

Intézményi Tudományos Diákköri Konferencia

Az ionmegoszlás vizsgálata rés, hengeres és üreges pórusokban Donnan Nagykanonikus Monte Carlo szimulációkkal

Készítette:

Szarvas János Bernát

Témavezető:

Dr. Boda Dezső

egyetemi tanár

Dr. Valiskó Mónika

egyetemi docens

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar

Természettudományi Központ

Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport

2024

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Módszer és modell	9
2.1. Szimulációs módszerek	9
2.2. Donnan-egyensúly	10
2.3. Donnan Nagykanonikus Monte Carlo	11
2.4. A szolvatációs tag	13
2.5. Elektrolit és pórusok modellje	13
3. Eredmények	15
3.1. Eredmények 1:1 elektrolitra	16
3.1.1. A módszer tesztelése rés-geometrián	16
3.1.2. A rés szélességének hatása	17
3.1.3. A felületi töltéssűrűség hatása	19
3.1.4. A dimenzionalitás hatása: különböző geometriájú pórusokba tör- ténő ionmegoszlás	20
3.2. Eredmények multivalens elektrolitokra	26
4. Összefoglalás	30

Kivonat

A dolgozat célja olyan elektrolitok modellezése, amelyek valamilyen pórusos anyagba adszorbeálódnak. A pórus kifejezést itt általánosan értem, azaz a geometria lehet különböző aszerint, hogy milyen szimmetriával rendelkezik a rendszer. Síkgeometria ($d_c = 1$) esetén résről beszélünk, ahol két párhuzamos sík fal határolja a bezárt elektrolitot; hengerszimmetria ($d_c = 2$) esetén pórusról vagy csatornáról beszélünk, amikor egy henger alakú pórus határolja az elektrolitot; gömbszimmetria ($d_c = 3$) esetén üregről beszélünk, amikor egy gömbfelület határolja a rendszert. A pórusok falán töltéseket helyezhetünk el, ezáltal a pórus az ellenionra szelektívvé válik. A pórusban lévő elektrolit termodinamikai egyensúlyban van egy tömbfázisú elektrolittal, aminek a dielektromos állandója ($\epsilon = 80$) rögzített. A pórusban az elektrolit egy inhomogén rendszert alkot, ahol a pórusfalak mellett elektrokémiai kettősrétegek alakulnak ki. A pórusban ugyanakkor kisebb lehet a dielektromos állandó, mint a tömbfázisban, emiatt az ionoknak egy szolvatációs energiagátat kell leküzdeniük, amikor bediffundálnak a pórusba. Ennek következtében az ionok koncentrációja kisebb lesz a pórusban, mint a tömbfázisban. Ez tulajdonképpen egy Nernst-féle megoszlás a két részrendszer között. Mivel a pórusban és a tömbfázisban különbözőek az elektromos viszonyok (különböző ϵ , töltött fal), az egyensúlyt Donnan egyensúlynak nevezzük. Ez lép fel akkor is, amikor a rendszert egy féligáteresztő membrán választja el egymástól (nem-ozmotikus membránegyensúly).

Az ionokra és a pórusokra egyszerű modelleket alkalmaztam, amiket a D-GCMC (Donnan-Grand Canonical Monte Carlo) számítógépes szimulációs módszerrel vizsgáltam¹. Ezt a módszert témavezetőm és Dirk Gillespie fejlesztette ki tömbfázisra, és az elsők között alkalmaztam inhomogén rendszerekre. Azt találtam, hogy (1) a térrész méretének csökkentésével a térrészben csökkenni fog az anion és a kation koncentrációja, de az anioné jobban (a fal negatívan töltött). (2) A térrész geometriája nagy hatással van az eredményekre, azaz nagyobb dimenzionalitású térrészben erősebb lesz a kettősrétegek átlapolódása és az anionok kizárása, mint a kisebb dimenzionalitású térészben. Azaz a pórusban erősebb, mint a részben, és az üregben erősebb, mint pórusban. A két effektus (ϵ csökkentése és d_c növelése) külön-külön is javítja az anionok kizárását és a szelektivitást, de együttesen erősítik egymás hatását. Vizsgáltam a 1:1, 2:1, és 3:1 elektrolitok esetén a dimenzionalitás hatásait az ionok megoszlására és a kialakuló elektrokémiai kettősrétegek szerkezetének szerepét a töltésinverzió jelenségére.

¹D. Boda and D. Gillespie. Distribution of ions between different dielectric media: Direct simulation of the Donnan equilibrium in the grand canonical ensemble. J. Mol. Liq., 391:123372, 2023.

1. fejezet

Bevezetés

A megoszlási egyensúlyok alapkérdése az, hogy két részrendszer (pl. két egymással nem elegyedő folyadék fázis) között hogyan oszlik meg egy olyan komponens, ami szabadon mozoghat a két részrendszer között. Az egyensúly feltétele ilyenkor az adott komponens kémiai potenciáljainak egyenlősége a két részrendszerben. Ugyanez az alapkérdés abban az esetben is, amikor két oldatot egy féligáteresztő membrán választ el egymástól. Amennyiben a membránon keresztül áthatolni képes komponens az oldószer, akkor ozmotikus membránegyensúlyról, amennyiben egy ionos komponens, akkor nem-ozmotikus membránegyensúlyról beszélünk.

Jelen dolgozat célja, hogy modellezési módszerekkel vizsgálja azt a kérdést, hogy egy elektrolit ionjai hogyan oszlanak meg egy homogén tömbfázisú oldat, és egy inhomogén rendszer között. A két részrendszer között az inhomogenitás mellett az is egy különbség, hogy a dielektromos állandó különböző lehet a két részrendszerben.

A töltött részecskék, ionok megoszlása a különböző közegekben alapvető fontosságú jelenség. Számos példát sorolhatunk fel, az energiatárolástól (pl. szuperkondenzátorok [1]), a nanotechnológiától (energiaátalakítás [2], víztisztítás [3]) kezdve a biológia, fiziológia területéig (pl. kalcium-mikrodomének a sejtben [4], makromolekulákon belüli üregek, kötőhelyek [5–7], sejtmembránt átfúró ioncsatornák működése [8,9]). Az ionok megoszlásának egyik fő kérdése az, hogy mennyi ion adszorbeálódik egy tömbfázisú elektrolitból olyan környezetekbe, amelyek tulajdonságai sokszor eltérnek a tömbfázis jellemzőitől.

A kérdést a membrántechnológiával foglalkozó szakemberek régóta vizsgálják, ugyanis két fázis érintkezésekor nemcsak az oldószer, hanem az oldott anyagok adszorpciója is lejátszódik. Az elektrodialízis olyan membránszeparációs művelet, amelynek hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. Ha egy elektrolit oldatot elektromos potenciálkülönbség (feszültség) alá helyezünk, a pozitív ionok a negatív elektród felé vándorolnak, míg az anionok a pozitív elektród felé. Töltéssel nem rendelkező részecskékre nincs hatással ez a hajtóerő, s így a töltött komponensek elválaszthatók a töltéssel nem rendelkezőktől.

Az elektromosan töltött membránokat az ionok vándorlásának szabályozására használhatjuk és kétféle típust különböztethetünk meg: a kationszelektív membránok a pozitív töltésű ionokat engedik át, míg az anion-szelektív membránok a negatívokat. Az ionoknak a töltött membránokon át történő transzportját a Donnan-mechanizmus írja le. Az elektrodialízis és a bipolaris membrán elektrolízis során a szeparáció hajtóereje az elektromos potenciálkülönbség. Dialízis során a transzport nem-pórusos membránon keresztül, diffúziós mechanizmussal játszódik le. Elektrolitok szeparációja során, ahol a Donnan effektus felléphet, Donnan dialízis, vagy diffúziós dialízis néven ismert az eljárás, ennek során a fellépő transzportot a Nernst-Planck egyenlet írja le.

