.5 Elektrostatička potencijalna energija $E_p(V) - E_p(0)$ praznog procepa u tački z koja je označena isprekidanom linijom na Slici 4.4, u procepima veličine 6, 8, 10, i 12 Å između dve H-terminisane (3,3) ugljenične nanotube, predstavljena je crnim kvadratima, crvenim krugovima, plavim trouglovima i maslinasto zelenim dijamantima, respektivno.

Može se primetiti da je u slučaju sva četiri prazna procepa promena elektrostatičke potencijalne energije, linearna funkcija od primenjenog napona. Promena elektrostatičke potencijalne energije postaje veća kako se udaljavamo od centra procepa. Zato za procep širine 6 Å kada je z koordinata blizu centra procepa, elektrostatička potencijalna energija postaje gotovo nezavisna od napona (crni kvadrati na Slici 4.5).

Molekul u procepu

Da bi se napravilo poređenje između promene elektrostatičke potencijalne energije sa naponom u praznim procepima i promene energije HOMO benzene u nanoprocepu sa primenjenim naponom, molekul benzene je perpendikularno u odnosu na z osu smešten u procep na mesto označeno isprekidanim linijama (Slika 4.4) i izračunata je energija njegovog HOMO nivoa E_{HOMO} . Energija HOMO nivoa molekula benzene na nultom naponu $E_{HOMO}(0)$ se ne menja značajno sa promenom veličine procepa pošto je položaj molekula u odnosu na bližu, levu elektrodu skoro konstantan i nema hemijskih veza sa nanotubama. Međutim, $E_{HOMO}(0)$ nije u blizini elektrohemijskog potencijala elektrode, čime se izbegla mogućnost jakog pinovanja. Dobijena zavisnost HOMO energije od primenjenog napona, predstavljena je na Slici 4.6.



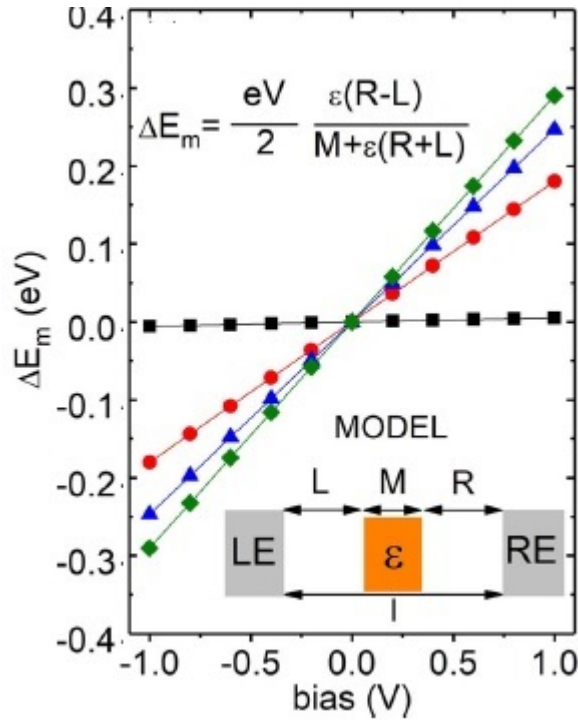
Slika 4.6 Pomeraj HOMO nivoa $E_{HOMO}(V) - E_{HOMO}(0)$ molekula benzene u procepima veličine 6, 8, 10, i 12 Å između dve H-terminisane (3,3) ugljenične nanotube, predstavljen je crnim kvadratima, crvenim krugovima, plavim trouglovima i maslinasto zelenim dijamantima, respektivno. Narandžasta linija na slici predstavlja promenu elektrohemijskog potencijala leve elektrode μ_L sa potencijalom.

Poređenje pomeraja HOMO nivoa benzene u zavisnosti od napona $E_{HOMO}(V) - E_{HOMO}(0)$ (Slika 4.6) i $E_p(V) - E_p(0)$ (Slika 4.5) odgovarajućeg praznog procepa

pokazuje i kvaliativno i kvantitativno slaganje. Pomeranje HOMO nivoa je izraženije kada je molekul dalje od centra procepa, baš kao u slučaju promene E_P za prazan procep. Ne samo da se dva pomeranja kvalitativno slažu, i njihovo kvantitativno slaganje je odlično. Energija $E_{HOMO}(V)$ prati promenu sa naponom elektrohemijiskig potencijala μ_L leve elektrode samo delimično (Slika 4.6), što ukazuje da je u režimu slabog pinovanja. Zaključujemo da je energija molekulskih orbitala vođena samo elektrostatičkom potencijalnom energijom praznog procepa na prostornoj poziciji te orbitale. Efekat slabog pinovanja podseća na metode na kojima počiva rad konvencionalnih, FFE (engl. ferroelectric field-effect) i EDL (engl. electric double-layer) tranzistora. Konvencionalne metode su tehnički zahtevnije od onih koje rezultati ovog rada preporučuju, zbog potrebe kontrole gustine naelektrisanja. Iako je u našem pristupu pomeranje molekulskih nivoa manje, ono potiče od lokalizovanog pada potencijala između elektroda. Eksperimentalne postavke u kojima bi efekat slabog pinovanja mogao da doprinese podešavanju nivoa su molekulski ispravljači (engl. rectifiers) i uređaji buduće generacije za sekvencioniranje DNK i proteina, koji bi počivali na merenju transverzalne struje.

Model dielektrika u procepu

Da bi se dodatno ispitalo porekla pomeranja HOMO energije usled promene napona (Slika 4.5 i Slika 4.6) napravljena je analiza bazirana na modelu homogenog dielektrika, postavljenog u procep između dve beskonačne paralelne metalne ploče (beskonačan pločasti kondenzator) na različitim potencijalim i izračunata je promena elektrostatičke energije u zavisnosti od napona $\Delta E_m(V)$, što je prikazano na Slici 4.7.



Slika 4.7 Promena energije $\Delta E_m(V)$ dielektrika, dielektrične konstante $\varepsilon = 2.28$, i debljine $M = 0.7 \text{ \AA}$, postavljenog između dve paralelne metalne ploče LE i RE, pod uticajem primenjenog napona V preko njih, koja je izračunata za prost model, korišćenjem jednačine predstavljene na panelu za različita rastojanja $l=L+M+R$ između ploča, gde su L i R rastojanja između dielektrika i leve i desne ploče (elektrode), respektivno. Sredina dielektrika odgovara z koordinati benzena u procepu.

U ovoj postavci postoji vakuum između metalnih ploča i dielektrika, koji je beskonačna, elektroneutralna i homogena ploča konačne debljine. Razlika potencijala između krajeva kondenzatora odgovara primenjenom naponu u TransSIESTA programu. Izvođenje jednačine za promenu elektrostatičke energije, $\Delta E_m(V)$, uključuje rešavanje jednodimenzionalne Laplasove jednačine duž ose koja je normalna na ploče i na dielektrik (z osa), sa ograničnim uslovima koji odgovaraju elektrostatičkim potencijalima elektroda. Nakon linearnog usrednjavanja po debljini M dielektrika, za promenu energije indukovane naponom, dobijamo:

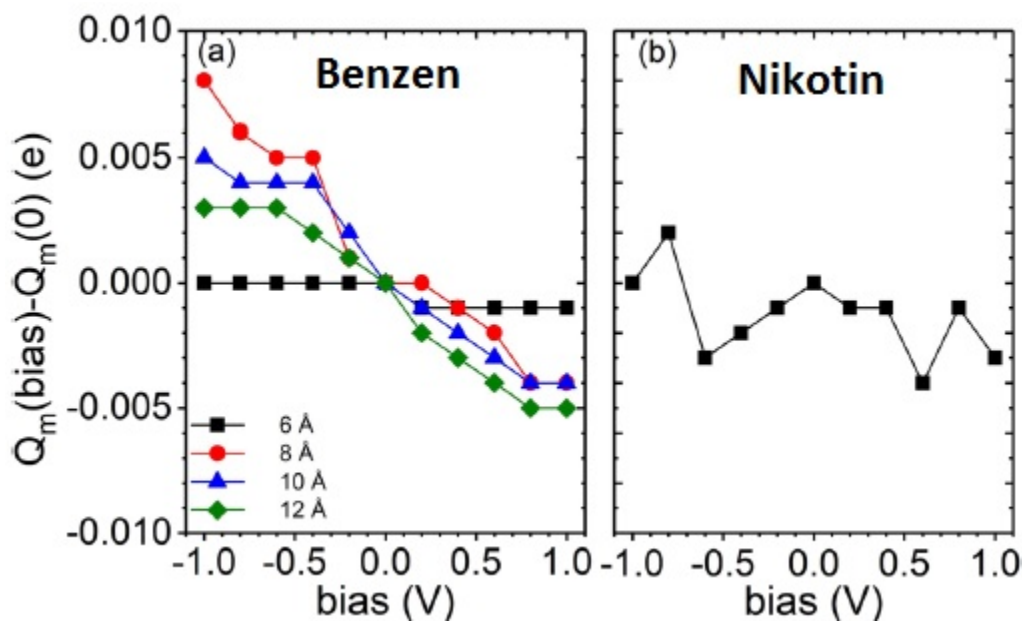
$$\begin{aligned} \Delta E_m(M, V) &= \frac{1}{M} \int_L^{L+M} [E_m(z, V) - E_m(z, 0)] dz \\ &= E_m(M, V) - E_m(M, 0) = \frac{eV}{2} \frac{\varepsilon(R-L)}{M + \varepsilon(R+L)}, \end{aligned} \quad (4.1)$$

gde ϵ , V , ϵ , L i R , predstavljaju elementarno naelektrisanje, primenjeni napon, relativnu dielektričnu konstantu, rastojanje između leve i desne elektrode i odgovarajućih strana dielektrika (panel na Slici 4.7), respektivno. Dobijena jednačina predstavlja generalizaciju izraza koji je korišćen za objašnjenje efekta rektifikacije u tzv. Turove (James Tour) žice, koja se preko tiol grupe spreže sa zlatnim elektrodama. Naime, stavljanjem $L=0$ (ili $R=0$), tj. povezivanjem dielektrika sa levom (ili sa desnom) elektrodom, jednačina se svodi na izraz koji se koristio u analizi rektifikacionih osobina Turove žice.

Uzimajući da je relativna dielektrična konstanta benzena 2.28, da sredina dielektrika odgovara z-koordinati molekula benzena u procepu, a da je debljina dielektrika od $M=0.7A$ uzeto da odgovara kovalentnom poluprečniku atoma ugljenika, dobijeno je dobro kvalitativno slaganje između modela i jednačine 4.1 (Slika 4.7), sa TransSIESTA proračunima (Slika 4.6) za različite procepe. Može se očekivati poboljšanje u kvantitativnom slaganju uzimajući u obzir konačnu veličinu posmatranog sistema. Model pretpostavlja da je molekulska orbitala, u našem slučaju HOMO, predstavljena kao beskonačna dielektrična ploča, konačne debljine. Molekulske orbitale se ne rasporostiru uvek po celom molekulu; obično su lokalizovane samo na njegovom delu. Stoga se čini smislenim sprovesti usrednjavanje duž z-ose samo u onom delu prostora gde se HOMO nalazi radi daljeg poboljšanja modela.

Jednostavan dielektrični model opisuje dobro naše proračune i potvrđuje da efekat pomeranja HOMO nivoa molekula koji se dešava usled promene napona ima čisto elektrostatičko poreklo. Jaka sprega između elektrode i molekula (koja se ogleda kroz značajno mešanje njihovih talasnih funkcija) bi dovela do značajnog udela u stvaranju elementarnog naelektrisanja na molekulu sa naponom (pod određenim uslovima).

Za pravilan tretman elektrostatičkog potencijala trebalo bi rešiti Poasonovu a ne Laplasovu jednačinu. Za molekule benzena i nikotina u procepima, naelektrisanje Q_m koje se nalazi na molekulu predstavljeno je na Slici 4.8.



Slika 4.8 Promena naelektrisanja $Q_m(V) - Q_m(0)$ u zavisnosti od promene napona na (a) Benzenu koji je postavljen u H-terminisane (3,3) CNT nanoprocepe širine 6, 8, 10, i 12 Å. (b) Nikotinu u H-terminisanom (3,3) CNT nanoprocepe širine 12 Å.

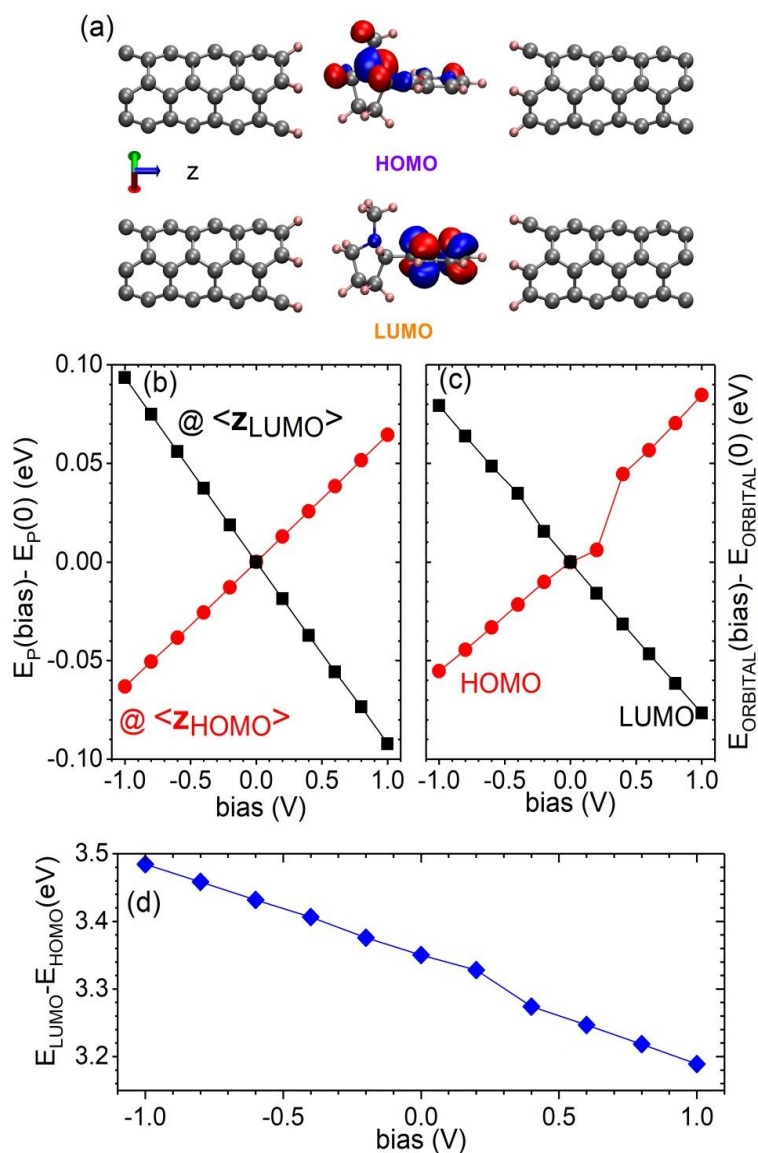
Sa Slike 4.8 se vidi zanemarljiva promena naelektrisanja na molekulu sa naponom (maksimalno 0,012 e na 2 V), što ukazuje da se ne pojavljuje hibridizacija sa elektrodama i da je sistem u režimu slabog pinovanja. U ovom modelu zanemarena je delimična akumulacija naelektrisanja na dielektriku (molekul) i na pločama kondenzatora usled promene napona.

U izučavanom slučaju, gde je eliminisana mogućnost pojave jakog pinovanja, umereno pomeranje energije molekulskih nivoa može se pripisati raspodeli pada potencijala kroz nanoprocep. Naša studija otkriva da je pravo poreklo takve raspodele čisto elektrostatičke prirode, a jednostavan model dielektrika je primenljiv bez potrebe za korišćenjem tiol grupe kako bi se ostvarilo sprezanje, ili bilo kojim drugim mehanizmom snažnog hemijskog vezivanja molekula.

Kontrola HOMO-LUMO procepa preko elektrostatičke potencijalne energije

Za molekule, čiji su HOMO i LUMO prostorno razdvojeni duž pravca transporta, u uslovima slabog pinovanja (bez kovalentnih veza između molekula i elektroda i kada HOMO nivoi nisu blizu elektrohemijskog potencijala μ), može se zamisliti kontrola HOMO-LUMO energetskog procepa putem mehanizma pomeranja

E_P . U tu svrhu će poslužiti sistem koji je predstavljen na Slici 4.2d. U takvoj konfiguraciji, HOMO nikotina se nalazi levo od centra procepa, dok je LUMO desno od centra (Slika 4.9).



Slika 4.9 (a) HOMO i LUMO molekula nikotina unutar H-terminisanog (3, 3) procepa širine 12-Å. Strelice označavaju x-, y-, i z-ose. (b) Elektrostatička potencijalna energija $E_P(V) - E_P(0)$ praznog procepa za usrednjenu vrednost z-koordinate atoma koji daju svoj doprinos HOMO (crveni krugovi) i LUMO (crni kvadrati) molekulu nikotina smeštenog u procep (Slika 4.4d). (c) Energetski pomeraj $E_{\text{ORBITAL}}(V) - E_{\text{ORBITAL}}(0)$ HOMO (crveni krugovi) i LUMO (crni kvadrati) molekula nikotina u procepu. (d) Promena energije nikotina u procepu $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ sa primenjenim naponom.

U ovoj konfiguraciji, HOMO nikotina se nalazi levo od centra procepa, dok je LUMO desno od centra (Slika 4.9 (a)). Zbog toga se očekuje da će energije HOMO i LUMO, rasti i opadati, respektivno, sa povećanjem napona, a kao posledica ponašanja elektrostatičke potencijalne energije u praznom procepu. Ponašanje $E_p(V) - E_p(0)$ u praznom procepu za usrednjenu vrednost za z-koordinate atoma koji doprinose HOMO i LUMO (Slika 4.9 (b)) zaista daju doprinos pomeranju $E_{ORBITAL}(V) - E_{ORBITAL}(0)$ HOMO i LUMO energije orbitala nikotina (Slika 4.9 (c)). Ishod suprotnih pomeranja HOMO i LUMO pod uticajem E_p jeste kontrolisana promena vrednosti HOMO-LUMO energetskeg procepa molekula, od oko 0,15 eV po voltu (Slika 4.9 (d)).

Efekat slabog pinovanja nudi obećavajuće implikacija kad je u pitanju detekcija molekula, jer slučaj slabog sprežavanja između elektroda i molekula otvara mogućnost za podešavanje energetskeg procepa i rektifikaciju, što bi moglo pomoći u očitavanju molekula.

Diskusija i zaključak

U ovom potpoglavlju su predstavljeni rezultati proučavanja energetskih pomaci molekulskih orbitala smeštenih u nanopropcep između H-terminiranih (3, 3) ugljeničnih nanotuba u režimu slabog pinovanja. Ovaj režim podrazumeva da nema hibridizacije orbitala sa stanjima u elektrodama. U suprotnom bi došlo do jakog pinovanja. Pomeranje HOMO nivoa molekula benzena zavisi od njegove pozicije sa u procepu i od primenjenog napona. Ovo pomeranje ima skoro istu zavisnost od napona kao i elektrostatička potencijalna energija praznog procepa, na lokaciji koju benzen ima procepu u režimu slabog pinovanja. Molekul nikotina je pozicioniran u procepu tako da je HOMO na jednoj, a LUMO na drugoj strani centra procepa. Takva konfiguracija, u režimu slabog pinovanja, daje promene HOMO-LUMO energetskeg procepa molekula u zavisnosti od primenjenog napona (0.15 eV po voltu) preko promene E_p . Zato, u slučaju kada nema hemijskih veza između molekula i elektroda dovoljan je čisto elektrostatički mehanizam za razumevanje efekata slabog pinovanja. Prost teorijski model zasnovan na elektrostatičkom opisu dielektrika koji je postavlja između metalnih ploča, dobro se slaže sa rezultatima iz numeričkih proračuna. Štaviše, ako postoji kontakt dielektrika sa jednom od elektroda, model se svodi na onaj kojim je uspešno objašnjeno ponašanje Turove žice koja je tiol grupom vezana za zlatne elektrode.