A dielektromos állandó azt jellemezi, hogy a közeg mennyire képes az ion töltését leárnyékolni, vagy fordítva nézve, az ion azon képességét, hogy mennyire képes polarizálni a közeget. A dielektrikumok számos okból különbözhetnek egymástól, például az oldószer eltérő lehet a két fázisban. Ugyanazon oldószer esetén is megváltozik az árnyékolási képesség, ha elektromos térbe helyezzük (dielektromos telítődés). Ez az elektromos tér származhat a felületek funkciócsoportjainak töltéseiből, az elektródok töltéseiből vagy maguknak az ionoknak a jelenléte okozhatja; a dielektromos állandó kisebb egy tömény elektrolit oldatban, mint egy híg elektrolitban. [10]

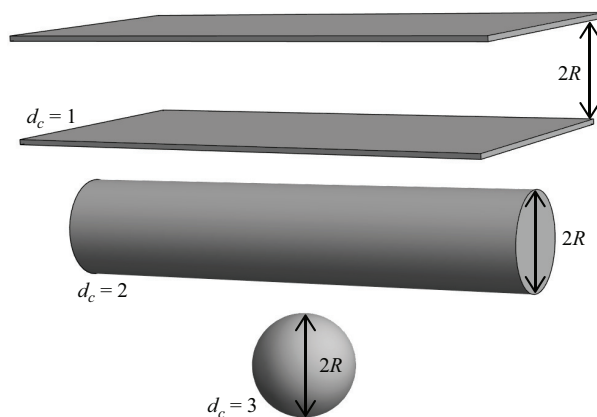
A polimer membránok a tipikus példa arra, amikor egy rendszerben kisebb a dielektromos állandó, mint egy tömbfázisú elektrolitban. Számos munkában megmutatták, hogy az ekkor fellépő dielektromos kizárás az ionkoncentráció csökkenését eredményezi a membránban. [11–19]

A harmadik tényező, ami befolyásolhatja a folyadékok viselkedését, ezzel együtt a dielektromos állandót, a térbeli korlátozottság („*confinement*”). A nanoméretű gömb alakú üregbe zárt víz dielektromos állandójának csökkenését például molekuladinamikai szimulációk segítségével mutatta meg Senapati és Chandra [20]. A térbeli korlátozás alatt a szűk pórusokat, réseket, vagy üregeket értjük, ahol is az elektrolit töltött falak közé van zárva. Attól függően, hogy ezek a töltött falak hogyan görbülnek és hogy hány dimenzióban zárja be a rendszert a fal, különféle geometriákat különböztetünk meg (1.1 ábra) Dimenzionalitásnak (d_c) nevezzük azon dimenziók számát, amikben az elektrolit oldatot falak határolják.

Tömbfázis A rendszer homogén a tér mindhárom irányába, térbeli korlátozottság nincs: $d_c=0$.

Rés Az elektrolit két egymással párhuzamos végtelen fal közé van zárva. A rendszer planáris (sík) geometriával rendelkezik. A rendszer egy, a falkra merőleges dimenzióban korlátozott: $d_c=1$.

Pórus Az elektrolit egy végtelen hengerbe van zárva. A rendszer hengersizmetriával



1.1. ábra. Különböző dimenzionalitással rendelkező geometriák: rés ($d_c = 1$), hengeres pórus ($d_c = 2$) és üreg ($d_c = 3$) vázlata. A hengeres és gömbszimmetriával rendelkező pórusok sugara (R) megegyezik a rés rendszer félszélességével.

rendelkezik. A rendszer a hossz tengelyre merőleges két dimenzióban korlátozott ($d_c = 2$), míg a tengellyel párhuzamos dimenzióban homogén.

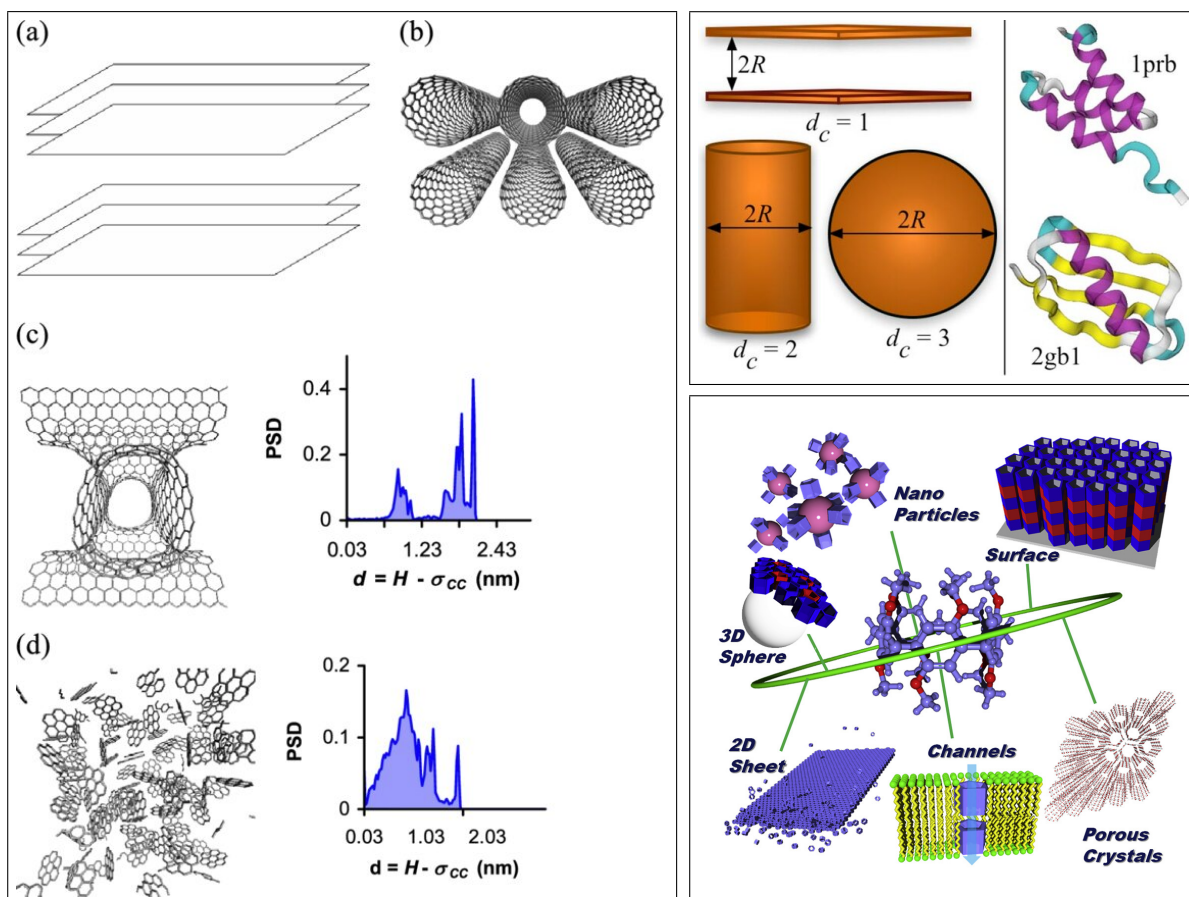
Üreg Az elektrolit egy gömbbe van bezárva. A rendszer gömbszimmetriával rendelkezik. A rendszer mindhárom dimenzióban korlátozott: $d_c = 3$.

Az ilyen és hasonló struktúrák egyre fontosabb szerepet játszanak a nanotechnológiában. Néhány példa a 1.2. ábrán látható. [21–23]

Általánosan Donnan-egyensúlynak nevezhetünk minden olyan egyensúlyt két részrendszer között, ahol a két részrendszer között valamilyen elektromos aszimmetria áll fenn. Ez lehet például az az eset, amikor egy szemipermeábilis membrán egyfajta töltött komponenst nem enged át. Ugyanúgy ide tartozik az a két eset is, amit a dolgozatban vizsgálók:

- Míg a tömbfázis homogén, addig az inhomogén rendszerben töltött falak vannak jelen, amelyek ebben a rendszerben töltésszétválást okoznak, azaz a töltött falak mellett elektromos kettősrétegek alakulnak ki (polarizáció).
- A két részrendszerben mások a dielektromos árnyékolási viszonyok, azaz eltérőek a dielektromos állandók.