Pokazujući da je slabo pinovanje opšti efekat, koji nije nužno ograničen na slučaj hemijski vezanih sistema molekula-elektroda, primećene su prednosti primene takvog pristupa u kontroli molekulskih nivoa, od konstrukcije molekulskih ispravljača, do sekvenciranja proteina i nukleinskih kiselina. Uzimajući u obzir rezultate koji su predstavljeni u poglavlju 3, očekuje se da će slabo pinovanje pojaviti i u grafenu, dok god je sistem u nerezonantnom provodnom režimu.

4.2 Nukleotidi u nanoprocepu: raspodela naelektrisanja i pinovanje HOMO nivoa

U prethodnom poglavlju je pokazano kako elektrostatičko polje dipola koji se formiraju na krajevima grafenskih nanoprocepa i na krajevima ugljeničnih nanotuba, utiče na promenu vrednosti energetskih nivoa molekula postavljenih u nanoprocep. Uočeni obrazac je dao solidnu osnovu za tvrđenje da se isto ponašanje može očekivati i u grafenskim nanoporama kod kojih je pasivizacijom nesaturisanih veza, takođe došlo do formiranja dipola. U sprovedenim kalkulacijama uzeto je da nema primenjenog napona, tj. da su elektrohemijski potencijali elektroda jednaki. Primenom konačnog napona čitav sistem se izvodi iz ravnoteže, ali se zbog dobrih provodnih osobina ugljeničnih nanotuba i grafena, pad napona događa jedino preko centralnog regiona, dok ekvipotencijalne elektrode ostaju u stanju lokalne ravnoteže koja je određena odgovarajućim vrednostima elektrohemijskih potencijala. Pitanje koje se nameće jeste da li pored promene vrednosti energetskih nivoa molekula u nanoprocepu, koja je inicijalno uspostavljena poljem dipola, može da nastupi i dodatna promena usled primenjenog napona? Dok je poljem dipola uslovljena fiksna promena energetskih vrednosti, da li isto važi i u slučaju kad se primenjeni napon menja? Pošto se, po usvojenoj konvenciji, pozitivnim (negativnim) naponom podiže (spušta) vrednost elektrohemijskog potencijala leve, a spušta (podize) vrednost elektrohemijskog potencijala desne elektrode, da li će moguća zavisnost od napona energetskih vrednosti molekula da prati promenu vrednosti elektrohemijskih potencijala leve, ili desne elektrode? Ukoliko bi se pratila promena elektrohemijskog potencijala leve elektrode, govorili bismo o pozitivnoj stopi kojom se energija molekulskih stanja menja sa naponom, dok bi praćenje promene elektrohemijskog potencijala desne elektrode

značilo da je stopa negativna. Konačno, da li bi ta stopa bila jednaka stopi kojom se menjaju vrednosti elektrohemijskih potencijala elektroda?

Jedan od ciljeva ove teze je bio da se odgovori na ova pitanja. Kako se pokazalo, primenjeni napon jeste odgovoran za promenu energetskeg nivoa HOMO u odnosu na vrednosti koje HOMO ima na nultom naponu. U opštem slučaju, stopa kojom se to događa nije uniformna. Takođe, pokazalo se da je znak te stope uslovljen prostornom distribucijom HOMO u nanoprocepu. Izračunato ponašanje ukazuje na svojevršno pinovanje energetske vrednosti HOMO za elektrohemijski potencijal jedne od elektroda, a objašnjenje dobijenih rezultata se pokazalo kao netrivialno.

Koncept pinovanja je od ranije poznat i dolazi iz poluprovodničke teorije [173]. Naime, nakon uspostavljenog kontakta između metala i poluprovodnika, a usled razlike između izlaznog rada i elektronskog afiniteta, dolazi do transfera naelektrisanja na interfejsu i formiranja dipola, što vodi ka kreiranju Šotki barijere na interfejsu [174]. Formiranje ove barijere je uslovljeno zahtevom da se Fermi energije dva materijala moraju izjednačiti nakon uspostavljenog kontakta, kao i zahtevom da vakuumski nivo mora ostati neprekidan. U slučaju poluprovodnika n-tipa, kontaktna razlika potencijala je pozitivna (Fermi energija metala je niža od Fermi energije poluprovodnika), pa se uspostavljanjem kontakta formira dipol na interfejsu, takav da se na samoj površini metala nakupljaju negativna naelektrisanja, a na površini poluprovodnika, ali i u tankom sloju u unutrašnjosti, nakupljaju se pozitivna naelektrisanja. Kontakt između metala i poluprovodnika p-tipa, daje negativnu kontaktnu razliku potencijala i formiranje dipola čije je polje suprotnog smera nego u slučaju n-tipa. Primenom konačnog napona visina Šotki barijere se može povećavati ili spuštati. Na ovaj način se menja način provođenja ovakvog kontakta, od potpune blokade struje, do omskog režima. Ova slika na grub način predstavlja ono što se događa na interfejsu. Činjenica da visina Šotki barijere ponekad jako slabo zavisi od izlaznog rada metala, već dominantno od energetske razlike između provodnog i valentnog benda i od površinskih svojstava poluprovodnika, ukazuje na postojanje stanja velike gustine na površini poluprovodnika, a unutar bend procesa, koja se pinuju za Fermi nivo [175]. Pored površinskih stanja koja postoje na poluprovodniku, nezavisno od prisustva metala, stanja mogu biti indukovana i formiranjem hemijskih veza između metala i poluprovodnika (tzv. MIGS-metal induced gap states) [176,177]. Može se reći da se pinovanje odnosi na efekat kada pozicije

energetskog nivoa sistema koji je u kontaktu sa metalom, postaju fiksne u odnosu na Fermi nivo, onda kad Fermi nivo dođe u rezonancu sa dovoljno velikom gustinom stanja na interfejsu.

Izvesna analogija se može uspostaviti između sistema koji se izučava u ovoj tezi i metal-poluprovodnik kontakta. Kod svih izučavanih molekula, Fermi nivo čitavog sistema se na nultom naponu nalazi u oblasti između energetske stanja HOMO i LUMO molekula u nanoprocepu, ali bliže energetske vrednosti HOMO. Za razliku od poluprovodnika, između LUMO i HOMO ne postoje stanja, pa ulogu koju su površinska stanja imala kod poluprovodnika, sada mogu da igraju HOMO, ili LUMO molekula.

Isto tako se može reći da je tuneliranje kroz Šotki barijeru ekvivalentno nerezonantnom transportu, odnosno tuneliranju između elektroda gde molekulski stanja ne uzimaju učešće. Ovde ipak treba naglasiti da svaka druga analogija između površinskih stanja velike gustine i molekulskih orbitala prestaje da postoji, jer se ova stanja ne mogu da učestvuju u transportu (ovakva stanja su Blohovog tipa sa kompleksnim talasnim vektorom). Primenom konačnog napona, elektrohemijski potencijal jedne elektrode se približava energetske vrednosti LUMO, a elektrohemijski potencijal druge elektrode se približava energiji HOMO. Kako se pokazalo, kada se HOMO i elektrohemijski potencijal jedne od elektroda izjednače, može se očekivati pinovanje HOMO nivoa za elektrohemijski potencijal elektrode. Ovde HOMO igra istu ulogu koju imaju površinska stanja dovoljno velike gustine u bend procepu poluprovodnika. Razlog zašto HOMO, ali ne i LUMO dolazi u rezonancu sa elektrohemijskim potencijalom jedne od elektroda, jeste dovoljno velika energetska razlika između HOMO i LUMO, kao i manja energetska razlika između HOMO i Fermi energije na nultom naponu, nego razlika između LUMO i Fermi energije. Tek kada HOMO dođe u rezonancu sa elektrohemijskim potencijalom, može nastupiti promena energije HOMO sa naponom, čija je stopa jednaka promeni elektrohemijskog potencijala elektrode. Ono što je izračunato, jeste da dok HOMO nije u rezonanci sa elektrohemijskim potencijalom elektrode, takođe postoji nenulta stopa kojom se HOMO menja sa naponom, ali koja nije jednaka stopi kojom se menja elektrohemijski potencijal elektrode. Zbog ovako izračunatog ponašanja energije HOMO molekula na konačnom naponu, u tezi je napravljena podela na režim slabog i jakog pinovanja. U prvom

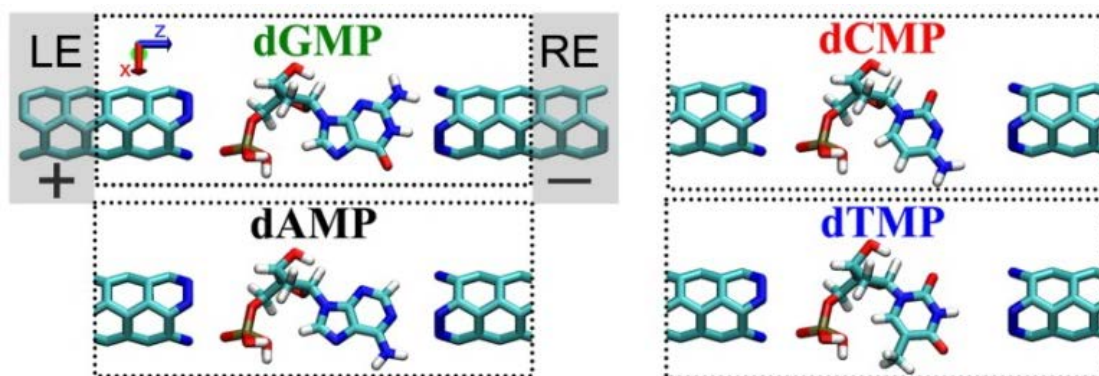
slučaju, promena energije HOMO sa naponom nije jednaka promeni kojom se elektrohemijski potencijal elektrode menja sa naponom, dok su u slučaju jakog pinovanja te stope jednake. Da li je rezonanca HOMO i elektrohemijskog potencijala dovoljan uslov za pinovanje? Pokazalo se da to zavisi od prostorne distribucije HOMO u nanoprocepu. Stopa kojom se opisuje slabo i jako pinovanje je pozitivna onda kad je HOMO bliži levoj elektrodi, a negativna je onda kad je HOMO bliži desnoj elektrodi. Postojanje dva režima pinovanja ukazuje na različite fizičke mehanizme koji su za takvo ponašanje odgovorni. Kao što je u opštem razmatranju u drugom poglavlju naglašeno, kvazi-čestična priroda stanja u molekulu (konačnost života) je uslovljena parametrom sprežanja sa stepenima slobode spoljašnjeg sistema (elektrodama). Ovo sprežanje je mera interakcije sa elektrodama i kao takvo je zavisno od prostornog rastojanja između elektroda i HOMO. Kako molekul i njemu najbliži slojevi elektroda čine centralni region, unutar takvog jednog kompozitnog sistema preraspodela naelektrisanja će biti moguća onda kad stopa kojom molekul razmenjuje naelektrisanja sa jednom elektrodom, nije jednaka stopi kojom molekul razmenjuje naelektrisanja sa drugom elektrodom. Uslovi za ovakav disbalans nastupaju onda kada sprega HOMO sa elektrodama nije jednaka i kada je HOMO u rezonanci za elektrohemijskim potencijalom elektrode sa kojom se jače spreže. Tada nastaju uslovi za jako pinovanje koje se karakteriše gomilanjem frakcione količine naelektrisanja na molekulu. U odsustvu rezonance, preraspodela naelektrisanja ne postoji, i režim slabog pinovanja je uslovljen relativnom pozicijom HOMO u nanoprocepu u odnosu na elektrode. Pad primenjenog napona u praznom nanoprocepu je linearan, pa je slabo pinovanje više izraženo ukoliko je HOMO bliži jednoj od elektroda. U slučaju da je HOMO pozicioniran u sredini nanoprocepa, slabog pinovanja neće biti i energija HOMO neće zavisiti od primenjenog napona.

U literaturi i oblasti koja se bavi poluprovodničkom tehnologijom, takođe se javljaju pojmovi jakog i slabog pinovanja. Režimi slabog i jakog pinovanja se uvode kroz parametar pinovanja, kojim se meri osetljivost promene visine Šotki barijere u odnosu na promenu izlaznog rada metala [178,179]. Osim zajedničke terminologije, fizika koja stoji iza objašnjenja ovakvog pinovanja kao i izučavani sistemi, razlikuju se u odnosu na sisteme i interpretaciju rezultata predstavljenih u ovoj tezi.

Geometrija i detalji numeričkih računa

U ovom poglavlju razmatrana je teorijski modelirana konfiguraciju koja je sastavljena od dve (3,3) ugljenične nanotube terminisane azotom (NCNT) na međusobnom rastojanju od 15 Å sa jednim nukleotidom između njih (Slika 4.10). Izabrana je (3,3) CNT kao elektroda zbog malog prečnika reda ~ 3.4 Å koji je uporediv sa udaljenošću između dva uzastopna nukleotida u jednostrukom lancu DNK. Rastojanje između elektroda je izabrano tako da ne bi došlo do vezivanja između elektroda i molekula ali i da budu dovoljno blizu da bi bio olakšan elektronski transport.

Centralni region sadrži jedan od DNK nukleotida i dve jedinične ćelije iz CNT, terminisane azotom (Slika 4.10). Uključivanje po dve jedinične ćelije svake od elektroda u centralni region bilo je dovoljno da se ne osele perturbacije koje unosi molekul van ove oblasti.



Slika 4.10 Postavka sistema za računanje transportnih osobina DNK nukleotida u TranSIESTA kodu: leva (engl. left electrode – LE) i desna elektroda (engl. right electrode – RE) i centralni region (oivičena oblast oblika pravougaonika). Centralni region čine nukleotidi dezoksiguanozin monofosfat (dGMP), dezoksiadenozin monofosfat (dAMP), dezoksicitidin monofosfat (dCMP) i dezoksitimidin monofosfat (dTMP) i dve jedinične ćelije ugljenične nanotube terminisane azotom. Leva i desna elektroda takođe uključuju po dve jedinične ćelije CNT. Strelice pokazuju koordinatne ose. Transport se odvija duž z ose (plava strelica). Korišćena je standardna notacija: za negativan napon leva elektroda, koja je okrenuta ka šećer-fosfatnoj grupi, je pozitivno naelektrisana (znak +), tj. elektrohemijski potencijal LE je niži od elektrohemijskog potencijala desne elektrode RE.

U proračunima su korišćene dvostruko polarizovane zeta orbitale (engl. double zeta polarised, DZP) dok je izmensko-korelacioni funkcional aproksimiran sa Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) funkcionalom [165]. Jezgarni elektroni su opisani Trullie-Martins (Troullier-Martins) pseudopotencijalima održive norme [147]. Za računanja elektroda korišćeno je 1x1x64 k-tačaka dok je u centralnoj oblasti razmotrena samo Γ (gama) tačka. Za gustinu tačaka u realnom prostoru korišćena je vrednost 170 Ry (engl. mesh cutoff) što predstavlja energiju koja odgovara finoći mreže realnog prostora na kojoj je rešena Poasonova jednačina ($1 \text{ Ry} = 13.61 \text{ eV}$). Geometrija jedinične ćelije elektrode je cilindar radijusa $2.041 \text{ \AA}$ čija je konstanta rešetke $2.468 \text{ \AA}$ [167]. Geometrija elektroda sa N terminacijom kao i geometrija nukleotida dGMP, dAMP, dCMP i dTMP je relaksirana koristeći SIESTA programski paket [164].

Transverzalna struja kroz nukleotide je računata korićenjem DFT i NEGF koji su implemenirani u TranSIESTA programski paket [164]. U TranSIESTA paketu iz Landauer-Butiker (A. Landauer-M. Büttiker) jednačine dobićemo struju I na konačnom naponu V :

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] T(E, V) , \quad (4.2)$$

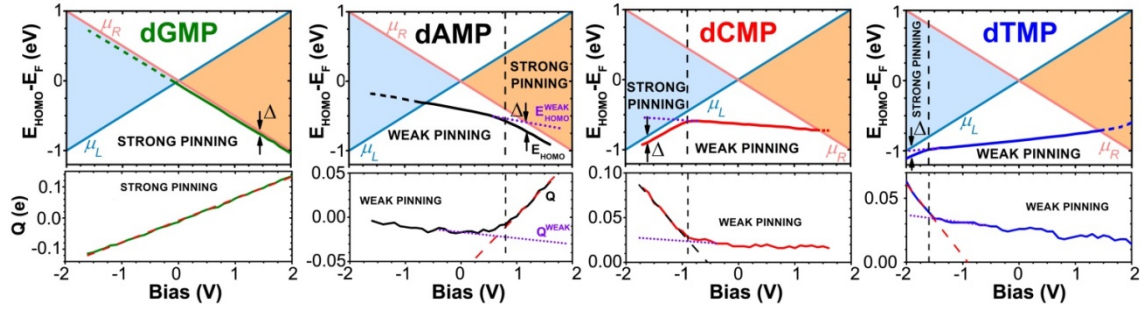
gde je $T(E, V)$ transmisija i $f(E - \mu_{L/R})$ je Fermi-Dirakova raspodela u levoj/desnoj elektrodi sa elektrohemijским potencijalima $\mu_{L/R} = E_F \pm eV/2$.

Jako pinovanje i naelektrisanje nukleotida sa promenom napona

U prethodnom delu ovog poglavlja je na modelnom sistemu (benzen u procepu između dve H-terminisane ugljenične nanotube) demonstriran efekat slabog pinovanja. Tokom izučavanja transportnih osobina nukleotida u procepu između dve azotom terminisane nanotube, pored efekta slabog pinovanja, uočen je i efekat jakog pinovanja molekulskog HOMO nivoa. Pod efektom jakog pinovanja se podrazumeva slučaj kada se energija molekulskog HOMO nivoa (E_{HOMO}) menja sa naponom na takav način da je razlika Δ između E_{HOMO} i elektrohemijske potencijalne energije leve/desne elektrode $\mu_{L/R}$ približno konstatna. To je bitna razlika u odnosu na efekat slabog pinovanja kod koga smo videli da postoji promena E_{HOMO} sa naponom ali je ona nezavisna od $\mu_{L/R}$.

Na Slici 4.11 (gornji paneli) prikazana je promena energije E_{HOMO} u odnosu na E_F , u zavisnosti od primenjenog napona za sve četiri nukleotida. Može se primetiti da,

izuzev dGMP čiji je E_{HOMO} jako pinovan za μ_R za sve vrednosti napona, kod nukleotida postoje oba režima pinovanja (Slika 4.11 gornji paneli, režimi slabog i jakog pinovanja odvojeni su vertikalnom crnom isprekidanom linijom). Kod dAMP se javlja jako pinovanje za μ_R a kod dCMP i dTMP za μ_L (Slika 4.11 gornji paneli).



Slika 4.11 Gornji paneli: Energija HOMO nivoa (E_{HOMO}) nukleotida u nanoprocepu između NCNT u odnosu na E_F u zavisnosti od napona. Integracioni prozor za pozitivan (negativan) napon je osenčen narandžastom (plavom) bojom dok su elektrohemijški potencijali μ_R (μ_L) su predstavljene narandžastom (plavom) punom linijom. Isprekidane linije predstavljaju oblast u kojoj HOMO ulazi u integracioni prozor, usled čega dolazi do povećanja vrednosti struje kroz HOMO nivo. Vertikalne isprekidane linije za dAMP, dCMP i dTMP označavaju granicu između režima slabog i jakog pinovanja. Tačkaste ljubičaste linije predstavljaju linearnu ekstrapolaciju energije E_{HOMO}^{WEAK} HOMO nivoa u odnosu na E_F u režimu slabog pinovanja. Rastojanje Δ označeno vertikalnim strelicama između energije HOMO nivoa i elektrostatičkih potencijala elektroda je nezavisno od napona. Donji paneli: Višak naelektrisanja Q dobijen iz Hiršfeldove populacione analize za svaki nukleotid u nanoprocepu između NCNT u zavisnosti od napona. Linearni fit (isprekidana crvena linija, odnosno crna za dCMP) je urađen na delovima krivih gde je pinovanje jako. Isprekidane ljubičaste linije Q^{WEAK} predstavlja linearnu ekstrapolaciju Q iz režima slabog pinovanja.

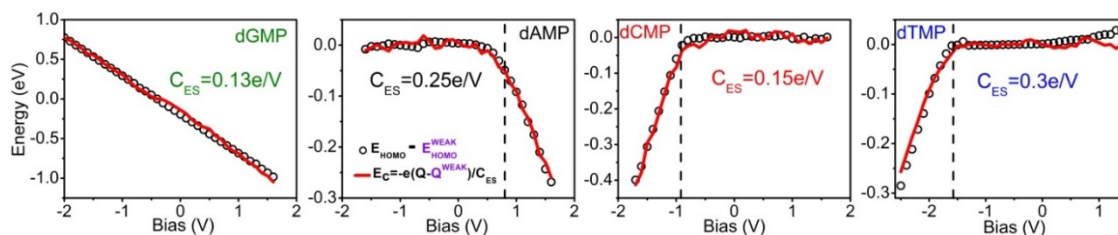
Da bi se objanili fizički razlozi pinovanja HOMO nivoa za elektrohemijški potencijal elektroda, urađena je Hiršfeldova populaciona analiza, odnosno nađena je zavisnost viška naelektrisanja Q nukleotida od primenjenog napona (Slika 4.11 donji paneli). Ovo naelektrisanje se pojavljuju kao rezultat preraspodele naelektrisanja između molekula i elektroda sa promenom napona, dok ukupan sistem ostaje elektroneutralan. Razmatrana konfiguracija nije u režimu slabog sprežanja (režim

kvantne tačke) i elektronska talasna funkcija je nenulta na atomima i nukleotida i elektroda što dovodi do parcijalnog naelektrisanja (delo elementarnog naelektrisanja e) nukleotida. Razlika između dva transportna režima je očigledna i u odnosu na višak naelektrisanja: višak naelektrisanja slabo zavisi od napona u režimu slabog pinovanja, dok se nagib povećava u slučaju jakog pinovanja (Slika 4.11 donji paneli). Ovo nagoveštava da se jako pinovanje poklapa sa akumulacijom naelektrisanja na molekulu. Isprekidane ljubičaste linije pokazuju kako bi se ponašali energija HOMO nivoa i naelektrisanje molekula sa povećanjem napona kada ne bi bilo jakog pinovanja. Potpuno odsustvo pinovanja bilo bi u slučaju da je kriva, koja opisuje zavisnost HOMO nivoa (transmissionnog pika) od napona, paralelna sa x osom.

Da bi efekti jakog pinovanja molekula bili kvantifikovani treba naći energiju naelektrisavanja E_C kao razliku između energije na kojoj je pozicioniran HOMO nivo molekula u hipotetičkom slučaju čistog slabog pinovanja E_{HOMO}^{WEAK} (isprekidane ljubičaste linije na gornjim panelima na Slici 4.11), i vrednosti za E_{HOMO} dobijene numeričkog (TranSIESTA) izračuna (Slika S4.11, pune linije na gornjem panelu). U slučaju dGMP jako pinovanje se javlja za sve primenjene napone pa je uzeto da je vrednost za E_{HOMO}^{WEAK} jednaka vrednosti energije E_{HOMO} na nultom naponu. Energija naelektrisavanja nukleoida je [180]:

$$E_C = -eq/C_{ES}, \quad (4.3)$$

gde je e elementarno naelektrisanje, $Q(V)$ je višak naelektrisanja na nukleotidima, $q = Q(V) - Q_{WEAK}(V)$ i C_{ES} elektrostatička kapacitivnost sistema. Pod Q^{WEAK} se podrazumeva linearna ekstrapolacija Q (za dGMP Q^{WEAK} je jednaka vrednosti Q na nultom naponu) u hipotetičkom slučaju čisto slabog pinovanja (isprekidane ljubičaste linije na donjem panelu, Slika S4.11). Kapacitivnost C_{ES} je iskorišćena kao parametar fitovanja u jednačini $E_{HOMO}^{WEAK} - E_{HOMO} = E_C$ (Slika 4.12 otvoreni krugovi). Vrednosti ovog parametra C_{ES} su 0.13, 0.25, 0.15 i 0.3 e/V za dGMP, dAMP, dCMP i dTMP, respektivno (Slika 4.12). Na osnovu dobijenih rezultata za E_C sledi da je upravo naelektrisavanje nukleotida odgovorno za pomeranje E_{HOMO} u režimu jakog pinovanja [168,169].



Slika 4.12 Energija naelektrisavanja E_C (otvoreni krugovi) nukleotida u zavisnosti od napona izračunata iz razlike između Hiršfeldovog viška naelektrisanja Q i njegove linearne ekstrapolacije Q^{WEAK} (za dGMP je Q^{WEAK} jednak Q na nultom naponu) u hipotetičkom slučaju čistog slabog pinovanja na osnovu jednačine 4.3, uzевši da su vrednosti C_{ES} jednake 0.25, 0.13, 0.15 i 0.3 e/V za dAMP, dGMP, dCMP i dTMP, respektivno. Puna crvena linija je razlika između E_{HOMO} nukleotida i njegove linearne ekstrapolacije E_{HOMO}^{WEAK} za hipotetički slučaj čistog slabog pinovanja (Slika 4.11). Za dGMP vrednost E_{HOMO}^{WEAK} je jednaka E_{HOMO} na nultom naponu. Vertikalna isprekidana linija označava granicu između režima slabog i jakog pinovanja.

Jako pinovanje i Hartijev potencijal

Sada će na primeru dAMP biti objašnjeno poreklo nagomilavanja naelektrisanja na nukleotidima. U tu svrhu izračunata je elektrostatička potencijalna energija u procepu u kome se nalazi molekul. Ovde će biti pokazano postojanje veze između pinovanja HOMO nivoa i promena u potencijalnoj energiji u zavisnosti od napona (Slika 4.13). U slučaju dAMP situacija je suptilnija (kao i za dCMP i dTMP) u odnosu na dGMP, jer jako pinovanje HOMO nivoa ne postoji na svim naponima (Slika 4.11 gornji panel, 4.13a).

Potencijalna energija u ravni koja sadrži nukleobazu je data na gornjem panelu Slike 4.13d. Molekul iskrivljuje oblik ekvipotencijalnih linija, koje bi inače imale gladak profil. Donji panel na Slici 4.13d prikazuje Hartijevu potencijalnu energiju $U(x)$ na naponima od -1.6 V (plava puna linija – slabo pinovanje) i +1.6 V (crveni krugovi – jako pinovanje). Zbog jasnoće, za negativan napon (-1.6 V), na slici je prikazana Hartijeva potencijalna energija $-U(-1.6)$ umesto $U(-1.6)$. Sa donjeg panela Slike 4.13d vidi se da je razlika U_C između pada potencijala na desnom kontaktu u režimima jakog i slabog pinovanja jednaka 0.3 eV, što je približno jednako energiji naelektrisavanja nukleotida ($E_C = 0.27$ eV na naponu od +1.6 V). Ovo potvrđuje ključnu ulogu naelektrisavanja koja se javlja prilikom prelaska iz oblasti slabog u oblast jakog

pinovanja. Potencijalni profil molekula u režimu jakog pinovanja može se dobiti i iz profila slabog pinovanja dodavanjem člana koji odgovara klasičnom padu potencijala u beskonačnom pločastom kondenzatoru ($V = \varepsilon d$):

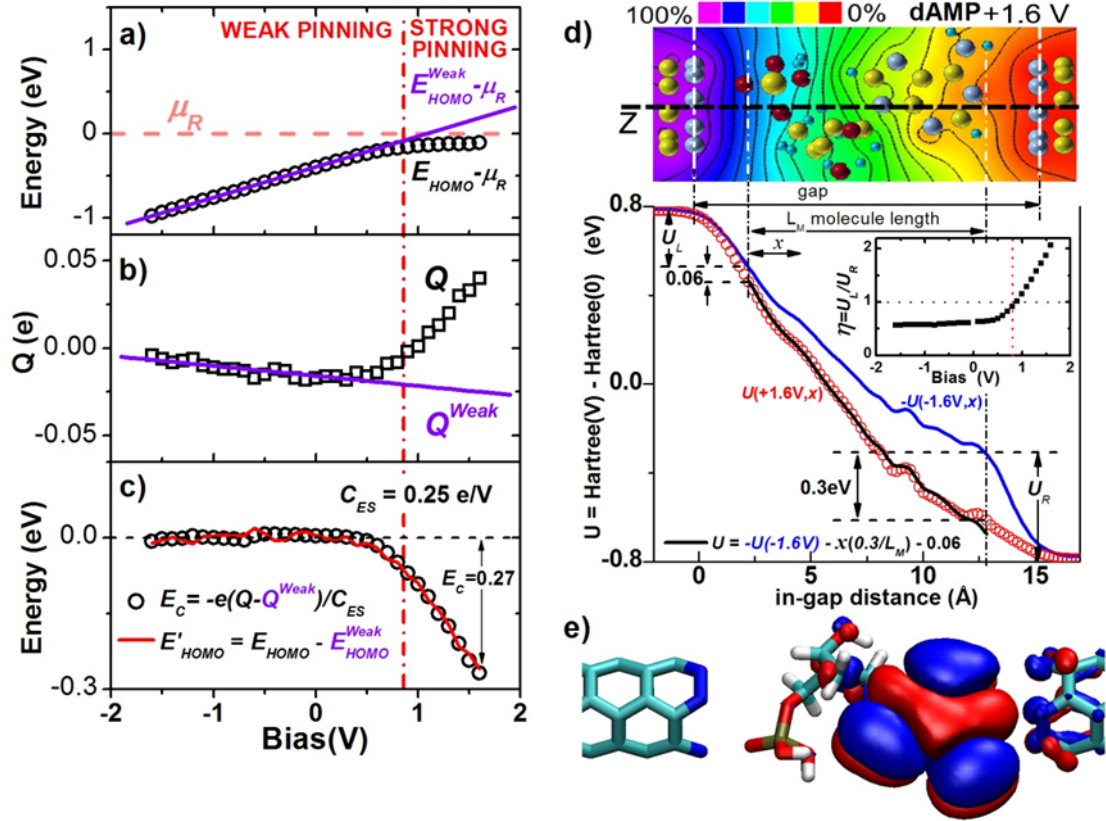
$$U^{Strong} = U^{Weak} - \frac{U_C}{L_M} x - \Delta U_L, \quad (4.4)$$

gde je ΔU_L pomeraj (mala razlika u padu potencijala) na levom konaktu, L_M je ukupna dužina molekula duž z pravca, a $\varepsilon = U_C/e/L_M$ jačina električnog polja, tj. U_C je gubitak energije po elektronu duž celog molekula. Drugim rečima, tokom tuneliranja od jedne do druge elektrode u režimu jakog pinovanja, elektron efektivno oseća gubitak potencijalne energije ($\Delta U = e\varepsilon x$) duž konstantnog paralelnog električnog polja ε . Na primeru dAMP (Slika 4.13d) je prikazano da je gubitak energije $U_C = 0.3$ eV (energetska razlika između slabog i jakog pinovanja na desnom konaktu) na 1.6 V što se dobro slaže sa $E'_{HOMO} = E_{HOMO} - E_{HOMO}^{Weak}$ i sa energijom E_C naelektrisanja molekula, za koje je nađeno da su 0.27 eV i 0.26 eV, respektivno (Slika 4.13c), dok je $\Delta U_L = 0.06$ (Slika 4.13c) značajno manje od ovih energija. Šta više, demonstrirano pravilo za rekonstrukciju potencijalnih energetskih profila iz režima slabog pinovaja u režim jakog pinovanja, dodavanjem člana $U_C \approx E'_{HOMO}$ je primenljivo za sve napone (Slika D2.3, Dodatak D2).

Bitno je uočiti da postoji asimetrija u padu potencijala na levoj i desnoj elektrodi (označena kao U_L i U_R , respektivno), što je pokazano uvođenjem parametra asimetrije $\eta = U_L / U_R$ (umetak na Slici 4.13d). Vertikalna isprekidana crvena linija na umetku označava prelaz iz oblasti slabog u oblast jakog pinovanja, kao na Slici 4.13b. Vidimo da je u slučaju slabog pinovanja η nezavisno od napona, nasuprot režimu jakog pinovanja.

Kako bi se objasnio mehanizam koji uzrokuje asimetriju u padu potencijala na konaktima, razmotrena je prostorna distribucija HOMO orbitale. Talasna funkcija HOMO nivoa dAMP na nultom naponu prikazana je na Slici 4.13e (za druge nukleotide je data na Slici D2.3, Dodatak D2). Može se primetiti da postoji značajno preklapanje sa atomskim orbitalima desne elektrode. Za vrednosti napona kod kojih, pored prostornog preklapanja, energija HOMO dAMP i elektrohemijski potencijal desne electrode imaju približne vrednosti, otpor na kontaktu se smanjuje, što dovodi do značajnog smanjenja u padu potencijala na desnom konaktu (Slika 4.13d). Dakle, kad god postoji jaka

asimetrija u padu potencijala na konaktima, sistem kompenzuje nastalu razliku u energiji U_C tako što dolazi do smanjenja molekularne energije naelektrisanjem nukleotida. Ova asimetrija se javlja zbog hibridizacije [181], odnosno preklapanja HOMO nivoa sa Blohovim stanjima iz jedne od elektroda i po energiji i u prostoru.



Slika 4.13 a) Razlika HOMO energije i elektrohemijskog potencijala desne elektrode μ_R (otvoreni crni krugovi). Puna ljubičasta linija je linearna ekstrapolacija režima slabog pinovanja E_{HOMO}^{Weak} . b) Višak naelektrisanja Q dobijen iz Hiršfeldove populacione analize u zavisnosti od napona (otvoreni crni kvadrati). Puna ljubičasta linija je linearna ekstrapolacija režima slabog pinovanja (Q^{Weak}). c) $E'_{HOMO} = E_{HOMO} - E_{HOMO}^{Weak}$ (otvoreni krugovi) i energija E_C naelektrisanja (puna crvena linija) dobijena iz jednačine 4.3 za $C_{ES} = 0.25$ e/V. d) Gornji panel: Hartrijeva elektrostatička potencijalna energetska razlika $U(V)-U(0)$ normalizovana na [0,100%] na naponu +1.6 V u ravni u kojoj je baza nukleotida (atomi azota su sivi, ugljenikovi atomi su žuti) sa ekvipotencijalnim linijama. Donji panel: Razlika $U(V)-U(0)$ duž z pravca (isprekidana crna linija u gornjem panelu), za -1.6 V (puna plava linija) +1.6 V (otvoreni crveni krugovi). Zbog jasnoće, plava kriva na negativnom naponu predstavlja $-[U(V)-U(0)]$, U_L i U_R pad potencijala na

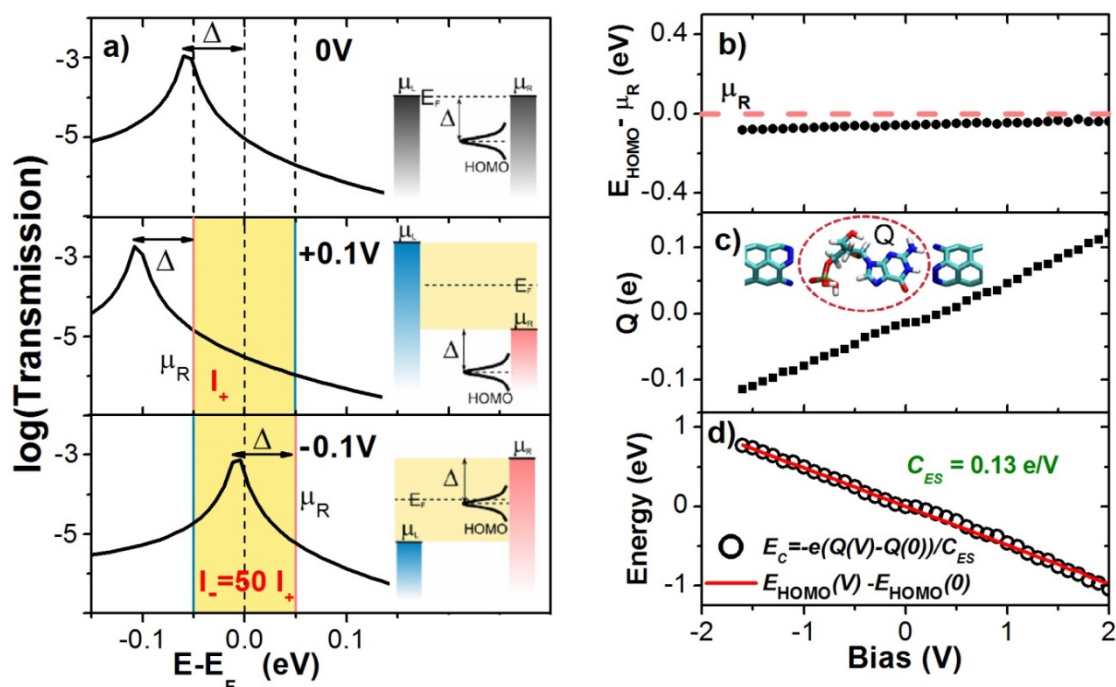
levom i desnom konaktu, a $L_M = 10.62 \text{ \AA}$ je dužina molekula. Razlika U_C između plave i crvene krive na desnom konaktu iznosi 0.3 eV. Puna crna linija $U = -U(-1.6) - xU_C/L_M - 0.06$ je linearna transformacija $-U(-1.6)$ (plava kriva). Umetak: faktor asimetrije $\eta = U_L / U_R$ kao funkcija napona u režimima slabog i jakog pinovanja. e) Prostorna raspodela talasne funkcije HOMO nivoa dAMP na nultom naponu.

Dakle, da bi se ostvario režim jakog pinovanja potrebna su dva uslova:

- 1) prostorno preklapanje atomskih orbitala iz jedne od elektroda sa atomskim orbitalama koje grade HOMO nivo molekula i
- 2) približna vrednost energije HOMO nivoa molekula i elektrohemijaskog potencijala μ one elektrode sa kojom postoji prostorno poklapanje.

Uticaj jakog pinovanja na transport na konačnom naponu

Efekat jakog pinovanja ima presudan uticaj na transportne osobine nukleotida u procepu između dve azotom terminisane ugljenične nanotube. Njegove posledice će biti ovde ukratko razmotrene na primeru dGMP. U slučaju HOMO nivoa dGMP već na nultom naponu, zbog efekta polja u NCNT procepu, postoji dobra podudarnost sa elektrohemijaskim potencijalom desne elektrode μ_R , budući da je $E_F \equiv \mu_{L/R}(V=0)$, a $\Delta = E_F - E_{HOMO} = 60 \text{ meV}$ (Slika 4.14a, gornji panel). Pored toga ispunjen je i drugi uslov prostornog preklapanja atomskih orbitala dGMP i desne elektrode (Slika D2.3, Dodatak D2). Zbog toga imamo jako pinovanje i za pozitivni i negativni polaritet napona, odnosno energija HOMO nivoa dGMP sledi elektrohemijaski potencijal desne elektrode μ_R , pri čemu se energetska razlika Δ održava skoro konstantnom, nezavisno od primenjenog napona (Slika 4.14b). Kao posledica ovog efekta HOMO nivo ne učestvuje u transportu na pozitivnim naponima (srednji panel na Slici 4.14a i Slika D2.1, Dodatak D2). Na negativnim naponima, HOMO nivo ulazi u “integracioni prozor” (donji panel na Slici 4.14a na kojoj je integracioni prozor je označen žutom bojom i Slika D2.1, Dodatak D2) i tada dolazi do rezonantnog transport. Promenom znaka napona dGMP HOMO može se uključiti u ili isključiti iz tunelirajućeg transporta, što za posledicu ima veliku razliku u struji $I(-0.1V) = 50 I(+0.1V)$ i jaku rektifikaciju ($RR = 50$ na naponu od 100mV).