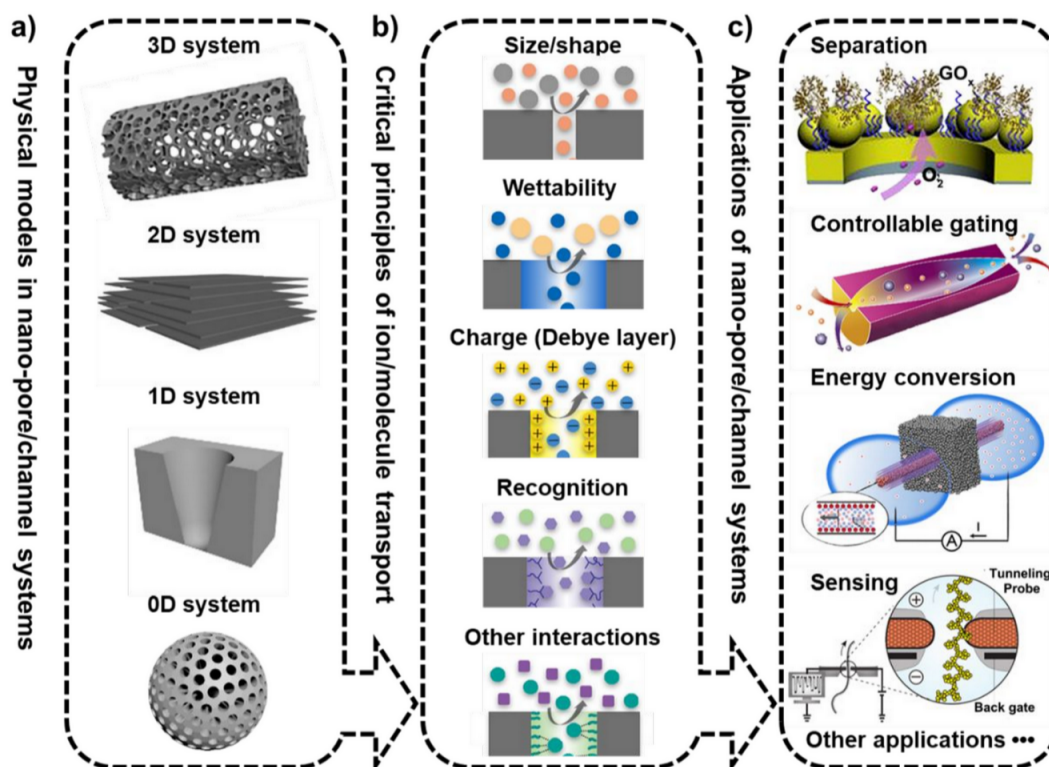
Donnan-egyensúlyt már sokan tanulmányoztak valamilyen modellezési módszerrel [25]. Barr és Panagiotopoulos [26] például egy Nagykanonikus Monte Carlo (GCMC) szimulációs módszert javasolt, amely egy ilyen rendszer termodinamikai egyensúlyát biztosítja. Egyedi ionbeillesztési/eltávolítási lépéseket valósítottak meg, amelyek lehetővé tették a két tömbfázis közötti elektromos potenciálkülönbség (Donnan-potenciál) kiszámítását. A módszer egy "Grand-Reaction" módszerrel kombinált változata állandó pH [27] mellett szimulálja az ionizációs egyensúlyokat.



1.2. ábra. Bal oldali ábra: Karbon nanostruktúrák N_2 ko-adszorpciójára (a: rés, b: pórus, c: hab-szerű struktúra) [21]. Jobb-felső: fehérje-struktúrák különböző zárt térrésszel rendelkező geometriái. A bal oldala az ábrának pontosan az ebben a munkában alkalmazott geometriákat mutatja (d_c a struktúra dimenzionalitása [22]). Jobb-alsó: Pillér[n]arén-ből készült molekuláris nanostruktúrák [23].

Ezekhez a tanulmányokhoz képest Boda és Gillespie [28] eljárása abban jelent újat, hogy megengedi azt, hogy a két részrendszerben eltérő legyen a dielektromos állandó. Ekkor a kémiai potenciálból ki kell vonni azt a szolvatációs energiagátat, ami akkor lép fel, amikor egy iont a nagyobb dielektromos állandójú közegből a kisebb dielektromos állandójú közegbe hozzuk. A Donnan-egyensúly ilyen szimulációja azért előnyös, mert a két részrendszer nem egy szimulációs cella része, csak a kémiai potenciál köti össze őket. Ekkor a két közeg közötti dielektromos határfelület sem lép fel. Ez azért lényeges, mert a dielektromos határfelületen áthaladó ionok numerikus kihívást jelentenek a különböző szimulációs technikák számára, amelynek megoldása lehetséges, de bonyolult és jelentős számítási kapacitást igényel [29], hacsak nem lehet a tükörtöltés módszert használni [19, 30].

A különböző geometriák szimulációjára is van példa a szakirodalomban. Olyan cikket találtunk, ahol a három közül két geometriát hasonlítanak össze (rés és pórus összehason-



1.3. ábra. A különböző dimenzionalitású (a) nanostruktúrák alkalmazhatósági lehetőségeinek bemutatása. A (b) méret/alak, nedvesíthetőség, töltés, szelektivitás, és egyéb kölcsönhatások a következő alkalmazásokra adnak lehetőséget: (c) szelektív ion/molekula elválasztás, szabályozható kapuzás, energiaátalakítás és ultraérzékeny érzékelés. [24]

lítása található például Sánchez-Arellano és munkatársai tanulmányában [31]), de olyat nem találtunk, amelyben szisztematikus módon mind a hármat összehasonlították volna eltérő dielekromos állandók esetén.

2. fejezet

Módszer és modell

2.1. Szimulációs módszerek

A molekuláris szimulációs módszererek célja, hogy a statisztikus mechanika alapelveire épülve kiszámítsák a molekulákból/atomokból felépülő sokrészecskés rendszerek makroszkopikus tulajdonságait [32, 33]. A mintavételezés módja szerint alapvetően kétféle szimulációs módszert ismerünk. A molekuláris dinamika (MD) módszer a Newton-féle mozgásegyenleteket megoldva a molekulák mozgását számítja ki, ezáltal egy trajektóriát állít elő a fázistérben, amin időátlagot számol. Előnye, hogy a teljes fázisteret mintavételezi, van időfüggés, így lehet vele dinamikát szimulálni.

A Monte Carlo (MC) szimulációk csak a konfigurációs teret (részecskék pozíciója) mintavételezik és alapvetően a részecskék közötti kölcsönhatások szerepéről adnak számot. Hátrányuk, hogy elvileg csak egyensúlyi rendszerek vizsgálatára alkalmasak, időfüggést nem lehet velük vizsgálni. Előnyük, hogy nagyon flexibilis módon lehet velük különféle sokaságokat szimulálni, mert mindegyik fluktuáló állapotjelzőhöz egy MC lépést lehet definiálni. A potenciális energia fluktuációjához tartozó MC lépés során egy részecskét véletlenszerűen elmozdítunk $\mathbf{r}_i$ pozícióból $\mathbf{r}_j$ pozícióba, kiszámítjuk az elmozdítással együtt járó energiaváltozást (ΔU_{ij}), majd ezt a mozgatót

$$p_{ij} = \min \left\{ \exp \left(-\frac{\Delta U_{ij}}{kT} \right) \right\} \quad (2.1)$$

valószínűséggel fogadjuk el, azaz ha $\Delta U_{ij} < 0$, akkor mindig elfogadjuk a mozgatót, ha $\Delta U_{ij} > 0$, akkor p_{ij} valószínűséggel fogadjuk el (Metropolis mintavételezés [34]). A fenti egyenletben k a Boltzmann állandó, T a hőmérséklet, amit 298,15 K-en rögzítettünk.