Slika 4.14 a) Elektronska transmisija za dGMP u odnosu na Fermi energiju na različitim naponima (-0.1, 0 i +0.1 V). b) Razlika između energije HOMO nivoa i elektrohemijskog potencijala desne elektrode μ_R u odnosu na napon. c) Višak naelektrisanja Q molekula dobijen iz Hiršfeld populacione analize u zavisnosti od napona. d) Razlika energije HOMO nivoa na konačnom i na nultom naponu (puna crvena linija), i energije naelektrisavanja E_C dobijena iz jednačine 4.3 za $C_{\text{ES}} = 0.13$ e/V (otvoreni crni krugovi).

Za razliku od dGMP slučaja, kod koga jako pinovanje postoji za sve vrednosti napona, kod dAMP, dCMP i dTMP ono se javlja tek na višim naponima. Ovo je posledica neispunjenosti drugog uslova za jako pinovanje, a to je da E_{HOMO} i elektrohemijski potencijal elektrode sa kojom postoji prostorno preklapanje imaju približne vrednosti. Na desnom panelu Slike D2.3 u Dodatku D2 prikazana je prostorna raspodela HOMO talasne funkcije na nultom naponu za sva četiri nukleotida. Kod dAMP postoji preklapanje sa desnom elektrodom a kod dTMP sa levom elektrodom. U slučaju dCMP ne postoji jasno preklapanje sa levom elektrodom, ali je HOMO nivo prostorno bliži levoj nego desnoj elektrodi. Sada je jasno da se jako pinovanje kod ovih nukleotida javlja onda kada se energija njihovih HOMO nivoa pod uticajem efekta slabog pinovanja dovoljno približi energiji elektrohemijskog potencijala odgovarajuće elektrode (desne u slučaju dAMP, odnosno leve za dCMP i dTMP, Slika 4.11). Kao i kod

dGMP, prisustvo jakog pinovanja kod ostalih nukleotida ima značajan uticaj na transportne osobine, sa tom razlikom što kod njih to podrazumeva da HOMO nivo ne učestvuje u transportu. Detaljan prikaz transmisija u zavisnosti od napona ovih nukleotida dat je na Slikama D2.1 i D2.2 u Dodatku D2.

5 Sekvenciranje DNK pomoću rektifikacije

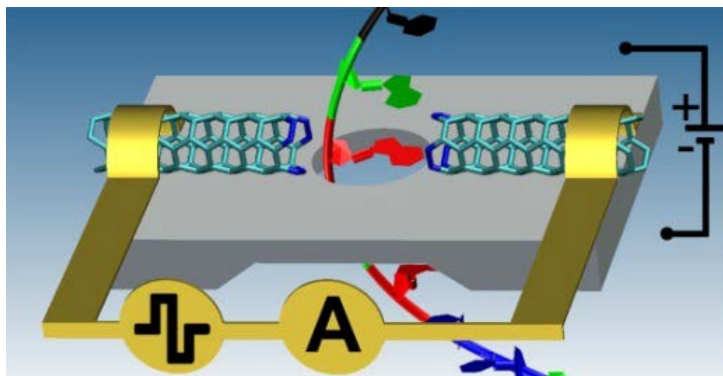
U prethodnim poglavljima opisani su efekti slabog i jakog pinovanja i njihov uticaj na transportne osobine nukleotida. Moglo se primetiti da pod uticajem ovih efekata dolazi do učešća ili neučešća molekulskog HOMO nivoa nukleotida u transportu, što za posledicu ima velike razlike u struji u zavisnosti od polariteta napona, odnosno javlja se efekat rektifikacije struje. U ovom poglavlju biće diskutovana primena rektifikacije struje, odnosno njenog količnika RR (engl. rectifying ratio) na problem sekvenciranja DNK, i biće predložen metod zasnovan na ovom efektu. Takođe će biti razmotren uticaj rotacije nukleotida na rektifikaciju i diskutovan uticaj faktora okoline da bi bolje aproksimirani eksperimentalni uslovi (susedni nukleotidi, prisustvo molekula vode i jona). Na kraju će biti diskutovana mogućnost eksperimentalne primene predloženog metoda.

5.1 Specifičnost rektifikacije nukleotida

Šematski prikaz uređaja za sekvenciranje jDNK koji bio baziran na korišćenju rektifikacije struje dat je na Slici 5.1: dve (3,3) ugljenične nanotube na međusobnom rastojanju od 15 Å su postavljene na tanku membranu (npr. Si_3N_4) oko nanopore prečnika od nekoliko nm. Lanac jDNK elektroforetički se provlači kroz nanoporu, a za to vreme se, primenom kvadratnih impulsa naizmeničnog napona, meri RR , odnosno rektifikacija struje transferzalne na kičmu DNK.

Na Slici 5.2a (donji panel) prikazane su izračunate vrednosti količnika $RR = |I(-V)/I(V)|$ rektifikacije struje za sve DNK nukleotide u nanoprocepu između dve (3,3) CNT terminisane azotom u odnosu na apsolutne vrednosti napona. Može se uočiti da vrednost napona od 0.8 V daje najveće razlike vrednosti RR za različite nukleotide pa je samim tim i najpogodniji za detekciju. Na ovom naponu RR je 1000, 50, 1 i 0.3 za dAMP, dGMP, dCMP i dTMP, respektivno. Na osnovu ovog rezultat predložen je protokol za sekvenciranje DNK (Slika 5.2a gornji panel). Protokol podrazumeva primenu konstatnog negativnog napon od -0.8 V (pred-pulsa, PP) koji treba da utiče na orijentaciju nukleotida, odnosno okretanje šećer-fosfatne grupe ka levoj elektrodi (Slika

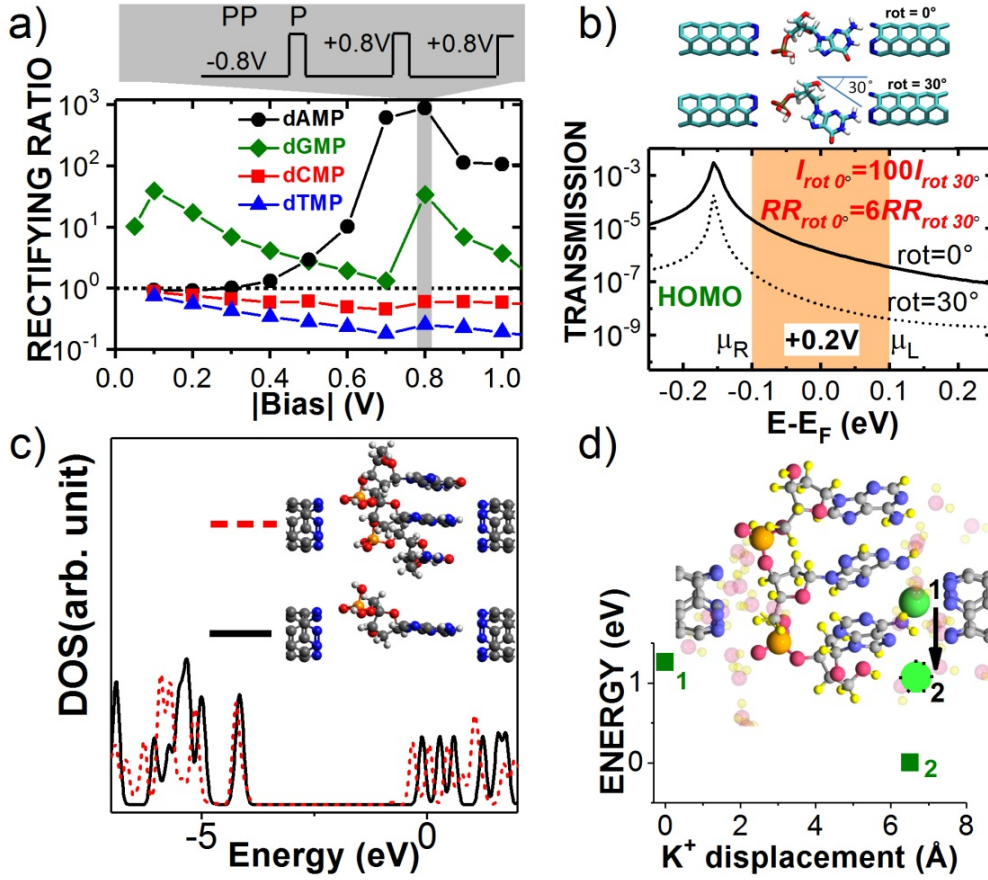
5.2, desni panel). Sledeći korak je primena kratkog kvadratnog pulsa (P) sa naponom od +0.8 V. Merenjem transverzalne struje tokom PP i P, odnosno na negativnom i pozitivnom naponu, omogućilo bi se izračunavanje RR .



Slika 5.1 Predložena postavka sistema za sekvenciranje jednostrukog lanca DNK: lanac DNK provlačimo kroz nanoporu u koju su ugrađene N-terminisane (3,3) CNT elektrode i merimo RR (poprečnu struju) primenom kvadratnih impulsa naizmeničnog napona.

Ovi rezultati su dobijeni za fiksiranu geometriju svakog od nukleotida. U realnom eksperimentu se očekuju fluktuacije RR i transverzalne struje zbog termalnih fluktuacija i Braunovog kretanja nukleotida u procepu, sa mnogo većom frekvencijom nego što je vreme zadržavanja u procepu i trajanje pulsa. Pokazano je da je tokom elektroforetičkog transporta DNK molekula njegovo kretanje prevashodno Braunovog tipa u rastvoru daleko od nanopore [182]. U dovoljno maloj nanopori, Braunovo kretanje je značajno smanjeno zbog interakcije između nukleotida i longitudinalnog električnog polja (polje koje pokreće molekul DNK kroz poru), interakcije sa Si_3N_4 i sa elektrodama, kao i interakcije sa bočnim električnim poljem u procepu. Eksperimentalno je pokazano da bočno električno polje, uz pomoć dipolnog momenta molekula, stabilizuje ("zamrzava") kretanje molekula u nanogapu/nanopori [183]. Energija dipolnog momenta nukleotida od nekoliko debaja (4-8 D) u lateralnom (bočnom) električnom polju jačine 0.5 V/nm je nekoliko puta veća od $k_B T$ na sobnoj temperaturi (25 meV) osiguravajući dominaciju efekta dipolnog "zamrzavanja" nad efektom termalnih fluktuacija. Može se zaključiti da će bočno električno polje, koje se javlja tokom pred-pulsa negativnog napona (PP), povoljno uticati i na smanjenje fluktuacija struje uzrokovanih neporavnanjem molekula usled termalnih vibracija. Dodatno,

nedavno teorijsko istraživanje ukazalo je i na mogućnost usporavanja i stabilizacije struktura DNK u nanoprocepu između dve N-dopirane ugljenične nanotube [184].

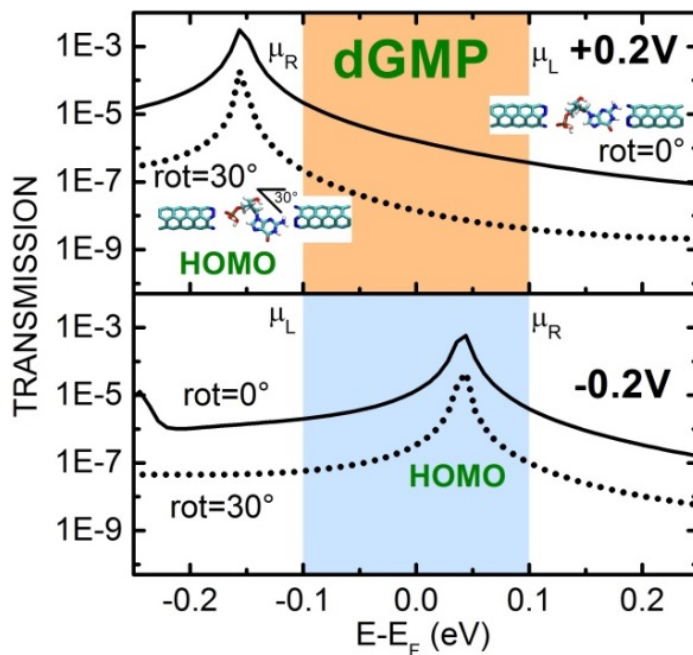


Slika 5.2 a) Šema protokola za razlikovanje nukleotida pomoću količnika RR rektifikacije struje (gornji panel): konstantan napon od -0.8 V (pred-puls, PP) prekida se kratkim kvadratnim pulsom P napona od $+0.8$ V i u toku trajanja kvadratnog pulsa “PP” izmerimo RR . Ova veličina, RR , definisana je kao apsolutna vrednost odnosa struja na negativnom i pozitivnom naponu $|I(-V)/I(V)|$. Na donjem panelu je prikazan RR za različite nukleotide (dGMP – dijamanti, dAMP – krugovi, dCMP – kvadrati i dTMP – trouglovi) kao funkcija apsolutne vrednosti primenjenog napona. b) Prikaz sistema za dve orijentacije molekula u odnosu na elektrode, za 0° i 30° (gornji panel) i transmisija dGMP nukleotida kao funkcija energije na naponu od $+0.2$ V za obe orijentacije (donji panel). c) Gustina stanja (DOS) projektovana na dAMP nukleotid u slučaju jednog molekula (puna crna linija) i za niz od tri nukleotida dGMP-dAMP-dCMP (isprekidana crvena linija). d) K^+ jon i tri dAMP nukleotida u sekvenci koja je smeštena između dve N-terminisane CNT, okruženi sa 30 molekula vode (gornji panel). Donji panel prikazuje

evoluciju potencijalne energije K^+ jona tokom difuzije jona od početnog (1) do konačnog stanja (2). Slika d) preuzeta je iz Reference [1].

5.2 Uticaj rotacije

Iz simulacija molekularne dinamike (MD) [1], izvedenih kako bi se dodatno ispitao uticaj fluktuacija položaja nukleotida u pori na transportne osobine, može se zaključiti da, iako su fluktuacije brze sa periodom od nekoliko pikosekundi, odstupanja u odnosu na orijentaciju nukleotida koja je korišćena u transportnim proračunima (Slike 4.10-4.14 i 5.2) su u opsegu od ± 10 stepeni. Da bi se ustanovio uticaj rotacije na RR izvedene su kalkulacije za dGMP zarotiran za ugao od 30° u odnosu na y osu (tj. nagnut za 30° u odnosu na ravan u kojoj leži baza nukleotida), na naponima od ± 0.2 V. Dobijeni rezultati (Slika 5.2b, Slika 5.3) pokazuju da se u slučaju ove orijentacije molekula transmisija, a samim tim i struja, smanjuju za dva reda veličine, $I_{\text{rot}0}/I_{\text{rot}30} = 100$. Za razliku od transmisije (struje), promena rektifikacije je značajno manja: $RR_{\text{rot}30} = 6RR_{\text{rot}0}$.



Slika 5.3 Elektronska transmisija dGMP zarotiranog za 30° oko y ose (osa normalna na ravan koja sadrži bazu nukleotida). Gornji panel: transmisija na logaritamskoj skali za dGMP (0° , puna crna linija) i za dGMP zarotiran za 30° (isprekidana crna linija) na +0.2 V. Donji panel: transmisija na logaritamskoj skali za dGMP (0° , puna crna linija) i za dGMP zarotiran za 30° (isprekidana crna linija) na -0.2V.

Rektifikaciju uzrokuju dva mehanizma. Prvi je to što transport kroz molekulski HOMO nivo dominira ukupnim transportom. Druge je to što je HOMO pinovan za elektrohemijski potencijal elektrode putem naelektrisanja nukleotida. Vidi se da oba uslova ostaju ispunjena i slučaju rotirane konfiguracije budući da se položaj HOMO nivoa u odnosu na E_F nije promenio. Ovo je razlog zbog koga je rektifikacija robusnija na promenu orijentacija molekula u odnosu na elektrode nego što je to slučaj sa transversalnom strujom [26,34].

5.3 Uticaj faktora okoline

Kako bi bolje bili aproksimirani eksperimentalni uslovi, razmatran je uticaj faktora okoline (susedni nukleotidi, prisustvo molekula vode i jona) na elektronski transport. Prvo je izračunata elektronska struktura sistema od tri nukleotida u nizu između N-terminisanih (3,3) CNT. Gustine stanja (DOS) projektovane na jedan izolovan (nije u lancu DNK, ali je između elektroda) dAMP nukleotid i na jedan dAMP nukleotid između druga dva dAMP nukleotida su upoređeni na Slici 5.2c. Elektronska struktura izolovanog nukleotida u okolini Fermijeve energije je samo malo promenjena prisustvom susednih nukleotida. Efekat jonskog okruženja koji postoji u eksperimentu je modeliran dodavanjem 30 molekula vode u simulacije, zajedno sa K^+ ili Cl^- jonima [1]. Za dovoljno male procepe, kod kojih je rastojanje između jDNK i elektroda oko 2 Å, fizički nema dovoljno prostora za istovremeno prisustvo jDNK i kompleksa jona u procepu [1]. Prema tome, u razmatranom sistemu u kome su nanoelektrode relativno dobro izolovane i razdvojene (~ 1.5 nm) transportne osobine u prisustvu elektrolita se neće kvalitativno razlikovati od transportnih osobina u idealnom slučaju, tj. bez uticaja okoline [1].

5.4 Mogućnost eksperimentalne realizacije

Da bi se postigla eksperimentalna realizacija predloženog metoda, period pred-pulsa PP bi trebao da bude kraći od vremena translokacije (zadržavanja) nukleotida u procepu. Uopšteno govoreći izazov za sekvenciranje DNK pomoću čvrstih nanopora je velika brzina translokacije koja nameće stroge uslove na elektroniku pojačavača. Međutim, eksperimentalno je pokazano da se translokacija može usporiti na ~ 5.5 μ s po nukleotidu, omogućavajući merenja sa propusnim opsegom od 200 kHz koji poseduju savremeni pojačavači [185]. Takođe, dodatni uticaj termalnog šuma će dovesti do

kretanja „unazad“ i nejednosmerenog (engl. non-unidirectional) kretanja DNK [186]. Jedan od mogućih načina povećanja vremena boravka nukleotida u pori, kao i onemogućavanje kretanja unazad, bila bi primena hibridnih nanopora (biološke nanopore ugrađene u čvrste nanopore) u koje su integrisani molekuli koji onemogućavaju kretanje unazad (engl. ratchet molecule) [65].

Moše se zamisliti da bi okretanje napona (pravca električnog polja) moglo da dovede do rotacije nukleotida zbog nenultog dipolnog momenta, čime bi rektifikacija bila onemogućena. Ovo bi bio slučaj ukoliko bi vreme rotacije nukleotida t bilo kraće od perioda P . Vreme rotacije nukleotida će zavisiti od njegovog dipolnog momenta, jačine električnog polja, temperature, podužne čvrstoće jDNK i njene dužine i interakcije sa elektrodama i okruženjem [187]. Izveden je analitički izraz (Dodatak D3) za vreme t za koje će se nukleotid zarotirati nakon primene pulsa P , odnosno vreme koje je potrebno da se dipol nukleotida okrene u smeru električnog polja. Pri izvođenju izraza nukleotid je posmatran kao deo ssDNA lanca mase m i radijusa žiracije R_g koji je izračunat u skladu sa modelom lanca oblika crva [187]. Izraz za vreme je:

$$t = \sqrt{\frac{mR_g^2}{pE}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{1+L(\frac{pE}{k_B T})}{2} \sin^2 \varphi}} N a \sqrt{\frac{M(\frac{1}{3} \frac{l_p}{a} - \frac{1}{N} \frac{l_p^2}{a^2} + \frac{1}{N^2} \frac{l_p^3}{a^3} - \frac{1}{N^3} \frac{l_p^4}{a^4} (1 - e^{-aN/l_p}))}{N_A p E}} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - \frac{1+L(\frac{pE}{k_B T})}{2} \sin^2 \varphi}}, (5.1)$$

gde je N broj monomera u lancu, a je efektivna dužina monomera, M je molarna masa monomera, l_p je dužina lanca koja se ne menja, p je dipolni moment nukleotida, E je snaga električnog polja, $L(x)$ je Lanževenova funkcija, k_B je Bolcmanova konstanta, N_A je Avogadrov broj i T je temperatura. Detalji izvođenja izraza (5.1) su dati u Dodatku D3. Vreme t će dominantno i linearno zavisiti od broja baza u lancu DNK. Na primer, ocenjeno vreme t za jedan nukleotid dipolnog momenta 6 D koji pripada λ-jDNK koji se sastoji od 48 hiljada baza u električnom polju od 1/15 V/Å je 500 ns. Jasno je da će za duže lance vreme t biti duže i približiće se brzini uzorkovanja raspoloživih pojačavača. Treba imati na umu da su, budući da izraz ne uračunava interakciju nukleotida sa zidovima nanopore i elektrodama, dobijene vrednosti za vreme t podcenjene. Eksperimentalno merenje rektifikacije je moguće kada je vreme rotacije nukleotida t veće od perioda P .