A nagykanonikus sokaságon, ahol a rendszer hőmérséklete (T) és térfogata (V) mellett a komponensek kémiai potenciáljai (μ_i) a független állapotjelzők, a részecskeszámok (N_i) fluktuálnak. Ehhez olyan MC mozgásokat definiáltak [35, 36], amelyek során egy adott

típusú részecskét egy véletlenszerűen választott helyre behelyezünk, vagy egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét eltávolítunk. Ezeket a lépéseket

$$p_{i,\chi} = \frac{N_i! V^\chi}{(N_i + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U_i - \chi \mu_i^c}{kT}\right). \quad (2.2)$$

valószínűséggel fogadjuk el, ahol $\chi = 1$ behelyezés, $\chi = -1$ kivétel esetén, N_i az adott típusú részecske száma a mozgatás előtt, ΔU_i a potenciális energia megváltozása, μ_i^c pedig a konfigurációs kémiai potenciál, amit a

$$\mu_i^c = kT \ln c_i + \mu_i^{\text{ex}} \quad (2.3)$$

egyenlettel definiálunk, ahol c_i az ionkoncentráció és μ_i^{ex} a többlet kémiai potenciál, ami az ionok közötti kölcsönhatásokat fejezi ki.

A fenti egyenletekben a rövidség kedvéért V és c_i mérőszáma szerepel, azaz korrekten V/V^0 és c_i/c^0 alakban kellene írni őket, ahol V^0 és a c^0 az egységnyi térfogat és koncentráció.

2.2. Donnan-egyensúly

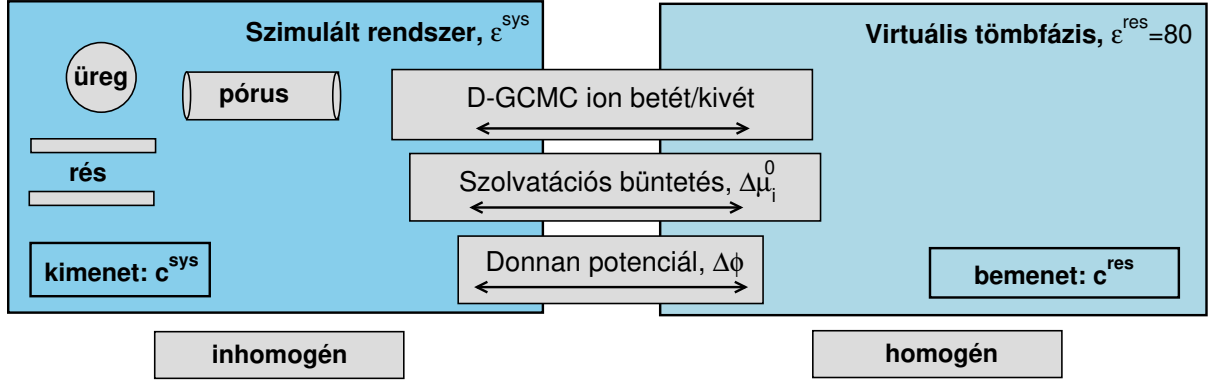
A továbbiakban a homogén tömbfázist "res" jelöléssel, (*reservoir*), az inhomogén rendszert "sys" (*system*) rövidítésekkel használom. A teljes kémiai potenciál a két részrendszerre (sys és res) a következőképpen írható fel:

$$\mu_i^{\text{sys}} = \mu_i^{0,\text{sys}} + kT \ln c_i^{\text{sys}}(\mathbf{r}) + \mu_i^{\text{ex,sys}}(\mathbf{r}) + q_i \phi^{\text{sys}} = \mu_i^{0,\text{sys}} + \mu_i^{c,\text{sys}}(\mathbf{r}) + q_i \phi^{\text{sys}} \quad (2.4)$$

illetve

$$\mu_i^{\text{res}} = \mu_i^{0,\text{res}} + kT \ln c_i^{\text{res}} + \mu_i^{\text{ex,res}} + q_i \phi^{\text{res}} = \mu_i^{0,\text{res}} + \mu_i^{c,\text{res}} + q_i \phi^{\text{res}}, \quad (2.5)$$

ahol q_i az ion töltése. A ϕ^{sys} és ϕ^{res} az elektromos potenciálok a megfelelő részrendszerekben, $\mu_i^{0,\text{sys}}$ és $\mu_i^{0,\text{res}}$ tagok pedig tartalmazzák a T -függő translációs tagot (ezek kiesnek) illetve a szolvatációs büntetést, ami az ionnak a környező dielektromos közeggel (oldószerrel) való, más ionok által nem zavart kölcsönhatását írja le. Az egyensúlyt a két rendszer között a kémiai potenciálok egyenlősége definiálja: $\mu_i^{\text{sys}} = \mu_i^{\text{res}}$. Ezek az egyenlőségek és a



2.1. ábra. Megoszlási egyensúly egy homogén tömbfázis (res, „reservoir”) és egy inhomogén rendszer (sys, „system”) között. Az utóbbi rendszer valamilyen töltött falakkal határolt elektrolit, aminek a geometriája lehet rés, pórus, vagy üreg. Ezt a rendszert szimuláljuk. Ez a rendszer a kémiai potenciálok egyenlősége révén egyensúlyban van a tömbfázissal. A két részrendszerben különböző lehet a dielektromos állandó (ϵ^{sys} és ϵ^{res}), ezért közöttük egy solvatációs energiagát áll fenn, amit az ionoknak le kell küzdeniük, amikor átlépnek a nagyobb dielektromos állandójú közegből (ϵ^{res}) a kisebb dielektromos állandójú közegbe (ϵ^{sys}). A két részrendszer között az egyensúlyt az ionok cseréje biztosítja. A D-GCMC szimulációban ez az ioncsere úgy megy végbe, hogy a szimulált rendszerbe véletlenszerűen behelyezünk ionokat, illetve véletlenszerűen eltávolítunk belőle. Az elfogadási kritériumban jelenik meg a tömbfázis kémiai potenciálja. Mivel a rendszer és a tömbfázis elektromosan különböző lehet (pl. a töltött falak jelenléte miatt), egy Donnan (elektromos) potenciál is megjelenik a két rendszer között, ami a szimulált rendszer töltéssémlegességét biztosítja. A szimuláció alapvető kimenete a koncentráció értéke az inhomogén rendszerben (c^{sys}). Ennek és az eredeti, a tömbfázisbeli koncentrációnak az arányát ($c^{\text{sys}}/c^{\text{res}}$) megoszlási hányadosnak definiálhatjuk.

töltéssémlegesség feltétele határozza meg a Donnan-egyensúlyt:

$$\mu_+^{\text{c,sys}} + \Delta\mu_+^0 + q_+ \Delta\phi = \mu_+^{\text{c,res}}, \quad (2.6)$$

$$\mu_-^{\text{c,sys}} + \Delta\mu_-^0 + q_- \Delta\phi = \mu_-^{\text{c,res}}, \quad (2.7)$$

$$\sum_i q_i N_i^{\text{sys}} = 0, \quad (2.8)$$

ahol $\Delta\phi = \phi^{\text{sys}} - \phi^{\text{res}}$ a Donnan-potenciál, $\Delta\mu_i^0 = \mu_i^{0,\text{sys}} - \mu_i^{0,\text{res}}$ a solvatációs energiagát a sys és a res rendszerek között, $N_i^{\text{sys}} = \int_V c_i^{\text{sys}}(\mathbf{r}) dV$ az átlagos részecskeszám a rendszerben.

Az egyenletrendszer három egyenletet és három ismeretlent tartalmaz: c_+^{sys} , c_-^{sys} , és $\Delta\phi$.

2.3. Donnan Nagykanonikus Monte Carlo

Boda és Gillespie [28] tömbfázisú elektrolitokra fejlesztették ki a Donnan Nagykanonikus Monte Carlo (D-GCMC) módszert, amelynek az alapötlete a következő (2.1. ábra). Hajt-

sunk végre egy GCMC szimulációt a sys rendszerre úgy, hogy a 2.6. és 2.7. egyenletekből kifejezzük a

$$\mu_i^{\text{c,sys}} = \mu_i^{\text{c,res}} - [\Delta\mu_i^0 + q_i\Delta\phi], \quad (2.9)$$

konfigurációs potenciálokat és azokat használjuk a 2.2. egyenletben:

$$p_{i,\chi} = \frac{N_i!V^\chi}{(N_i + \chi)!} \exp\left(-\frac{\Delta U_i - \chi[\mu_i^{\text{c,res}} - \Delta\mu_i^0 - q_i\Delta\phi]}{kT}\right). \quad (2.10)$$

Az eljárás tehát a következő

1. Adjuk meg a tömbfázis (res) koncentrációit: $\{c_i^{\text{res}}\}$
2. Számítsuk ki a többlet- $\{\mu_i^{\text{ex,res}}\}$ és azokból a konfigurációs kémiai potenciálokat: $\{\mu_i^{\text{c,res}} = \mu_i^{\text{ex,res}} + kT \ln c_i^{\text{res}}\}$. Az egy előírt koncentrációhoz tartozó többlet kémiai potenciál meghatározására a Malasics és mtsai által kifejlesztett Adaptív GCMC [37] módszert használtam.
3. Használjuk ezeket a kémiai potenciálokat a D-GCMC elfogadási kritériumában (Eq. 2.10), és vonjuk le a solvatációs büntetést ($\Delta\mu_i^0$) és a Donnan-potenciállal való kölcsönhatást ($q_i\Delta\phi$). A szimuláció a szimulált rendszer koncentrációit adja meg: $\{c_i^{\text{sys}}\}$
4. A bemenetként használt Donnan-potenciál (kezdetben általában zérus) nem feltétlenül ad töltéssemleges rendszert. Ezért egy külső ciklusra van szükség ahhoz, hogy megtaláljuk azt a $\Delta\phi$ értéket, amely $\sum_i q_i N_i^{\text{sys}} = 0$ töltéssemlegességi feltétel teljesülését biztosítja.

Fontos hangsúlyozni, hogy a fenti módszer arra az esetre vonatkozik, amikor egyedi ionokat helyezünk be a rendszerbe, vagy távolítunk el a rendszerből. Ekkor az ionok száma egymástól függetlenül fluktuál és amennyiben a Donnan potenciált nem a helyes értékre állítjuk be, akkor a teljes rendszer nem feltétlenül lesz töltéssemleges. Létezik az ionokra vonatkozó GCMC szimulációknak egy olyan változata (voltaképpen ez az eredeti változat [38], egyedi ionbehelyezéseket Boda és munkatársai kezdték el használni 2010-ben [37]), amikor semleges ioncsoportokat (1:1 elektrolit esetén egy ionpárt: egy kationt és egy aniont) mozgatunk. Ekkor a töltéssemlegesség a szimuláció minden pillanatában teljesül, a Donnan potenciál meghatározására viszont nincs kézenfekvő lehetőség.

A dolgozatban résre a neutrális csoportok behelyezését/kivételét (ν_+ kationt és ν_- aniont, ahol ν_i a sztöchiometriai állandó) fogom alkalmazni, míg pórus és üreg esetén egyedi ion mozgatásokat végzek.

2.4. A szolvatációs tag

A tömbfázis szolvatációs tagját a Born-elmélet [39] alapján a következőképpen lehet megbecsülni

$$\mu_i^{0,\text{res}} = \frac{q_i^2}{8\pi\epsilon_0 R_i} \left(\frac{1}{\epsilon^{\text{res}}} - 1 \right). \quad (2.11)$$

Hasonló egyenlet érvényes a $\mu_i^{0,\text{sys}}$ -ra is, amelyben ϵ^{sys} szerepel. Ez egy R_i sugarú, gömb alakú, a középpontjában q_i töltéssel rendelkező buboréknak a dielektromos állandóval jellemzett kontinuumba való behelyezésének elektrosztatikus energiaváltozásából kapható meg. Az ionnak a ϵ^{res} közegből a ϵ^{sys} közegbe történő mozgatasának szolvatációs büntetése a kettő különbsége:

$$\Delta\mu_i^0 = \frac{q_i^2}{8\pi\epsilon_0 R_i} \left(\frac{1}{\epsilon^{\text{sys}}} - \frac{1}{\epsilon^{\text{res}}} \right). \quad (2.12)$$

Látható, hogy amennyiben $\epsilon^{\text{sys}} < \epsilon^{\text{res}}$, ez egy pozitív tag. A kisebb dielektromos állandójú közegben az „ion nem érzi olyan jól magát”, ezért az oda való áthelyezéshez munkát kell befektetnünk.

Fontos hangsúlyozni, hogy a Born egyenletben R_i nem feltétlenül kell, hogy az ion-sugarat jelentse. Ez lehet egy illeszthető paraméter, amit abból kapunk, hogy a Born-energiát kísérleti szolvatációs szabadentalpia értékekhez illesztjük. Ekkor ezt a távolság dimenziójú mennyiséget Born-sugárnak nevezzük, és R_i^{B} -vel jelöljük.

A dolgozatban mindazonáltal én a következő pontban megadott R_i értéket fogom használni a Born egyenletben.

2.5. Elektrolit és pórusok modellje

Az elektrolit ionjait merevgömbökként modellezzük, amelyek középpontjában pontszerű töltések vannak, ez az elektrolitok „primitív” modellje (PM). A gömbök nem lapolódhatnak át. Az ionok közötti kölcsönhatás a rendszerben

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{for } r < R_i + R_j \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon^{\text{sys}}} \frac{q_i q_j}{r} & \text{for } r \geq R_i + R_j \end{cases}, \quad (2.13)$$

ahol R_i és R_j az i és j típusú ion ionrádiuszai, ϵ_0 a vákuum permittivitása, r pedig az ionok középpontjai közötti távolság. Ebben a dolgozatban az egyszerűség kedvéért minden ionnak ugyanaz a sugara: $R_i = 0.15$ nm.

Az elektrolitot bezáró („*confinement*”) falakat merev falakkal modellezzük, azaz egy ion átlapolódása egy ilyen fallal tiltott. A különböző geometriák esetén a rendszer bizonyos dimenziókban homogén, míg másokban véges, falakkal határolt:

Tömbfázis A rendszer mindhárom dimenzióban homogén, amit periodikus határfeltételekkel veszünk figyelembe. Ez azt jelenti, hogy a szimulációs cellánk replikáival periodikusan „kitöltjük a teret” és ha egy ion ebből a központi cellából kilép, akkor a periodikus párja a másik oldalon belép.

Síkgeometria A rendszer a határoló sík falakra merőlegesen zárt, míg az azokkal párhuzamos dimenziókban homogén. Abban a két dimenzióban periodikus határfeltételt alkalmazok.

Pórus A rendszert egy végtelen henger határolja, így a henger szimmetriatengelyére merőlegesen a rendszer véges és zárt. A szimmetriatengellyel párhuzamos dimenzióban homogén a rendszer. Abban a dimenzióban periodikus határfeltételt alkalmazok.

Üreg A rendszer mindhárom dimenzióban zárt, egy véges gömbön belül. Periodikus határfeltétel alkalmazására nincs szükség.