Eksperimentalni uređaji poput nanopora sa poprečno ugrađenim CNT elektrodama pogodni za primenu ovde predloženog protokola već demonstrirani [38]. Takođe, eksperimentalno bi bila moguća fukcionalizacija azotom krajeva CNT putem reakcije u amonijačnoj (NH_3) plazmi na sobnoj temperaturi [188]. Pored toga, otkriveni efekti polja u N-terminisanim grafenskim nanoporama (NtNP) i nanoprocepima u grafenskim nanotrakama (Poglavlje 3) [2], ukazuju na to da bi oni takođe mogli biti primenjeni za sekvenciranje DNK. Grafenski nanoprocepi [23] i nanopore [24] su već eksperimentalno realizovani. Ipak, za sekvenciranje na bazi čvrstih nanopora ostaje veliki izazov u smanjenju brzine translokacije DNK kao i smanjivanje termalnih fluktuacija [14].

Zaključak

U ovoj doktorskoj disertaciji razmatran je elektronski transport, odnosno proticanje električne struje kroz dve nano-elektrode sačinjene od ugljeničnih nanotuba između kojih se nalazi nukleotid jednolančane DNK. Nađena su dva nova efekta koji su publikovani u međunarodnim časopisima [1,3,2]:

1. odgovarajućom terminacijom krajeva elektroda (ili nanopore) moguće je stvoriti jako elektrostatičko polje između elektroda, čime se značajno može uticati na transportne osobine sistema, slično radu FET tranzistora,

2. nađen je efekat rektifikacije kroz nukleotide DNK izazvan preraspodelom naelektrisanja unutar molekula DNK. Takođe, za razliku od jačine struje, rektifikacija je manje osetljiva na položaj molekula između elektroda.

Prilikom terminacije elektroda može se javiti električni dipol na kontaktu između atoma iz terminacije i krajnjeg nivoa sa C atomima iz elektrode čija će vrednost i čiji će smer zavisiti od terminacije. U tom slušaju, električni dipol dovodi do pojave jakog električnog polja (~ 1 eV/nm) unutar procepa. Polje pomera molekularne nivoe ka Fermi nivou, što pomaže visokoj transmisiji. Na primer, za sve vrednosti napona transmisioni pik HOMO nivoa kod dGMP nukleotida prati elektrohemijski potencijal elektrode se nižim naponom što nazivamo “pinovanjem”. Za ostale nukleotide će se pojaviti i jako i slabo “pinovanje” na različitim naponima. Kod dGMP HOMO će biti pinovan za elektrodu sa nižim naponom za sve vrednosti napona zbog blizine HOMO i EF (0.06 eV) pa molekularni nivoi neće imati uticaja na transport. Za preostala tri nukleotida ovaj efekat ćemo imati i u obliku jakog ili u obliku slabog pinovanja za različite opsege napona jer su udaljenosti HOMO i Fermi nivoa veće.

Ako se pri povećanju napona akumulira pozitivno naelektrisanje (pozitivan izvod viška naelektrisanja δQ), dolazi do spuštanja HOMO nivoa. Ovakvo ponašanje je prisutno kod dGMP i dAMP i jako pinovanje za elektrohemijski potencijal desne

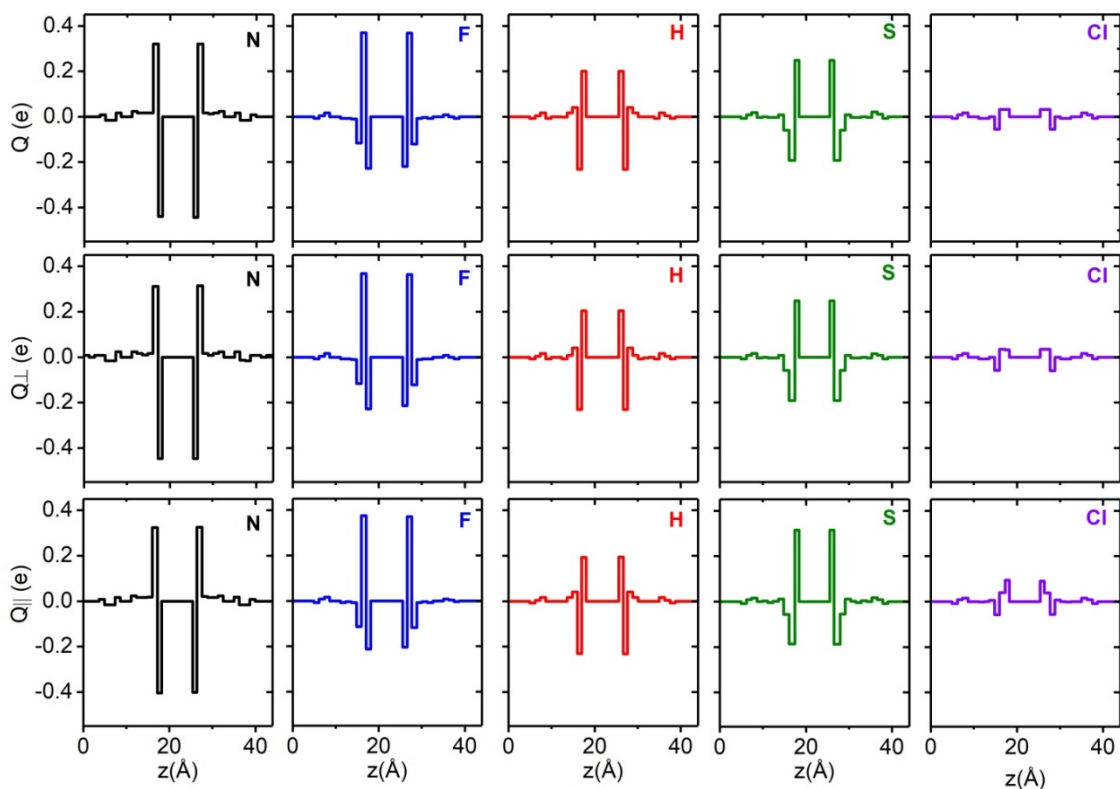
elektrode. U suprotnom, akumuliranje negativnog naelektrisanja, tj. negativan izvod viška naelektrisanja δQ kod dCMP i dTMP podiže energiju HOMO nivoa i javlja se jako pinovanje za elektrohemijski potencijal leve elektrode. Naime, HOMO orbitala za dGMP nukleotid će se protezati preko nukleotida i na desnu elektrodu. Slično će biti i za dAMP. Imaćemo takođe protezanje i na desnu elektrodu iako će biti manje izraženo nego kod dGMP. Kod dTMP nukleotida HOMO orbitala će se protezati preko nukleotida i na levu elektrodu dok dCMP nukleotid neće imati udeo sa elektrode ali će prostorno biti bliži levoj elektrodi. Nukleotidi dGMP i dAMP će se pinovati za desnu elektrodu, dok će se dCMP i dTMP pinovati za levu elektrodu. U slučaju dGMP HOMO nivo je striktno pinovan i za pozitivne i za negativne vrednosti napona. Ovo je takođe prisutno kod dAMP za napone veće od +0.8V kao i kod dCMP za napone manje od -0.9V. Jako pinovanje HOMO nivoa za dTMP su počinje tek za napone manje od -1.6 V i samo na naponima manjim od ove vrednosti ćemo uočiti efekat jakog pinovanja.

Glavni doprinos disertacije je taj da nudi novu platformu za detekciju pojedinačnih molekula u gasnoj fazi baziranoj na merenju rektifikacionog koeficijenta, odnosno količniku jačina struja merenim na suprotnim naponima. Teorijski je pokazano da se putem merenja ovog koeficijenta mogu identifikovati nukleinske kiseline, odnosno izvršiti ultrabrzo sekvenciranje jednolančane DNK neograničene dužine, pa i celog horomozoma.

Dodatak

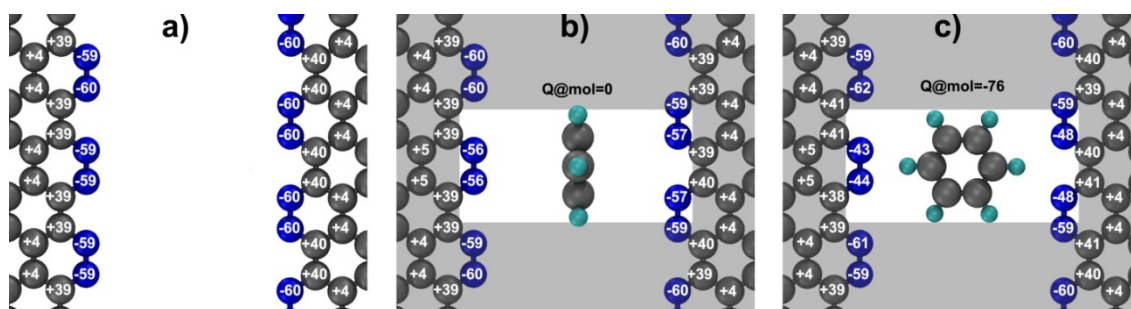
D1. Efekat lokalnog polja

Na Slici D1.1 prikazana je suma Q viška atomskog naelektrisanja u svakom redu atoma (osam atoma duž y ose) XtNG (Slika 3.1). Poređenjem gornjih panela Slike D1.1 sa srednjim i donjim panelima ukazuje na to da prisustvo molekula u nanoprocepu ne menja značajno Q , pod uslovom da nema značajne interakcije (kovalentne veze) između molekula i elektroda kao u ovom slučaju.



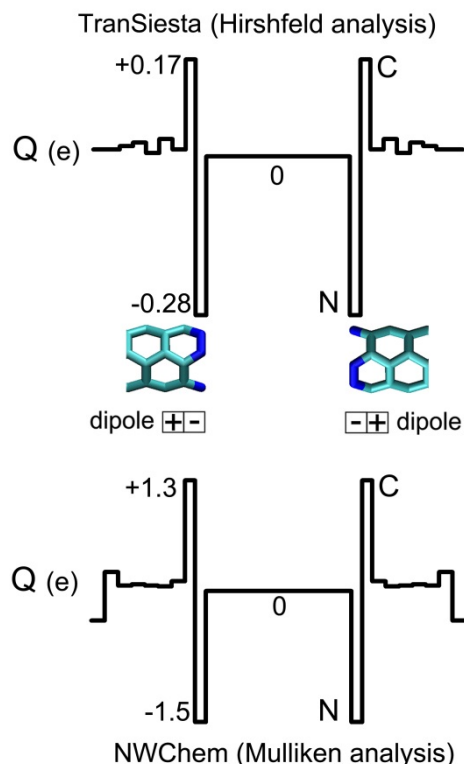
Slika D1.1 Suma Q viška atomskog naelektrisanja u svakom redu atoma (osam atoma duž y ose) XtNG (Slika 3.1), dobijenih iz Hiršfeldove populacione analize za X -terminisane nanoprocepe između grafenskih elektroda terminisanih jednoatomskim vrstama $X = \text{N, F, H, S, Cl}$. Na apscisi su date srednje koordinate pojedinačnih redova atoma. Na gornjim panelima predstavljen je Q za prazne nanoprocepe, dok je na srednjim i donjim panelima prikazan Q za nanoprocepe koji sadrže molekul benzena u normalnoj ($\perp$) i paralelnoj ($\parallel$) orijentaciji, respektivno.

Raspodela viška Hiršfeldovog naelektrisanja u slučaju praznog procepa u grafenu terminisanog azotom data je na Slici D1.2a. Kada se molekul benzena nađe u prostor između grafenskih elektroda dolazi do perturbacije raspodela naelektrisanja na najbližim atomima terminacije (Slike D1.2b,c). U slučaju normalne orijentacije naelektrisanje na benzenu jednako je nuli, dok su najbliži atomi terminacije samo neznatno perturbovani (Slika D1.2b). U slučaju paralelne orijentacije situacija je drastično različita: najveći deo preraspodele naelektrisanja je između molekula benzena i najbližih atoma terminacije (Slika D1.2c).



Slika D1.2 Višak Hiršfeldovog naelektrisanja po atomu (dat u jedinicama $10^{-3} e$) za procepe u grafenu terminisane azotom: a) prazan procep i procepi sa molekulom benzena u b) normalnoj i c) paralelnoj orijentaciji.

Na Slici D1.3 data je distribucija viška naelektrisanja Q u različitim slojevima atoma dve (3,3) ugljenične nanotube terminisane azotom na međusobnom rastojanju 15 Å. Rezultati su dobijeni iz Hiršfeldove populacione analize koristeći TranSIESTA programski paket i Milikenove (nem. Mulliken) populacione analize iz NWChem programskog paketa [171]. Ove dve različite analize se kvalitativno dobro slažu (Slika D1.3) i obe predviđaju formiranje dipola na krajevima CNT terminisanim azotom. Milikenova populaciona analiza je izvedena koristeći 6-31G* bazisni skup [189] i hibridni izmemsko-korelacioni funkcional B3LYP. Višak naelektrisanja Q koji je izračunat u TranSIESTA programu za sloj N atoma terminacije iznosi -0.28e, dok je naelektrisanje susednog sloja C atoma +0.17e. Višak naelektrisanja Q koji je izračunat u NWChem programu za sloj N atoma iznosi -1.5e, dok je naelektrisanje susednog sloja C atoma +1.3e.



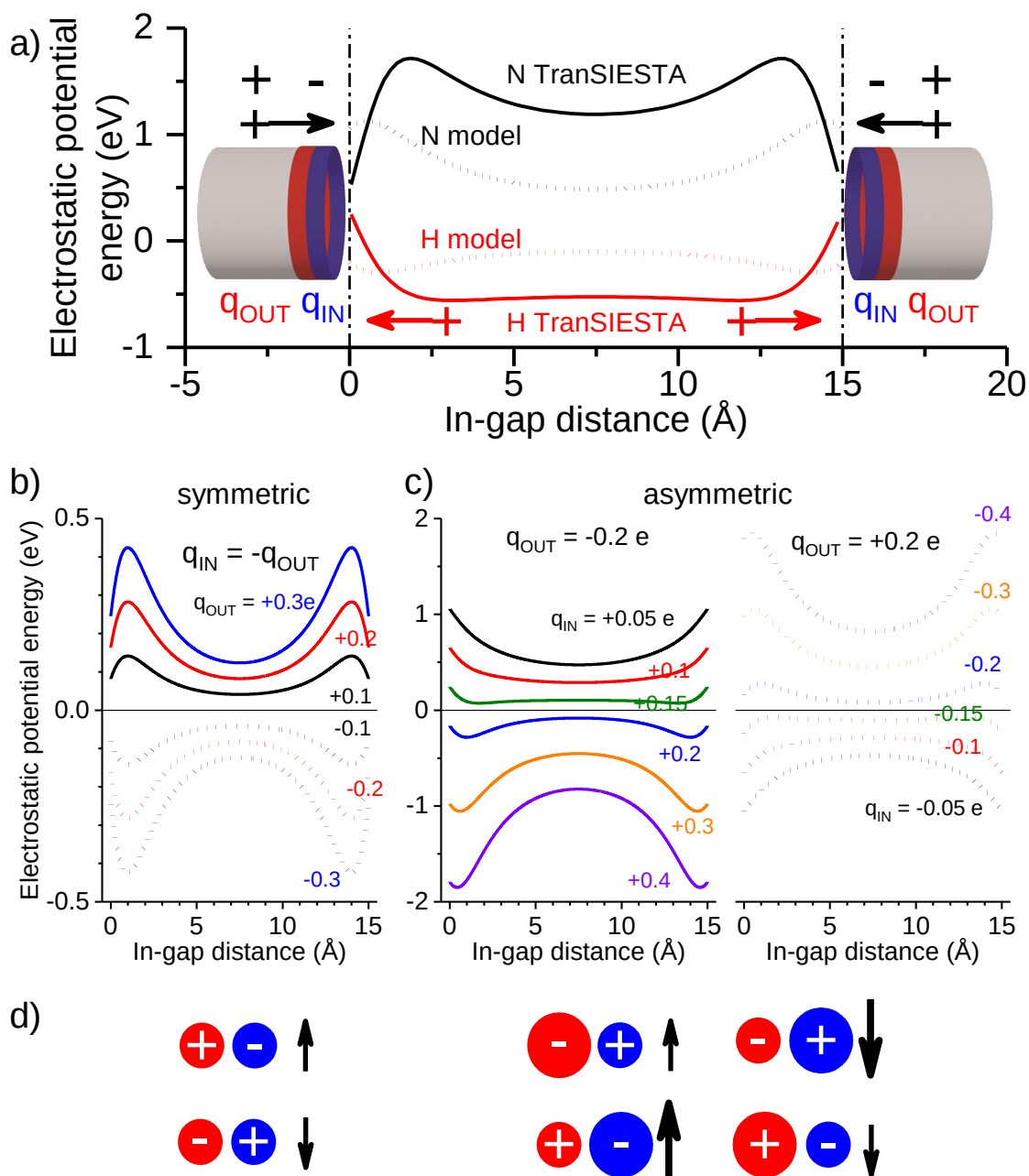
Slika D1.3 Višak naelektrisanja Q različitih slojeva atoma dve (3,3) ugljenične nanotube terminisane azotom izračunatih pomoću TranSIESTA (gornji panel) i NWChem (donji panel) kodova korišćenjem Hiršfeldove i Milikenove populacione analize, respektivno. Terminisanje azotom indukuje dipole na krajevima elektroda.

Analogno analitičkom modelu homogenih linijskih naelektrisanja raspoređenih duž četiri linije (Slike 3.6 i 3.7), kojim je opisivan efekat polja u nanoprocima u grafenu, u slučaju procepa između nanotuba je takođe razvijen jednostavan model korišćen je za računanje elektrostatičke (Hartrijeve) potencijalne energije duž ose cilindrične simetrije: slojevi N i susednih C atoma su predstavljeni naelektrisanim prstenovima, čiji su prečnici i rastojanje između njih definisani zdatom CNT geometrijom (Slika D1.4a). Prstenovi poseduju homogeno linijsko naelektrisanje jednako onom dobijenom iz Hiršfeldove populacione analize korišćenjem TranSIESTA paketa za slučajeve N i H terminisacije CNT. Dva suprotna dipola na krajevima CNT kreiraju elektrostatičku potencijalnu energiju sedlastog oblika (isprekidane crne i crvene linije na slici D1.4a), koja u prostoru varira i do 1 eV, ukazujući da će molekul stavljen u nanoprocep osećati snažan efekat polja. Hartrijev potencijal unutar procepa, dobijen koristeći TranSIESTA program, za N i H terminaciju (crne i crvene pune linije na Slici

D1.4a, respektivno) se veoma dobro slaže sa onim dobijenim pomoću analitičkog modela, ukazujući na to da elektrostatika potencijalna energija potiče od dipola. U odsustvu dipola na krajevima CNT, elektrostatika polje unutar procepa bilo bi jednako nuli. Prema tome, Hartrijev potencijal dobijen pomoću TranSIESTA koda je dovoljan za procenu elektrostatikog polja unutar procepa između funkcionalizovanih CNT elektroda (ili bilo kojih drugih koje imaju dipole na svojim krajevima), pošto se potencijal računa u odnosu na nultu vrednost, što odgovara odsustvu dipola na terminacijama.²

Analitički model pokazuje da je za “simetrični” dipol ($q_{IN} = -q_{OUT}$) efekat polja jači što je veći dipolni moment (Slika D1.4b), u saglasnosti sa modelom za nanoprocepe u grafenu. U tom slučaju, kada je spoljašnji, crveni prsten pozitivno naelektrisan (pune linije na Slici D1.4a), elektrostatika energija je pozitivna, ukazujući da će se energija nivoa molekula smeštenog u nanoprocep povećati (levi panel Slike D1.4d). Suprotno će važiti kada je naelektrisanje spoljašnjeg, crvenog prstena negativno (isprekidane linije na Slici D1.4b). Slučaj “asimetričnog” dipola ($q_{IN} \neq -q_{OUT}$), koji realističnije opisuje CNT terminisane azotom, ima kompleksnije ponašanje. Da li će elektrostatika energija biti pozitivna ili negativna najviše zavisi od apsolutnih vrednosti q_{IN} i q_{OUT} : bez obzira na orijentaciju dipola na krajevima elektroda, elektrostatika energija u procepu raste kad god negativno naelektrisanje dominira nad pozitivnim ili obrnuto (Slike D1.4c,d). Što je veća razlika između apsolutnih vrednosti q_{IN} i q_{OUT} , odnosno što je veća asimetrija, to je veći pomak elektrostatikog potencijala (Slika D1.4d). Veličina procepa, udaljenost između prstenova koji formiraju dipole kao i prečnik prstenova takođe mogu uticati na energiju, ali mnogo manje.