A falakra σ homogén eloszlású töltéssűrűséget vittem fel. A rés esetében ezt

$$u_{\text{slit}} = -\frac{1}{2\epsilon_0 q_i \sigma |z|} \quad (2.14)$$

potenciállal vettem figyelembe, ahol z a fal és a q_i ion távolsága. Pórus esetén a falra egy finom beosztású háló középpontjaiban helyezkednek el frakcionális ponttöltések, hogy a megfelelő σ töltéssűrűséget kapjuk, majd a póruson belül a potenciált illesztettem. Üregben ez a potenciál állandó:

$$u_{\text{cavity}} = \frac{q_i \sigma}{\epsilon_0}. \quad (2.15)$$

3. fejezet

Eredmények

Mivel a síkgeometriára 1:1 ion arányú elektrolitokra rendelkezem a legtöbb eredménnyel, erre a geometriára és ionarányra mutatok be először egy részletes analízist, majd a különböző geometriák hatását tárgyalom majd pedig a végén a multivalens esetre vonatkozó eredményeket bocsátom az olvasó elé. A rés esetére való koncentrációt az is indokolja, hogy erre a geometriára rendelkezünk sűrűségfüggvény elméleti (DFT) eredményekkel, amiket Dirk Gillespiennek köszönhetünk.

A szimulációk elsődleges eredménye a koncentrácioprofil, amiket a rés-geometria esetében a síkokra merőleges z -koordináta (rés közepe van az origóban), a pórus esetében a tengelytől való távolság (r), míg az üreg esetében a középponttól való távolság (r) függvényében fogok ábrázolni. A szimuláció ugyancsak szolgáltatja a kationok és anionok átlagos számát a pórusban, N_+ és N_- . Ezekből számolom a kationszelektivitást

$$S_+ = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}, \quad (3.1)$$

ami egy 0 és 1 közötti szám: 0 esetében a rendszer tökéletesen nem-szelektív ($N_+ = N_-$), míg 1 esetén tökéletesen kationszelektív ($N_- = 0$).

Sokféle alkalmazáshoz szükséges az, hogy a nanopórusok minél inkább szelektívek legyenek. Az elektrokinetikus jelenségek esetében a kationok és a víz mozgása jobban csatolódik, ha az anionok minél inkább kiszorulnak a rendszerből. A hatékony energikonverzióhoz is ez szükséges. [2] A nanopórusok szenzorként való alkalmazásához is szükséges a szelektivitás [40]. A kationszelektivitás tehát egy olyan szám, ami jól jellemzi a rendszer működését.

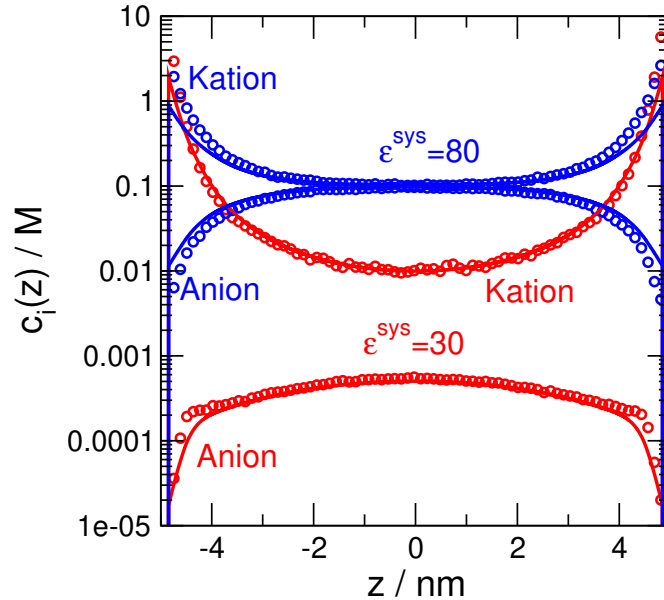
3.1. Eredmények 1:1 elektrolitra

3.1.1. A módszer tesztelése rés-geometrián

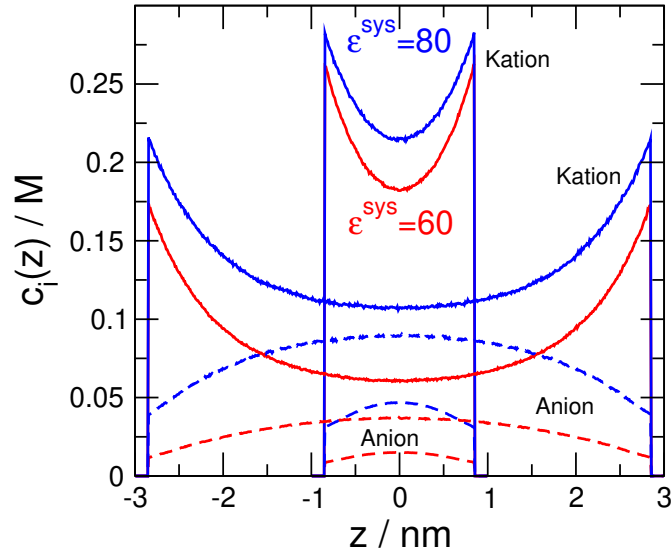
Az előző fejezetben bemutatott szimulációs módszert a részletes vizsgálatok előtt DFT [41, 42] számítások eredményeivel hasonlítottuk össze. Az eredmények a 3.1. ábrán láthatóak, folytonos vonallal a DFT eredményeket, szimbólumokkal a a D-GCMC koncentrációprofilokat ábrázoltuk. A vizsgált résrendszer $H=2R=10$ nm szélességű, felületi töltéssűrűsége -0.1 C/nm². Az elektrolit modell 1:1 típusú $c=0.1$ M koncentrációjú elektrolit, ahol a kation és anionátmérő egyaránt 0.3 nm. A virtuális tömbfázis dielektromos állandóját állandó értéken tartottuk ($\epsilon=80$), míg a szimulált rendszerben változtattuk a dielektromos állandó értékét.

Abban az esetben, amikor a virtuális tömbfázis és a vizsgált rendszer dielektromos állandója megegyezik (kézzel jelölt görbék), a rés közepén kialakul a tömbfázis, azaz a kation és anionkoncentráció megegyezik ($c=0.1$ M). A negatívan töltött falhoz közeledve a kation és anionprofilok egyre jobban szétválnak. A vizsgált rendszer dielektromos állandójának csökkentésével (piros görbék) a résben már nem tud kialakulni tömbfázis, az ionprofilok szétválnak a résen belül is.

A dielektromos állandó csökkenésével mind a kation- és az anionkoncentráció csökken a pórusban a solvatációs energiagát miatt. Az anionkoncentráció azonban jobban csökken



3.1. ábra. Negatívan töltött ($\sigma = -0.1$ C/nm²) részerű pórusban az anion és kation koncentrációprofilok a szimulált rendszerben különböző dielektromos állandók mellett. $c=0.1$ M, 1:1 típusú elektrolit, ahol a $R_i=0.15$ nm. a pórus szélessége $H=2R=10$ nm. A szimbólumok D-GCMC eredmények, míg a vonalak Dirk Gillespie DFT számításai.



3.2. ábra. A rés szélességének ($H=2R$) hatása a koncentrácioprofilokra két különböző dielektromos állandó mellett (kék: $\epsilon^{\text{sys}}=80$, piros: $\epsilon^{\text{sys}}=60$). Folytonos vonal: kation, szaggatott vonal: anion. Két különböző résszélességre mutatom a görbéket: $R=1$ és 3 nm. $\sigma=-0.1$ e/nm², $c=0.1$ M.

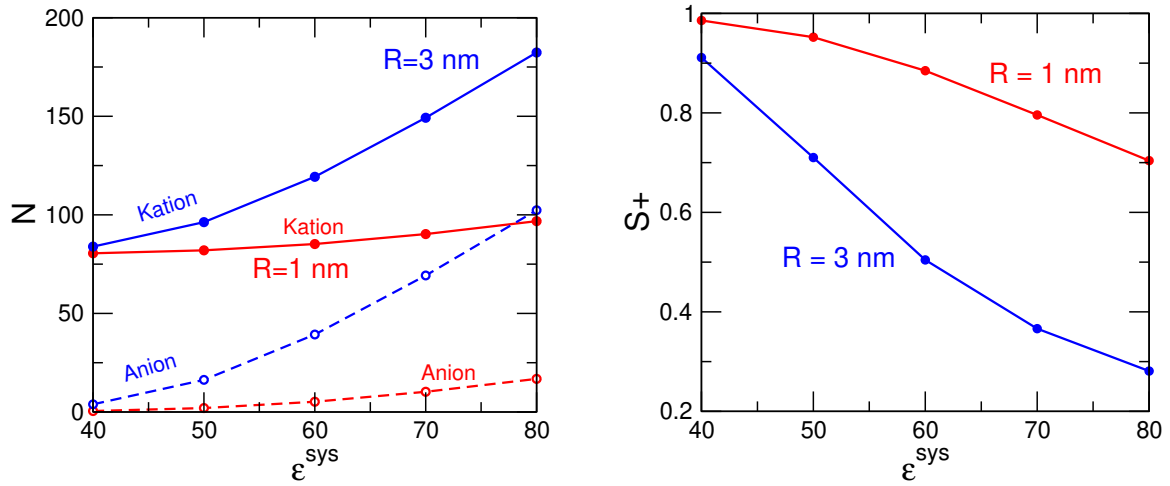
(figyeljünk a koncentráció-tengely logaritmikus ábrázolására), azaz kiszorulnak a résszerű pórusból az anionok. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a rendszer egyre inkább kationszelektívvé válik, azaz ϵ csökkentése a szelektivitást növeli.

A DFT és D-GCMC eredmények nagyon jól egyeznek egymással. Elvileg az elméleti módszereket (DFT) szokás validálni a szimulációs (GCMC) eredményekkel, de jelen esetben egy olyan DFT elméletről van szó, amit nagyon sok korábbi munkában tesztelt a kutatócsoport Dirk Gillespievel együttműködésben [43–45], ezért itt a validálás visszafele is működik. A GCMC szimulációk ugyanis rendszerméret és mintavételezési problémákkal terheltek. Ha jó az egyezés a DFT-vel, akkor magabiztosabban fogadhatjuk el a szimulációs eredményeket.

3.1.2. A rés szélességének hatása

A rés szélességének változtatása jelentősen befolyásolja a póruson belüli ionmegoszlást, ezt a 3.2 ábra szemlélteti. A H csökkentésével az anionok még jobban kiszorulnak a pórusból, egyre kationszelektívebbé válik a rendszer. Ezt a hatást az ϵ csökkentése még inkább felerősíti az anionok fokozott kiszorításával. A rés szélességének a csökkentése és a rendszer dielektromos állandójának csökkentése együttesen növeli a szelektivitást.

A 3.3. ábra bal oldali paneljén az ionok száma látható ϵ^{sys} függvényében két különböző szélességű résre. A kation és anionok számának különbsége állandó ($\sigma=-0.1$ e/nm²), és mindkettő csökken, ahogy ϵ^{sys} csökken. Mivel az anionok száma gyakorlatilag zérushoz



3.3. ábra. Bal oldali panel: ionok száma ϵ^{sys} függvényében két különböző szélességű pórusra ($R=1$ és 3 nm). Jobb oldali panel: a rés szelektivitása ϵ^{sys} függvényében. $\sigma = -0.1$ e/nm², $c=0.1$ M.

tart, a szelektivitás jelentősen nő ϵ^{sys} csökkenésével, ahogy azt a 3.3. ábra jobb oldali panelje mutatja. Ha a rés elég széles, akkor a résben kialakulhat a tömbfázis, azaz a cella közepén a kation és anionkoncentráció közel azonos, ez értelemszerűen kevésbé szelektív rendszert eredményez. A negatívan töltött pórus szűkítésével a kationszelektivitás drasztikusan megnő az anionok kiszorulásának köszönhetően.

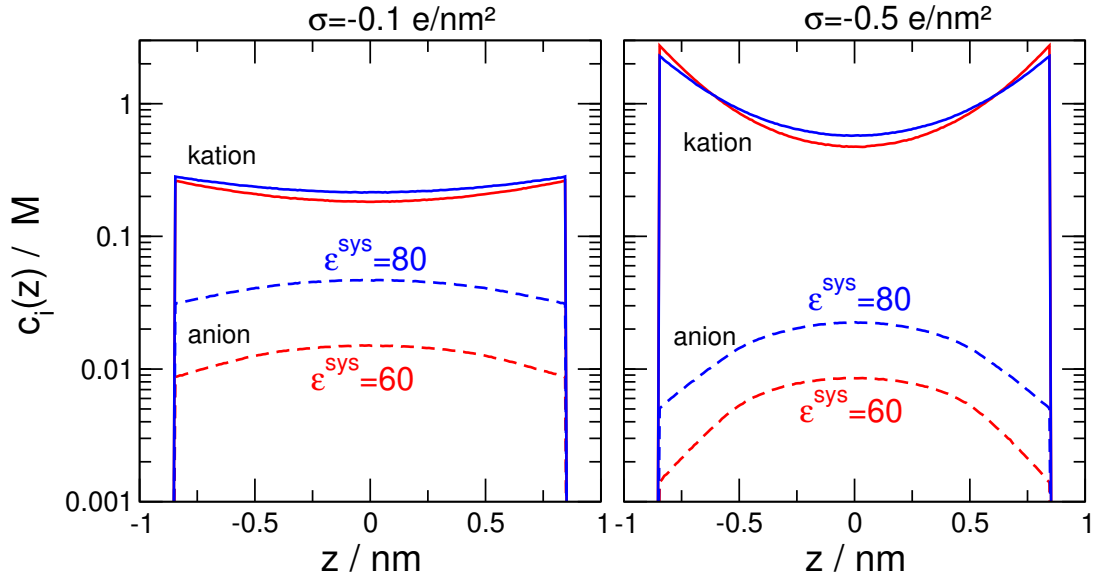
A pórusok kationszelektivitásának a rendszerparaméterektől való függése jól szemléltethető a skálázási megközelítés alkalmazásával, ami Sarkadi Zsófia munkája a kutatócsoportban. [46–48] Eszerint a szelektivitás jó közelítéssel egyértelműen, szigorúan monoton módon függ a

$$Du = -\frac{\sigma 8\pi l_B \lambda_D^2}{eR}, \quad (3.2)$$

skálázási paramétertől (Dukhin szám), ahol

$$\lambda_D = \left(\frac{2ce^2}{\epsilon_0 \epsilon^{\text{sys}} kT} \right)^{-1/2}, \quad (3.3)$$

a Debye-féle árnyékolási hossz 1:1 elektrolitra, $l_B = e^2/4\pi\epsilon_0\epsilon^{\text{sys}}kT$ a Bjerrum hossz. Lát-szik, hogy ha kisebb R , akkor nagyobb a Dukhin szám, és nagyobb a szelektivitás is. A szelektivitás végső soron attól függ, hogy a kettősrétegek mennyire lapolódnak át a pórus közepén. Ezt a λ_D/R arány határozza meg. Kisebb koncentráció esetén nagyobb a λ_D , azaz szélesebb a kettősréteg, tehát erősebb a szelektivitás is.



3.4. ábra. Résszerű pórusban a felületi töltéssűrűség (σ) hatása a koncentráció profilokra két dielektromos állandó érték (kék és piros görbék) mellett. A bal és jobb oldali panel $\sigma = -0.1$ és -0.5 e/nm^2 felületi töltéssűrűségekre vonatkozik. $R=1 \text{ nm}$, $c=0.1 \text{ M}$.