² Računanje u odnosu na Hartrijev potencijal u procepu između čistih, nefunkcionalizovanih ugljeničnih nanotuba (koji se principijelno može izračunati pomoću TranSIESTA koda) bio bi pogrešno jer krajevi CNT u realnim fizičkim sistemima imaju nezasićene (engl. dangling) veze.

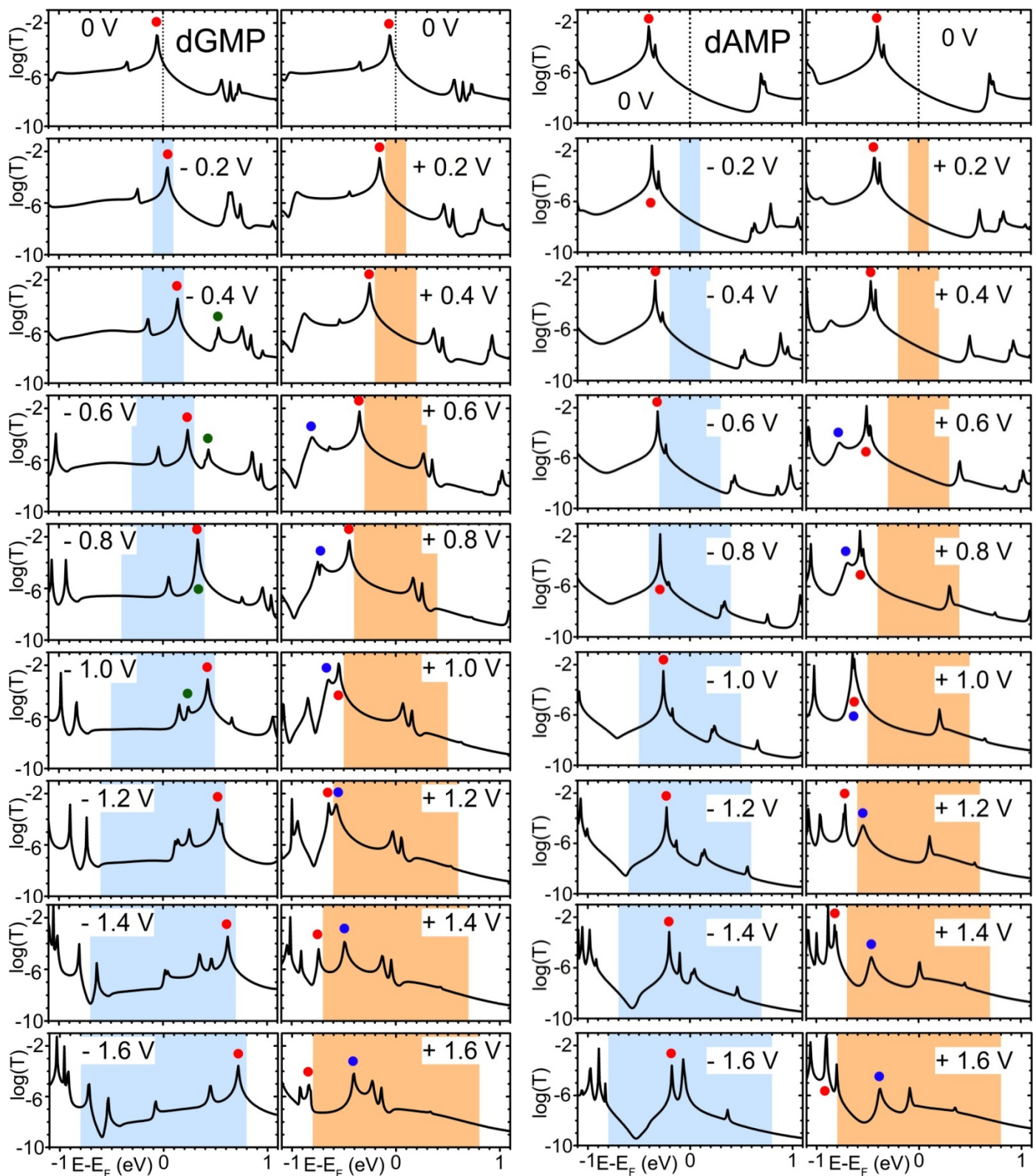


Slika D1.4 a) Analitički dobijena elektrostatička potencijalna energija suprotno orijentisanih dipola od koji se svaki sastoji od dva prstena (plavi i crveni). U modelu koji odgovara N (H) terminaciji plavi prsten nosi homogeno linijsko naelektrisanje $q_{IN} = -0.28e$ ($+0.18e$), dok je na crvenom $q_{OUT} = +0.17e$ ($-0.17e$). Prečnik prstenova je 4 Å , a rastojanje između njih 1.124 Å i 0.92 Å za N i H terminaciju nanotuba, respektivno. Strelice označavaju smer dipola u modelima koji odgovaraju N (crne strelice) i H (crvene strelice) terminaciji CNT. Radi poređenja sa analitičkim modelom data je i Hartrijeva potencijalna energija na nultom naponu, dobijena iz TranSIESTA programa

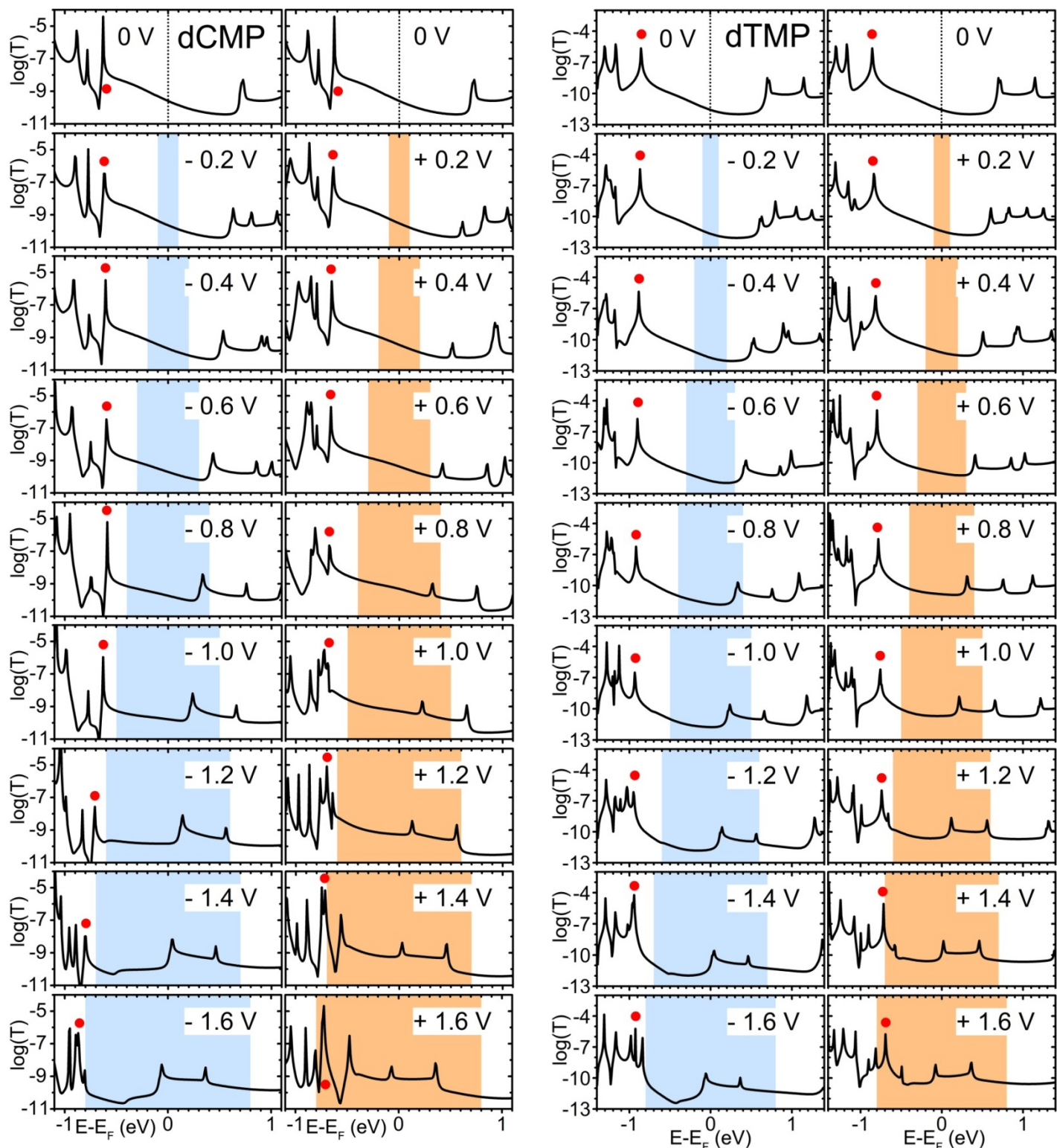
za N (puna crna linija) i H (puna crvena linija) terminaciju u nanoprocepu između CNT elektroda. b) Elektrostatička potencijalna energija dobijena primenom modela simetričnog dipola, tj. $q_{IN} = -q_{OUT}$, u kojem q_{OUT} uzima vrednosti od -0.3 e do +0.3 e. c) Elektrostatička potencijalna energija dobijena primenom modela asimetričnog dipola, tj. $q_{IN} \neq -q_{OUT}$. Na levom panelu naelektrisanje q_{OUT} je negativno (-0.2 e), a q_{IN} se menja od +0.005 e do +0.4 e, dok je na desnom panelu naelektrisanje q_{OUT} pozitivno (+0.2 e), a q_{IN} se menja od -0.05 e do -0.4 e. Na Slikama b) i c) prečnik prstenova je 4 Å, a njihovo međusobno rastojanje 1 Å. d) U simetričnom slučaju ($q_{IN} = -q_{OUT}$, levi panel), pozitivna vrednost q_{OUT} (crveni krugovi) povećava potencijalnu energiju u procepu (strelice nagore), dok pozitivna vrednost q_{IN} smanjuje energiju (strelice nadole). U asimetričnom slučaju (desni panel), znak većeg naelektrisanja određuje da li će se potencijalna energija povećati (-) ili smanjiti (+). Efekat je izraženiji (veće strelice) za veće q_{IN} (plavi krugovi).

D2. Efekat pinovanja

Elektronska transmisija kroz DNK nukleotide za različite vrednosti napona data je na slikama D2.1 i D2.2 sa fokusom na transmisijni pik koji daje značajan doprinos struji tj. energetski nivo centralnog regiona označen tačkom koji određuje oblik I - V krive. Najveći doprinos struji dolazi od HOMO nivoa nukleotida (crvene tačke) dok u slučaju dGMP i dAMP neki nivoi iz proširenog molekula lokalizovani na levoj elektrodi (zeleni i plavi tačka) takođe učestvuju u transportu. Stanja iz leve elektrode čija se energija povećava sa porastom napona, za napon veći 1.2 V za oba nukleotida će ući u integracioni prozor brže od HOMO nivoa. Ovakvo ponašanje ne vidimo za dCMP i dTMP u ovom opsegu napona zbog mnogo veće udaljenosti HOMO nivoa od E_F . Rastojanja HOMO nivoa sistema sa dGMP, dAMP, dCMP i dTMP na nultom naponu u odnosu na E_F su 0.05 eV, 0.44 eV, 0.62 eV i 0.85 eV, respektivno. Zavisno od rastojanja HOMO nivoa molekula od E_F ovo stanje će evoluirati različito. Imaće tendenciju jakog ili slabog pinovanja HOMO nivoa. Kada transmisijni pik čiji je intenzitet značajan uđe u integracioni opseg (osmeñeni plavi i narandžasti delovi na Slikama D2.1 i D2.2) javiće se skok u struji. U slučaju dGMP HOMO nivo u potpunosti prati elektrohemijski potencijal desne elektrode – HOMO je jako pinovan i za pozitivne i za negativne vrednosti napona. Ovo je takođe prisutno za dAMP (dCMP) za napone između +0.8 i +1.6 V (-0.9 i -1.6 V). Jako pinovanje HOMO nivoa dTMP počinje tek za vrednost napona od -1.6 V i samo na naponima manjim od ove vrednosti (tj. većim po apsolutnoj vrednosti) ćemo uočiti ovaj efekat. Za druge vrednosti napona imaćemo samo slabo pinovanje HOMO nivoa tako da će se npr. na pozitivnim naponima za dCMP pomeranje položaja sa naponom biti neznatno.

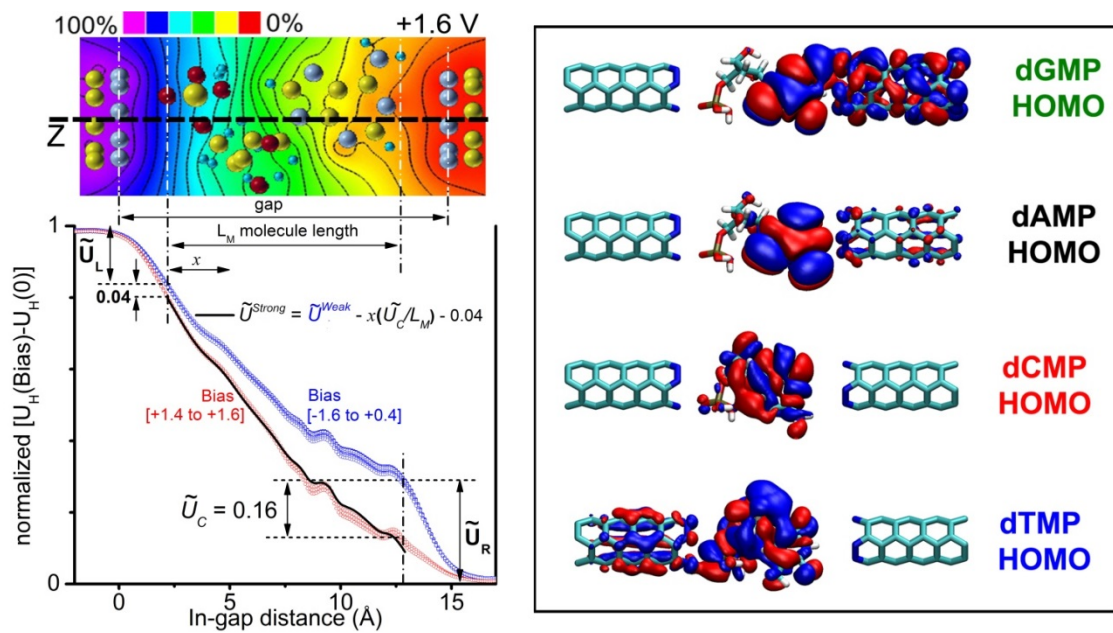


Slika D2.1 Elektronska transmisija dGMP i dAMP između dve N-terminisane (3,3) CNT u zavisnosti od $E-E_F$ za različite vrednosti napona. Osenčeni paneli predstavljaju integracioni prozor, plavi (narandžasti) za negativni (pozitivni) napon. Crvena tačka označava položaj HOMO transmissionog pika nukleotida, dok plave i zelene tačke označavaju transmisione pikove koji odgovaraju energetskim nivoima centralne oblasti lokalizovanim na levoj elektrodi.



Slika D2.2 Elektronska transmisija dCMP i dTMP između dve N-terminisane (3,3) CNT u zavisnosti od $E - E_F$ za različite vrednosti napona. Levi (desni) osenčeni paneli predstavljaju integracioni opseg, plavi (narandžasti) za negativni (pozitivni) napon. Crvena tačka označava položaj HOMO transmisionog pika nukleotida.

Prostorna raspodela talasne funkcije HOMO nivoa nukleotida na nultom naponu je data na Slici D2.3. Lokalizacija HOMO nivoa je uglavnom na nukleobazi, izuzev u slučaju dTMP. Prostorna blizina dovodi do širenja HOMO nivoa molekula na elektrodu (desnu elektrodu za dGMP i dAMP, levu elektrodu za dTMP). Prikazane raspodele se ne menjaju značajno sa naponom, na osnovu njih možemo da zaključimo da li će se HOMO snažno pinovati za elektrohemijski potencijal leve ili desne elektrode. Slika D2.3 nam ne pokazuje da li će se HOMO nivo za dCMP pinovati sa elektrohemijskim potencijalom leve elektrode. Međutim, iako ne postoji energetsko širenje HOMO nivoa ka levoj elektrodi, HOMO je prostorno bliži levoj nego desnoj elektrodi.



Slika D2.3 Elektrostatički potencijal i HOMO talasne funkcije molekula. Levi panel pokazuje normalizovan elektrostatički potencijal $U(bias) - U(0)$ izražen duž z-pravca (crna isprekidana linija u gornjem panelu). Plavi krugovi su za opseg napona $[-1.6, 0.4]$ a crveni krugovi za opseg napona $[+1.4, +1.6]$. Jasnoće radi plave krive na negativnim naponima su $-(U(bias) - U(0))$. $\tilde{U}_L$ i $\tilde{U}_R$ su normalizovani padovi potencijala na levom i desnom kontaktu. L_M je dužina molekula. Razlika $\tilde{U}_C$ između srednje vrednosti plavih i crvenih krivih je jednaka 0.16. Puna crna linija $\tilde{U}^{Strong} = \tilde{U}^{Weak} - x(\tilde{U}_C/L_M) - 0.04$ je linearna transformacija srednje vrednosti $\tilde{U}^{Weak}$ plavih krivih. Desni panel pokazuje prostornu raspodelu talasne funkcije HOMO nivoa na nultom naponu za dGMP, dAMP, dCMP i dTMP.

D3. Procena vremena reakcije nukleotida nakon uključivanja napona

Ovde je izveden analitički izraz za procenu vremena odgovora nukleotida nakon uključivanja napona, tj. vreme koje je potrebno da se dipol nukleotida okrene u smeru električnog polja. Nukleotid smo posmatrali kao deo ssDNA lanca mase m i radijusa žiracije R_g koji je izračunat u skladu sa modelom lanca oblika crva [187].

Razmatrani nukleotid konstantanog dipolnog momenta $\vec{p}$ je smešten u homogeno električno polje $\vec{E}$ između dve elektrode koje su na zadanom naponu. Pretpostavljajući da su razlog neusklađenosti između $\vec{p}$ i $\vec{E}$ samo termalne fluktuacije, koje su određene Bolcmanovom (Boltzmann) raspodelom. Verovatnoća da je ugao između $\vec{p}$ i $\vec{E}$ jednak θ je:

$$\Pr(\theta) = \frac{e^{pE \cos \theta / k_B T}}{Z},$$

k_B je Bolcmanova konstanta, T je temperatura i Z je particiona funkcija:

$$Z = \int_0^\pi \Pr(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Srednja vrednost z komponente dipolnog momenta nukleotida $\langle p_z \rangle$ je:

$$\langle p_z \rangle = \frac{\int_0^\pi p \cos \theta \Pr(\theta) \sin \theta d\theta}{Z} = pL\left(\frac{pE}{k_B T}\right),$$

gde je L Langevinova funkcija

$$L(x) = \coth(x) - 1/x.$$

Iz relacije $\langle p_z \rangle = p \cos \theta_0$, dobijen je izraz za usrednjenu vrednost ugla θ_0 između $\vec{p}$ i $\vec{E}$:

$$\theta_0 = \arccos\left(L\left(\frac{pE}{k_B T}\right)\right).$$

Kada je polaritet električnog polja obrnut, početni ugao između $\vec{E}$ i $\vec{p}$ je $\pi - \theta_0$. Zbog neusklađenosti između $\vec{E}$ i $\vec{p}$ pojaviće se ne-nulti obrtni moment koji deluje na dipol. Jednačina kretanja za dipol nukleotida koji je deo lanca oblika crva sa velikim momentom inercije I može biti aproksimiran jednačinom:

$$I \frac{d^2 \theta}{dt^2} + pE \sin \theta = 0.$$

Ova jednačina ne uzima u obzir prigušenje i podcenjuje vreme koje je potrebno da se vektor dipola usmeri isto kao vektor polja nakon promene polariteta. Na kraju vreme odziva t koje je neophodno da se dipol zarotira za ugao $\pi - \theta_0$ je:

$$t = \sqrt{\frac{I}{pE}} K(k),$$

gde je

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} (1 - k^2 \sin^2 \varphi)^{-1/2} d\varphi$$

eliptični integral prvog reda (vrste) a k je konstantni parametar koji zavisi od početnog ugla $\pi - \theta_0$, koji je dat jednačinom:

$$k^2 = \sin^2((\pi - \theta_0)/2) = (1 + L \left(\frac{pE}{k_b T} \right))/2.$$

Moment inercije jDNK je

$$I = mR_g^2,$$

gde je $m = NM/N_A$ ukupna masa jDNK lanca N monomera koji imaju molarnu masu M dok je N_A Avogadrov broj. Radijus žiracije R_g je izračunat saglasno sa modelom lanca oblika crva [187]:

$$R_g^2 = Na^2 \left(\frac{1}{3} \frac{l_p}{a} - \frac{1}{N} \frac{l_p^2}{a^2} + \frac{1}{N^2} \frac{2l_p^3}{a^3} - \frac{1}{N^3} \frac{2l_p^4}{a^4} (1 - e^{-aN/l_p}) \right),$$

gde je a efektivna dužina monomera i l_p je podužna čvrstoća lanca.

Bibliografija

1. Djurišić, I.; Dražić, M. S.; Tomović, A. Ž.; Spasenović, M.; Šljivančanin, Ž.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. DNA Sequencing with Single-Stranded DNA Rectification in a Nanogap Gated by N-Terminated Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Applied Nano Materials* **2020**, *3*, 3034–3043.
2. Djurišić, I.; Dražić, M. S.; Tomović, A. Ž.; Spasenović, M.; Šljivančanin, Ž.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. Field effect and local gating in nitrogen-terminated nanopores (NtNP) and nanogaps (NtNG) in graphene. *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 336–341.
3. Djurišić, I.; Dražić, M. S.; Tomović, A. Z.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. Electrostatically-driven energy shift of molecular orbitals of benzene and nicotine in carbon nanotube gaps. *J. Nanopart. Res.* **2021**, *23*, 15.
4. Shendure, J.; Balasubramanian, S.; Church, G. M.; Gilbert, W.; Rogers, J.; Schloss, J. A.; Waterston, R. H. DNA sequencing at 40: Past, present and future. *Nature* **2017**, *550*, 345–353.
5. International Human Genome Sequencing Consortium. Finishing the euchromatic sequence of the human genome. *Nature* **2004**, *431*, 931–945.
6. Sanger, F.; Nicklen, S.; Coulson, A. R. DNA sequencing with chain-terminating inhibitors. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **1977**, *74*, 5463–5467.
7. Goodwin, S.; McPherson, J. D.; McCombie, W. R. Coming of age: ten years of next-generation sequencing technologies. *Nat. Rev. Genet.* **2016**, *17*, 333–351.
8. Restrepo-Pérez, L.; Joo, C.; Dekker, C. Paving the way to single-molecule protein sequencing. *Nat. Nanotech.* **2018**, *13*, 786–796.
9. Ansorge, W. J.; Katsila, T.; Patrinos, G. P. In *Molecular Diagnostics*; Patrinos, G. P., Ansorge, W. J., Danielson, P. B., Eds.; Academic Press: London UK, 2017; Chapter 8, Vol. 8, p 141–153.
10. Jain, M.; Koren, S.; Miga, K. H.; Quick, J.; Rand, A. C.; Sasani, T. A.; Tyson, J. R.; Beggs, A. D.; Diltney, A. T.; Fiddes, I. T.; Malla, S.; Marriott, H.; Nieto, T.; O'Grady, J.; Olsen, H. E.; Pedersen, B. S.; Rhie, A.; Richardson, H.; Quinlan, A. R.; Snutch, T. P.; Tee, L.; Paten, B.; Phillippy, A. M.; Simpson, J. T.; Loman, N.J.; Loose, M. Nanopore sequencing and assembly of a human genome with ultra-long reads. *Nat. Biotech.* **2018**, *36*, 338–345.
11. Branton, D.; Deamer, D. W.; Marziali, A.; Bayley, H.; Benner, S. A.; Butler, T.; Di Ventra, M.; Garaj, S.; Hibbs, A.; Huang, X.; Jovanovich, S. B.; Krstic, P. S.; Lindsay, S.; Ling, X. S.; Mastrangelo, C. H.; Meller, A.; Oliver, J. S.; Pershin, Y. V.; Ramsey, J. M.; Riehn, R.; Soni, G. V.; Tabard-Cossa, V.; Wanunu, M. The

- potential and challenges of nanopore sequencing. *Nat. Biotechnol.* **2008**, *26*, 1146.
12. Drndić, M. Sequencing with graphene pores. *Nat. Nanotech.* **2014**, *9*, 743.
 13. Di Ventra, M.; Taniguchi, M. Decoding DNA, RNA and Peptides with Quantum Tunneling. *Nat. Nanotech.* **2016**, *11*, 117–126.
 14. Heerema, S. J.; Dekker, C. Graphene nanodevices for DNA sequencing. *Nat. Nanotech.* **2016**, *11*, 127–136.
 15. Meller, A.; Nivon, L.; Brandin, E.; Golovchenko, J.; Branton, D. Rapid nanopore discrimination between single polynucleotide molecules. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A.* **2000**, *97*, 1079–1084.
 16. Manrao, E. A.; Derrington, I. M.; Laszlo, A. H.; Langford, K. W.; Hopper, M. K.; Gillgren, N.; Pavlenok, M.; Niederweis, M.; Gundlach, J. H. Reading DNA at single-nucleotide resolution with a mutant MspA nanopore and Phi29 DNA polymerase. *Nat. Biotech.* **2012**, *30*, 349.
 17. Bayley, H. Nanopore Sequencing: From Imagination to Reality. *Clin. Chem.* **2015**, *61*, 25–31.
 18. Dekker, C. Solid-state nanopores. *Nature Nanotech* **2007**, *2*, 209.
 19. Venta, K.; Shemer, G.; Puster, M.; Rodríguez-Manzo, J. A.; Balan, A.; Rosenstein, J. K.; Shepard, K.; Drndić, M. Differentiation of short, single-stranded DNA homopolymers in solid-state nanopores. *ACS Nano* **2013**, *7*, 4629–4636.
 20. Feng, J.; Liu, K.; Bulushev, R. D.; Khlybov, S.; Dumcenco, D.; Kis, A.; Radenovic, A. Identification of single nucleotides in MoS₂ nanopores. *Nat. Nanotech.* **2015**, *10*, 1070–1076.
 21. Graf, M.; Liu, K.; Sarathy, A.; Leburton, J.-P.; Radenovic, A. Transverse Detection of DNA in a MoS₂ Nanopore. *Biophys. J.* **2018**, *114*, 180A.
 22. Fanget, A.; Traversi, F.; Khlybov, S.; Granjon, P.; Magrez, A.; Forró, L.; Radenovic, A. Nanopore integrated nanogaps for DNA detection. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 244–249.
 23. Puster, M.; Balan, A.; Rodríguez-Manzo, J. A.; Danda, G.; Ahn, J.-H.; Parkin, W.; Drndić, M. Cross-talk between ionic and nanoribbon current signals in graphene nanoribbon-nanopore sensors for single-molecule detection. *Small* **2015**, *11*, 6309–6316.
 24. Heerema, S. J.; Vicarelli, L.; Pud, S.; Schouten, R. N.; Zandbergen, H. W.; Dekker, C. Probing DNA translocations with inplane current signals in a graphene nanoribbon with a nanopore. *ACS Nano* **2018**, *12*, 2623–2633.

25. Kim, H. S.; Kim, Y.-H. Recent progress in atomistic simulation of electrical current DNA sequencing. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *69*, 186–198.
26. Zikic, R.; Krstić, P. S.; Zhang, X.-G.; Fuentes-Cabrera, M.; Wells, J.; Zhao, X. Characterization of the tunneling conductance across DNA bases. *Phys. Rev. E* **2006**, *74*, 011919.
27. Tsutsui, M.; Taniguchi, M.; Yokota, K.; Kawai, T. Identifying single nucleotides by tunnelling current. *Nat. Nanotech.* **2010**, *5*, 286–290.
28. Zwolak, M.; Di Ventra, M. Electronic signature of DNA nucleotides via transverse transport. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 421–424.
29. Meunier, V.; Krstić, P. S. Enhancement of the transverse conductance in DNA nucleotides. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 041103.
30. Chen, X.; Rungger, I.; Pemmaraju, C. D.; Schwingenschlögl, U.; Sanvito, S. First-principles study of high-conductance DNA sequencing with carbon nanotube electrodes. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 115436.
31. Kim, H. S.; Lee, S. J.; Kim, Y. H. Distinct mechanisms of DNA sensing based on N-doped carbon nanotubes with enhanced conductance and chemical selectivity. *Small* **2014**, *10*, 774–781.
32. Amorim, R. G.; Rocha, A. R.; Scheicher, R. H. Boosting DNA recognition sensitivity of graphene nanogaps through nitrogen edge functionalization. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19384–19388.
33. Prasongkit, J.; Grigoriev, A.; Pathak, B.; Ahuja, R.; Scheicher, R. H. Theoretical study of electronic transport through DNA nucleotides in a double-functionalized graphene nanogap. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15421–15428.
34. Prasongkit, J.; Grigoriev, A.; Pathak, B.; Ahuja, R.; Scheicher, R. H. Transverse conductance of DNA nucleotides in a graphene nanogap from first principles. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1941–1945.
35. Min, S. K.; Kim, W. Y.; Cho, Y.; Kim, K. S. Fast DNA sequencing with a graphene-based nanochannel device. *Nat. Nanotech.* **2011**, *6*, 162–165.
36. Biswas, S.; Sen, S.; Im, J. O.; Biswas, S.; Krstic, P.; Ashcroft, B.; Borges, C.; Zhao, Y.; Lindsay, S.; Zhang, P. Universal readers based on hydrogen bonding or π - π stacking for identification of DNA nucleotides in electron tunnel junctions. *ACS Nano* **2016**, *10*, 11304–11316.
37. Xie, P.; Xiong, Q.; Fang, Y.; Qing, Q.; Lieber, C. M. Local electrical potential detection of DNA by nanowire–nanopore sensors. *Nat. Nanotech.* **2012**, *7*, 119.
38. Jiang, Z.; Mihovilovic, M.; Chan, J.; Stein, D. Fabrication of nanopores with embedded annular electrodes and transverse carbon nanotube electrodes. *J. Phys.:*

Condens. Matter **2010**, *22*, 454114.

39. Ding, W.; Koepf, M.; Koenigsmann, C.; Batra, A.; Venkataraman, L.; Negre, C. F. A.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H.; Schmuttenmaer, C. A.; Batista, V. S. Computational design of intrinsic molecular rectifiers based on asymmetric functionalization of N-phenylbenzamide. *J. Chem. Theory. Comput.* **2015**, *11*, 5888–5896.
40. Rodriguez-Gonzalez, S.; Xie, Z.; Galangau, O.; Selvanathan, P.; Norel, L.; Van Dyck, C.; Costuas, K.; Frisbie, C. D.; Rigaut, S.; Cornil, J. HOMO level pinning in molecular junctions: joint theoretical and experimental evidence. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2394–2403.
41. Shukla, V.; Jena, N. K.; Grigoriev, A.; Ahuja, R. Prospects of Graphene–hBN Heterostructure Nanogap for DNA sequencing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 39945–39952.
42. Van Dyck, C.; Ratner, M. A. Molecular Junctions: Control of the Energy Gap Achieved by a Pinning Effect. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 3013–3024.
43. Van Dyck, C.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers: A New Design Based on Asymmetric Anchoring Moieties. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 1577–1584.
44. Saha, K. K.; Drndić, M.; Nikolić, B. K. DNA base-specific modulation of microampere transverse edge currents through a metallic graphene nanoribbon with a nanopore. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 50–55.
45. Van Dyck, C.; Geskin, V.; Kronemeijer, A. J.; de Leeuw, D. M.; Cornil, J. Impact of derivatization on electron transmission through dithienylethene-based photoswitches in molecular junctions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4392.
46. Gracheva, M. E.; Vidal, J.; Leburton, J.-P. p-n semiconductor membrane for electrically tunable ion current rectification and filtering. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1717–1722.
47. Periasamy, V.; Rizan, N.; Al-Ta'ii, H. M. J.; Tan, Y. S.; Tajuddin, H. A.; Iwamoto, M. Measuring the electronic properties of DNA-specific Schottky diodes towards detecting and identifying basidiomycetes DNA. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 29879.
48. Agapito, L. A.; Gayles, J.; Wolowiec, C.; Kioussis, K. Aviram–Ratner rectifying mechanism for DNA base-pair sequencing through graphene nanogaps. *Nanotechnology* **2012**, *23*, 135202.
49. Adak, O.; Korytár, R.; Joe, A. Y.; Evers, F.; Venkataraman, L. Impact of electrode density of states on transport through pyridine-linked single molecule junctions. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 3716–3722.
50. Capozzi, B.; Xia, J.; Adak, O.; Dell, E. J.; Liu, Z.-F.; Taylor, J. C.; Neaton, J. B.; Campos, L. M.; Venkataraman, L. Single-molecule diodes with high rectification

- ratios through environmental control. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 522–527.
51. Chen, X.; Roemer, M.; Yuan, L.; Du, W.; Thompson, D.; del Barco, E.; Nijhuis, C. A. Molecular diodes with rectification ratios exceeding 105 driven by electrostatic interactions. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 797–803.
 52. Xin, N.; Guan, J.; Zhou, C.; Chen, X.; Gu, C.; Li, Y.; Ratner, M. A.; Nitzan, A.; Stoddart, J. F.; Guo, X. Concepts in the design and engineering of single-molecule electronic devices. *Nature Reviews Physics* **2019**, *1*, 211–230.
 53. Thong, A. Z.; Shaffer, M. S. P.; Horsfield, A. P. HOMO–LUMO coupling: the fourth rule for highly effective molecular rectifiers. *Nanoscale* **2017**, *9*, 8119–8125.
 54. Chaudhuri, P.; Frota, H. O.; Mota, C.; Ghosh, A. Conductance through glycine in a graphene nanogap. *J Nanopart Res* **2018**, *20*, 158.
 55. Watson, J. D.; Crick, F. H. Molecular structure of nucleic acids; a structure for deoxyribose nucleic acid. *Nature* **1953**, *171*, 737–738.
 56. Zallen, D. T. Despite Franklin's work, Wilkins earned his Nobel. *Nature* **2003**, *425*, 15.
 57. International Human Genome Sequencing Consortium. Initial sequencing and analysis of the human genome. *Nature* **2001**, *409*, 860–921.
 58. Medlin, L. K. Mini review: Diatom species as seen through a molecular window. *Brazilian Journal of Botany* **2018**, *41*, 457–469.
 59. Rothberg, J. M.; Leamon, J. H. The development and impact of 454 sequencing. *Nature Biotechnology* **2008**, *26*, 1117–1124.
 60. Eisenstein, M. Oxford Nanopore announcement sets sequencing sector abuzz. *Nature Biotechnology* **2012**, *30*, 295–296.
 61. Xu, T.; Xie, X.; Sun, L. Fabrication of Nanopores Using Electron Beam. *The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems*, Suzhou, 2013; pp 637–640.
 62. Stoddart, D.; Heron, A. J.; Mikhailova, E.; Maglia, G.; Bayley, H. Single-nucleotide discrimination in immobilized DNA oligonucleotides with a biological nanopore. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2009**, *106*, 7702–7707.
 63. Kasianowicz, J. J.; Brandin, E.; Branton, D.; Deamer, D. W. Characterization of individual polynucleotide molecules using a membrane channel. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 13770–13773.
 64. Lau, B.; Kedem, O.; Schwabacher, J.; Kwasnieskiab, D.; Weiss, E. A. An introduction to ratchets in chemistry and biology. *Mater. Horiz.* **2017**.

65. Haque, F.; Li, J.; Wu, H.-C.; Liang, X.-J.; Guo, P. Solid-state and biological nanopore for real-time sensing of single chemical and sequencing of DNA. *NanoToday* **2013**, 8, 56-74.
66. Li, J.; Gershow, M.; Stein, D.; Brandin, E.; Golovchenko, J. A. DNA molecules and configurations in a solid-state nanopore microscope. *Nat. Mater.* **2003**, 2, 611-615.
67. Hall, A. R.; Scott, A.; Rotem, D.; Mehta, K. K.; Bayley, H.; Dekker, C. Hybrid pore formation by directed insertion of α -haemolysin into solid-state nanopores. *Nat Nanotechnol.* **2010**, 874-877.
68. Fradkin, E. *Field Theories of Condensed Matter Physics*, 2nd ed.; Cambridge University: Cambridge, 2013.
69. Fetter, A. L.; Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many Particle Systems*; McGraw-Hill: New York, 1971.
70. Negele, J. W.; Orland, H. *Quantum Many-Particle Systems*; CRC Press: Boca Raton, 1988.
71. Abrikosov, A. A.; Gorkov, L. P.; Dzyaloshinskii, I. E. *Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics*; Prentice Hall: New Jersey, 1963.
72. Zubarev, D. N.; Shepherd, P. J.; Gray, P. *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*; Consultants Bureau: New York, 1974.
73. Datta, S. *Quantum Transport: Atom to Transistor*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
74. Bogolyubov, N. N. *Problems of Dynamical Theory in Statistical Physics*; Technical report; Gostekhisdat, 1946.
75. Uhlenbeck, G.; de Boer, J. *Studies in Statistical Mechanics*; North-Holland: Amsterdam, 1962; Vol. 1.
76. Bonitz, M. *Quantum kinetic theory*, 2nd ed.; Springer, 2016.
77. Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277.
78. Reed, A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. Conductance of a Molecular Junction. *Science* **1997**, 278, 252.
79. Reed, A.; Tour, J. M. Computing with molecules. *Sci. Am.* **2000**, 282, 86.
80. Kubo, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems. *J. Phys. Soc. Japan* **1957**, 12, 570.

81. Prigogine, I. *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*; Interscience Publishers: New York, 1963.
82. Balescu, R. *Statistical Mechanics of Charged Particles*; Interscience Publishers: New York, 1963.
83. Klimontovich, Y. On the method of second quantization in phase space. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1957**, 33, 982.
84. Kadanoff, L. P.; Baym, G. *Quantum Statistical Mechanics*; W.A. Benjamin: New York, 1962.
85. Martin, P. C.; Schwinger, J. Theory of Many-Particle system. *Phys. Rev.* **1959**, 115, 1342.
86. Baym, G.; Kadanoff, L. P. Conservation laws and correlation functions. *Phys. Rev.* **1961**, 124, 287.
87. Keldysh, L. V. Diagram technique for nonequilibrium processes. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1964**, 47, 1515.
88. Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer simulation of liquids*; Oxford University Press, 1989.
89. In *Physics of Strongly Coupled Plasmas*; Kraeft, W. D., Schlangles, M., Haberland, H., Bornath, T., Eds.; World Scientific: Singapore, 1996.
90. Ortner, J. . S. F.; Ebeling, W. Quasiclassical molecular- dynamics simulations of the electron gas: Dynamic properties. *Phys. Rev. E* **1997**, 56, 4665.
91. Buttiker, M. F. Four-Terminal Phase Coherent Conductance. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 52, 1761.
92. Büttiker, M.; Imry, Y.; Landauer, R.; Pinhas, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B* **1985**, 31, 6208.
93. Landauer, R. Spatial Variation of Cuirents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction. *IBM J. Res. Develop.* **1957**, 1, 233.
94. Stone, A. D.; Szafer, A. What is measured when you measure a resistance? —The Landauer formula revisited. *IBM J. Res. Develop.* **1988**, 32, 384.
95. Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press: Cambridge, 1995.
96. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136, 8864.

97. Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
98. Kohn, W. *Density Functional Theory: Fundamentals and Applications, in Highlights of Condensed Matter Theory*; North-Holland: Amsterdam, 1985.
99. Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, 1994.
100. In *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*; Marques, M. A. L., Maitra, N. T., Nogueira, F. M. S., Gross, E. K. U., Rubio, A., Eds.; Springer: Berlin, 2012; Vol. 837.
101. Lang, N. D. Resistance of atomic wires. *Phys. Rev. B* **1995**, *5335*, 52.
102. Lang, N. D.; Avouris, P. Oscillatory Conductance of Carbon-Atom Wires. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 3515.
103. Di Ventra, M.; Pantelides, S. T.; Lang, N. D. First-Principles Calculation of Transport Properties of a Molecular Device. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 979.
104. Hershfield, S. Reformulation of steady state nonequilibrium quantum statistical mechanics. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 2134.
105. Han, J. E. Quantum simulation of many-body effects in steady-state nonequilibrium: Electron-phonon coupling in quantum dots. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 125319.
106. Han, J. E. Mapping of strongly correlated steady-state nonequilibrium system to an effective equilibrium. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125122.
107. Han, J. E. Nonequilibrium electron transport in strongly correlated molecular junctions. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 113106.
108. Anders, F. B.; Schiller, A. A. Real-Time Dynamics in Quantum-Impurity Systems: Time-Dependent Numerical Renormalization-Group Approach. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 196801.
109. Anders, F. B. Steady-State Currents through Nanodevices: A Scattering-States Numerical Renormalization-Group Approach to Open Quantum Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 066804.
110. Schmitteckert, P. Nonequilibrium electron transport using the density matrix renormalization group method. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 121302.
111. White, S. R.; Feiguin, A. E. Real-Time Evolution Using the Density Matrix Renormalization Group. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 076401.

112. da Silva, L. G. G. V. D.; Heidrich-Meisner, F.; Feiguin, A. E.; Busser, C. A.; Martins, G. B.; Anda, E. V.; Dagotto, E. Transport properties and Kondo correlations in nanostructures: Time-dependent DMRG method applied to quantum dots coupled to Wilson chains. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 195317.
113. Schwarz, F.; Weymann, I.; von Delft, J.; Weichselbaum, A. Nonequilibrium Steady-State Transport in Quantum Impurity Models: A Thermofield and Quantum Quench Approach Using Matrix Product States. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *121*, 137702.
114. Wang, H.; Thoss, M. Numerically exact quantum dynamics for indistinguishable particles: The multilayer multiconfiguration time-dependent Hartree theory in second quantization representation. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024114.
115. Zwanzig, R. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*; Oxford University Press: New York, 2001.
116. Montoya-Castillo, A.; Reichman, D. R. Approximate but accurate quantum dynamics from the Mori formalism: I. Nonequilibrium dynamics. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 184104.
117. Kelly, A.; Montoya-Castillo, A.; Wang, L.; Markland, T. E. Generalized quantum master equations in and out of equilibrium: When can one win? *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 184105.
118. Breuer, H. P.; Petruccione, F. *The Theory of Open Quantum Systems*; Oxford University Press, 2003.
119. Muralidharan, B.; Ghosh, A. W.; Datta, S. Probing electronic excitations in molecular conduction. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 155410.
120. Siddiqui, L.; Ghosh, A. W.; Datta, S. Phonon runaway in carbon nanotube quantum dots. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 085433.
121. Harbola, U.; Esposito, M.; Mukamel, S. Quantum master equation for electron transport through quantum dots and single molecules. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 235309.
122. Lu, J. T.; Hedegard, P.; Brandbyge, M. Laserlike Vibrational Instability in Rectifying Molecular Conductors. *Phys. Rev. Lett* **2011**, *107*, 046801.
123. Siminea, L.; Segal, D. Vibrational cooling, heating, and instability in molecular conducting junctions: full counting statistics analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13820.
124. Gelbwaser-Klimovsky, D.; Aspuru-Guzik, A.; Thoss, M.; Peskin, U. High-Voltage-Assisted Mechanical Stabilization of Single-Molecule Junctions. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 4727.

125. Foti, G.; Vázquez, H. Origin of Vibrational Instabilities in Molecular Wires with Separated Electronic States. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 2791, 9.
126. Cohen, G.; Rabani, E. Memory effects in nonequilibrium quantum impurity models. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 075150.
127. Tanimura, Y.; Kubo, R. Time Evolution of a Quantum System in Contact with a Nearly Gaussian-Markoffian Noise Bath. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1989**, 58, 101.
128. Tanaka, M.; Tanimura, Y. Quantum Dissipative Dynamics of Electron Transfer Reaction System: Nonperturbative Hierarchy Equations Approach. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2009**, 78, 073802.
129. Jin, J.; Zheng, X.; Yan, Y. Exact dynamics of dissipative electronic systems and quantum transport: Hierarchical equations of motion approach. *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 234703.
130. Li, Z.; Tong, N.; Zheng, X.; Hou, D.; Wei, J.; Hu, J.; Yan, Y. Hierarchical Liouville-Space Approach for Accurate and Universal Characterization of Quantum Impurity Systems. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, 109, 266403.
131. Weiss, S.; Eckel, J.; Thorwart, M.; Egger, R. Iterative real-time path integral approach to nonequilibrium quantum transport. *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 195316.
132. Segal, D.; Millis, A. J.; Reichman, D. R. Numerically exact path-integral simulation of nonequilibrium quantum transport and dissipation. *Phys. Rev. B* **2010**, 82, 205323.
133. Miller, W. H.; McCurdy, C. W. Classical trajectory model for electronically nonadiabatic collision phenomena. A classical analog for electronic degrees of freedom. *J. Chem. Phys.* **1978**, 60, 5163.
134. McCurdy, C. W.; Meyer, H. D.; Miller, W. H. Classical model for electronic degrees of freedom in nonadiabatic collision processes: Pseudopotential analysis and calculations for $F(2P_{1/2})+H^+,Xe \rightarrow F(2P_{3/2})+H^+,Xe$. *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3177.
135. Swenson, D. W. H.; Levy, T.; Cohen, G.; Rabani, E.; Miller, W. H. Application of a semiclassical model for the second-quantized manyelectron Hamiltonian to nonequilibrium quantum transport: The resonant level model. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 164103.
136. Paaske, J.; Rosch, A.; Wolfle, P. Nonequilibrium transport through a Kondo dot in a magnetic field: Perturbation theory. *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 155330.
137. Mitra, A.; Rosch, A. Current-Induced Decoherence in the Multichannel Kondo Problem. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 106, 106402.

138. Jakobs, S. G.; Pletyukhov, M.; Schoeller, H. Nonequilibrium functional renormalization group with frequency-dependent vertex function: A study of the single-impurity Anderson model. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 195109.
139. Metzner, W.; Salmhofer, M.; Honerkamp, C.; Meden, V.; Schonhammer, K. Functional renormalization group approach to correlated fermion systems. *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84*, 299.
140. Saptsov, R. B.; Wegewijs, M. R. Fermionic superoperators for zero-temperature nonlinear transport: Real-time perturbation theory and renormalization group for Anderson quantum dots. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 235432.
141. Saptsov, R. B.; Wegewijs, M. R. Time-dependent quantum transport: Causal superfermions, exact fermion-parity protected decay modes, and Pauli exclusion principle for mixed quantum states. *Phys. Rev. B* **2014**, *90*, 045407.
142. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos.* **1927**, *23*, 542-548.
143. Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **1927**, *6*, 602–607.
144. Dirac, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas–Fermi atom. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* **1930**, *26*, 376–385.
145. Teller, E. On the stability of molecules in the Thomas–Fermi theory. *Rev. Mod. Phys.* **1962**, *34*, 627–631.
146. Kreker, G. P. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J. Phys. C* **1980**, *13*, L189.
147. Troullier, N.; Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993–2006.
148. Gell-Mann, M.; Low, F. Bound States in Quantum Field Theory. *Physical Review* **1951**, *84*, 350–354.
149. Keldysh, L. V. Deep level in semiconductors. *SOVIET PHYSICS JETP* **1964**, *18*, 253.
150. Langreth, D. C. Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids. *Nato Science Series B: Physics*, 1976.
151. Stokbro, K. First-principles modeling of electron transport. *J. Phys.:Condens. Matter* **2008**, *20*, 064216.
152. Wang, J.; Guo, H. Relation between nonequilibrium Green's function and Lippmann-Schwinger formalism in the first-principles quantum transport theory.

Phys. Rev. B **79** **2009**, 79, 045119.

153. Guan, J.; Jia, C.; Li, Y.; Liu, Z.; Wang, J.; Yang, Z.; Gu, C.; Su, D.; Houk, K. N.; Zhang, D.; Guo, X. Direct single-molecule dynamic detection of chemical reactions. *Science Advances* **2018**, 4, eaar2177.
154. Gu, C.; Jia, C.; Guo, X. Single-Molecule Electrical Detection with Real-Time Label-Free Capability and Ultrasensitivity. *Small Methods* **2017**, 1, 1700071.
155. Gooding, J. J.; Gaus, K. Single-Molecule Sensors: Challenges and Opportunities for Quantitative Analysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 11354–11366.
156. Graf, M.; Lihter, M.; Altus, D.; Marion, S.; Radenovic, A. Transverse Detection of DNA Using a MoS₂ Nanopore. *Nano Letters* **2019**, 19, 9075–9083.
157. Sahu, S.; Zwolak, M. Colloquium: Ionic phenomena in nanoscale pores through 2D materials. *Rev. Mod. Phys.* **2019**, 91, 021004.
158. Fang, A.; Kroenlein, K.; Riccardi, D.; Smolyanitsky, A. Highly mechanosensitive ion channels from graphene-embedded crown ethers. *Nature Materials* **2019**, 18, 76–81.
159. Yang, Y.; Yang, X.; Liang, L.; Gao, Y.; Cheng, H.; Li, X.; Zou, M.; Ma, R.; Yuan, Q.; Duan, X. Large-area graphene-nanomesh/carbon-nanotube hybrid membranes for ionic and molecular nanofiltration. *Science* **2019**, 364, 1057–1062.
160. Cohen-Tanugi, D.; Grossman, J. C. Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Lett.* **2012**, 12, 3602–3608.
161. Sint, K.; Wang, B.; Král, P. Selective Ion Passage through Functionalized Graphene Nanopores. *Journal of American Chemical Society* **2008**, 130, 16448–16449.
162. Bellunato, A.; Vrbica, S. D.; Sabater, C.; de Vos, E. W.; Fermin, R.; Kanneworff, K. N.; Galli, F.; van Ruitenbeek, J. M.; Schneider, G. F. Dynamic tunneling junctions at the atomic intersection of two twisted graphene edges. *Nano Lett.* **2018**, 18, 2505–2510.
163. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, 2745.
164. Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejón, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 165401.
165. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.

166. Jippo, H.; Ohfuchi, M. First-principles study of edge-modified armchair graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics* **2013**, *113*, 183715.
167. Machón, M.; Reich, S.; Thomsen, C.; Sánchez-Portal, D.; Ordejón, P. Ab initio calculations of the optical properties of 4-Å-diameter single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 155410.
168. Thong, A. Z.; Shaffer, M. S. P.; Horsfield, A. P. Rectification and negative differential resistance via orbital level pinning. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 9120-9127.
169. Zahid, F.; Gosh, A. W.; Paulsson, M.; Polizzi, E.; Datta, S. Charging-induced asymmetry in molecular conductors. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 245317-245321.
170. Di Ventra, M. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*; Cambridge University Press: Cambridge, 2008.
171. Valiev, M.; Bylaska, E. J.; Govind, N.; Kowalski, K.; Straatsma, T. P.; van Dam, H. J. J.; Wang, D.; Nieplocha, J.; Apra, E.; Windus, T. L.; de Jong, W. A. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477–1489.
172. Hauser, A. W.; Schrier, J.; Schwerdtfeger, P. Helium Tunneling through Nitrogen-Functionalized Graphene Pores: Pressure- and Temperature-Driven Approaches to Isotope Separation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10819-10827.
173. Sze, S. M.; Ng, K. K. *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2006.
174. Tung, R. T. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews* **2014**, *1*, 011304.
175. Bardeen, J. Surface States and Rectification at a Metal Semi-Conductor Contact. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 717.
176. Tersoff, J. Schottky Barrier Heights and the Continuum of Gap States. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 465.
177. Tersoff, J. Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 4874(R).
178. Wang, Q.; Shao, Y.; Gong, P.; Shi, X. Metal–2D multilayered semiconductor junctions: layer-number dependent Fermi-level pinning. *Journal of Materials Chemistry C* **2020**, *8*, 3113-3119.
179. Zhang, Z.; Guo, Y.; J., R. Origin of Weaker Fermi Level Pinning and Localized Interface States at Metal Silicide Schottky Barriers. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 19698–19703.

180. Morkoc, H. *Advanced semiconductor and organic nano-techniques*; Academic Press: New York, 2003; Vol. III.
181. Liu, Z.-F.; Neaton, J. B. Communication: Energy-dependent resonance broadening in symmetric and asymmetric molecular junctions from an ab initio non-equilibrium Green's function approach. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 131104.
182. Ando, G.; Hyun, C.; Li, J.; Mitsui, T. Directly Observing the Motion of DNA Molecules near Solid-State Nanopores. *ACS Nano* **2012**, *6*, 10090-10097.
183. Tanimoto, S.; Tsutsui, M.; Yokota, K.; Taniguchi, M. Dipole effects on the formation of molecular junctions. *Nanoscale Horiz.* **2016**, *1*, 399–406.
184. Jung, S. W.; Kim, H. S.; Cho, A. E.; Kim, Y.-H. Nitrogen doping of carbon nanoelectrodes for enhanced control of DNA translocation dynamics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 18227-18236.
185. Banerjee, S.; Wilson, J.; Shim, J.; Shankla, M.; Corbin, E. A.; Aksimentiev, A.; Bashir, R. Slowing DNA transport using graphene–DNA interactions. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 936–946.
186. Lu, B.; Albertorio, F.; Hoogerheide, D. P.; Golovchenko, J. A. Origins and consequences of velocity fluctuations during DNA passage through a nanopore. *Biophys. J.* **2011**, *101*, 70–79.
187. Sim, A. Y. L.; Lipfert, J.; Herschlag, D.; Doniach, S. Salt dependence of the radius of gyration and flexibility of single-stranded DNA in solution probed by small-angle x-ray scattering. *Phys. Rev. E* **2012**, *86*, 021901.
188. Kato, T.; Jiao, L.; Wang, X.; Wang, H.; Li, X.; Zhang, L.; Hatakeyama, R.; Dai, H. Room-temperature edge functionalization and doping of graphene by mild plasma. *Small* **2011**, *7*, 574–577.
189. Jensen, F. Atomic orbital basis sets. *Comput. Mol. Sci.* **2013**, *3*, 273-295.

Biografija autora

Mr Ivana (Vučina) Đurišić

Rođena je 30.08.1980. godine u Beranama, Republika Crna Gora.

Osnovnu skolu i Gimnaziju završila je u Beranama

Upisala je fiziku na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta Crne Gore u Podgorici školske 1999/2000 godine gde je završila prvu godinu studija.

Drugu godinu studija upisala je na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu školske 2000/2001 godine, smer Teorijska i eksperimentalna fizika.

Diplomirala je 2005.godine i stekla zvanje diplomirani fizičar sa prosečnom ocenom 9.07 u toku studija.

Poslediplomske studije upisala je školske 2005/2006 godine na Fizičkom Fakultetu Univerziteta u Beogradu iz oblasti Klasična, kvantna i nanofizika.

Od 2005-2008. godine bila je stipendista Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije.

Od 2016.godine je na doktorskim studijama na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Kvantna, matematička i nanofizika.

Od oktobra 2008. do juna 2020. godine bila je zaposlena na Institutu za fiziku u Zemunu.

Od 2020.godine zaposlena je na Institutu za multidisciplinarna istraživanja u Beogradu.

Doktorska disertacija pod naslovom: „Elektronski transport i rektifikacija transverzalne električne struje kroz DNK nukleotide u nanoprocepu” odobrena je 2021. godine na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Lista referenci:

1. **Djurišić, I.**; Dražić, M. S.; Tomović, A. Ž.; Spasenović, M.; Šljivančanin, Ž.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. DNA Sequencing with Single-Stranded DNA Rectification in a Nanogap Gated by N-Terminated Carbon Nanotube Electrodes. ACS Applied Nano Materials 2020, 3, 3034-3043.
2. **Djurišić, I.**; Dražić, M. S.; Tomović, A. Ž.; Spasenović, M.; Šljivančanin, Ž.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. Field effect and local gating in nitrogen-terminated nanopores (NtNP) and nanogaps (NtNG) in graphene. ChemPhysChem 2021, 22, 336-341.
3. **Djurišić, I.**; Dražić, M. S.; Tomović, A. Z.; Jovanović, V. P.; Zikic, R. Electrostatically-driven energy shift of molecular orbitals of benzene and nicotine in carbon nanotube gaps. J. Nanopart. Res. 2021, 23, 15.
4. Igor Popov, **Ivana Đurišić**, Milivoj Belić (2017), Designing topological defects in 2D materials using scanning probe microscopy and a self-healing mechanism: A

density functional-based molecular dynamics study Nanotechnology, doi: 10.1088/1361-6528/aa9679, (Physics, Applied 28/146, IF= 3.467, M21)

5. Aleksandar Ž. Tomović, **Ivana Đurišić**, Radomir Žikić, Milan Pejić, Vladimir P. Jovanović, (2017) Interaction of UV Irradiation with Thin Films of Organic Molecules, Proceedings of the IV Advanced Ceramics and Applications Conference, B. Lee, R. Gadow, V. Mitic (eds), Atlantis Press, Paris doi: 10.2991/978-94-6239-213-7 (M14)
6. Aleksandar Ž. Tomović, Vladimir P. Jovanović, **Ivana Đurišić**, Viktor Z. Cerovski, Branislav Nastasijević, Suzana R. Velicković, Katarina Radulović, Radomir Žikić (2015) Fast photoluminescence quenching in thin films of 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl exposed to air, Journal of Luminescence doi: 10.1016/j.jlumin.2015.06.036 (Optics 23/90, IF=2.541, M21)

Izjava o autorstvu

Potpisana Ivana Đurišić

Broj upisa 8019/2016

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Elektronski transport i rektifikacija transverzalne električne struje kroz DNK nukleotide u nanoprocepu

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršila autorska prava i koristila autorska prava i intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda

U Beogradu, _____

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Ivana Đurišić

Број индекса 1089/2016

Studijski program Kvantna, matematička i nanofizika

Naslov rada **Elektronski transport i rektifikacija transverzalne električne struje kroz DNK nukleotide u nanoprocepu Kvantna, matematička i nanofizika**

Mentor dr Miloš Dražić

Potpisana Ivana Đurišić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu**

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktoranda

U Beogradu,

Ivana Đurišić

Izjava o korišćenju/

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Elektronski transport i rektifikacija transverzalne električne struje kroz DNK nukleotide u nanoprocepu

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim prilogima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo

2. Autorstvo - nekomercijalno

3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade

4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima

5. Autorstvo – bez prerade

6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci. Kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda

U Beogradu,

Ivana Đurišić