3.1.3. A felületi töltéssűrűség hatása

A felületi töltéssűrűség (σ) hatásáról az alábbi következtetéseket vontam le: a σ értékének növelése ugyanúgy elősegíti az ionok szétválását, mint az R és az ϵ csökkentése. A 3.4. ábrán a koncentrációprofilokon láthatjuk az $\epsilon=40, 60$ és 80 esetén milyen hatása van a felületi töltéssűrűség ötszörösére történő növelésének. A nagyobb σ azt jelenti, hogy több negatív töltés lesz a résszerű pórus felületén, ami az anionokat jobban kizárja és a fal, mint töltött felület mellett a kation koncentráció növekszik. Ez a kationszelektivitásnak kedvez.

A 3.5. ábra is jól demonstrálja a σ -nak ezt a hatását. Nagyobb σ értéknél nagyobb a kationszelektivitás. Ez a 3.2. egyenletből is látható, a Dukhin szám ugyanis egyenesen arányos σ -val.

A résszerű pórusokra kapott eredmények ilyen részletes bemutatásának az a célja, hogy a változtatott három paraméter (ϵ , a σ és R) hatásait külön külön is értelmezni tudjuk, így a pórus szelektivitására levont ok-okozati következtetéseink helytállóak legyenek a következő fejezetben bemutatandó eredmények előtt, ahol a pórusok geometriája változik, azaz rés, hengeres pórus és üreg esetén vizsgáljuk az ionmegoszlást. Tehát a három változó hatásáról összefoglalva résszerű pórusban a következőket mondhatjuk el: a résszélesség növelése csökkenti a kationszelektivitást, az ϵ csökkentése növeli a szelektivitást, míg a σ növelése növeli a szelektivitást.

3.1.4. A dimenzionalitás hatása: különböző geometriájú pórusokba történő ionmegoszlás

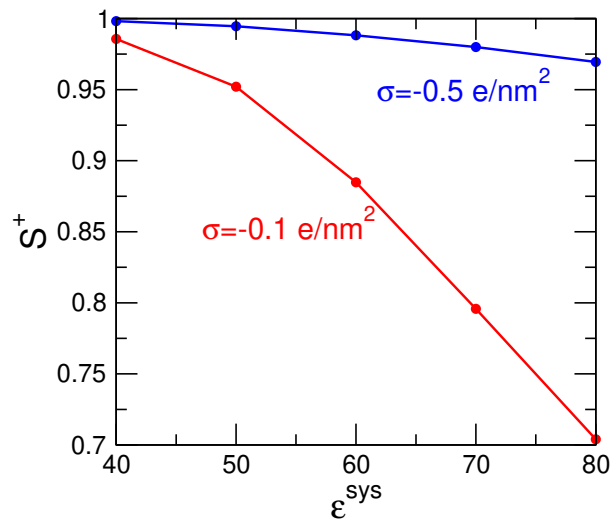
A különböző pórusokban az elektrolit oldat inhomogén rendszert alkot, ahol a töltött falak mellett elektrokémiai kettősrétegek alakulnak ki. Ezek szerkezetét befolyásolják a rendszer paraméterei, mint a rendszer geometriája, a pórusban a diektromos állandó értéke, a pórus mérete, a pórus falán lévő felületi töltéssűrűség, és az elektrolit koncentrációja.

A 3.6 ábra szemlélteti a háromféle geometria közti különbségeket. A különbség abban áll, hogy mekkora az adott geometria dimenzionalitása, azaz, hogy a tér hány dimenziójában „gömbül rá” az elektrolitra az öt körülvevő fal. Az ábrán a háromféle geometria látható balról jobbra.

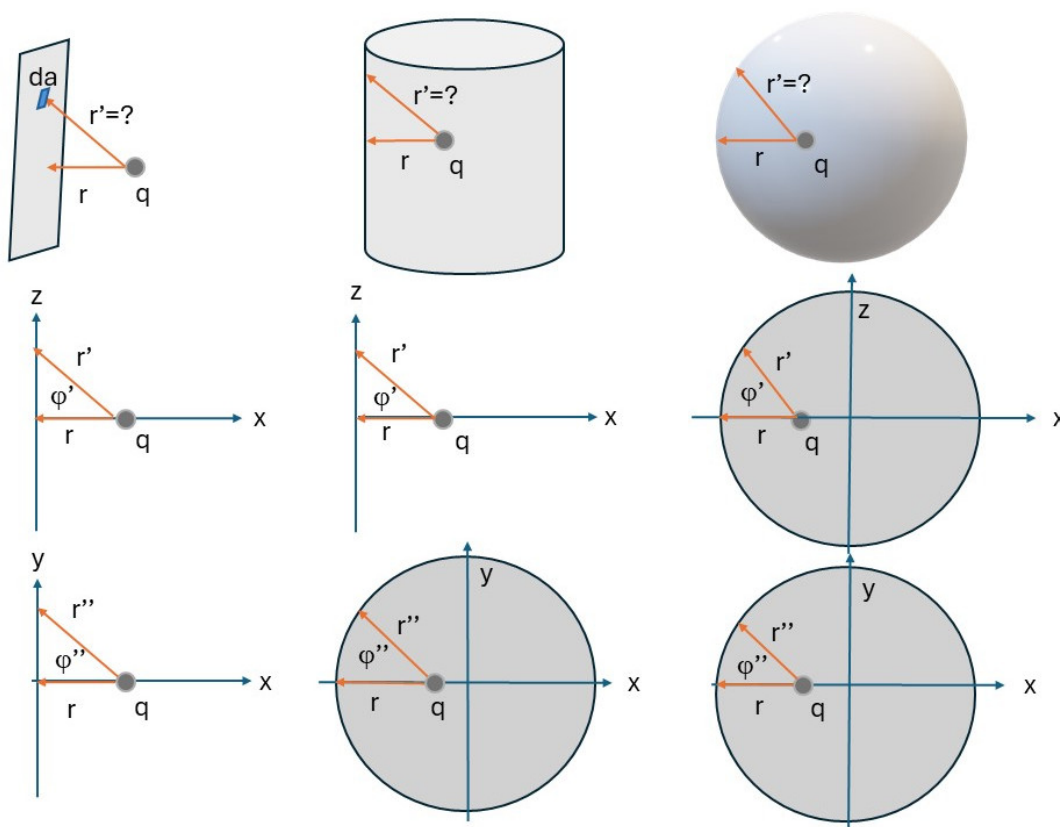
Vegyünk egy iont (q) a faltól merőlegesen r távolságra. A kettősréteg szerkezetét az befolyásolja, hogy ez az ion mennyire „érzi” azt a da felületelemet (és a rajta lévő felületi töltést), amit valamilyen ϕ' vagy ϕ'' szög alatt „lát”. Ha az x koordináta jelöli most a faltól való merőleges távolságot, akkor ezek a r' és r'' távolságok a Pitagorasz tételből következnek a z és y dimenziókban (bal oldali oszlop).

A pórus esetén (középső oszlop) z dimenzióban továbbra is „sík” a fal (az r' távolság ugyanaz, mint a rés esetében), de az x, y síkban a fal „ráhajlik” az ionra, azaz az r'' távolság kisebb lesz, mint a rés esetén.

Az üreg esetében (jobb oldali oszlop) minden dimenzióban „ráhajlik” a fal az ionra, azaz mind az r' , mind az r'' távolság kisebb lesz, mint a rés esetén. A nagyobb dimenzionalitású geometria esetén tehát egy ion erősebb vonzást tapasztal a töltött fal részéről.



3.5. ábra. A szelektivitás résszerű pórusban a diektromos állandó függvényében $R = 1 \text{ nm}$, $c = 0.1 \text{ M}$ mellett, $\sigma = -0.1$ és -0.5 e/nm^2 esetén

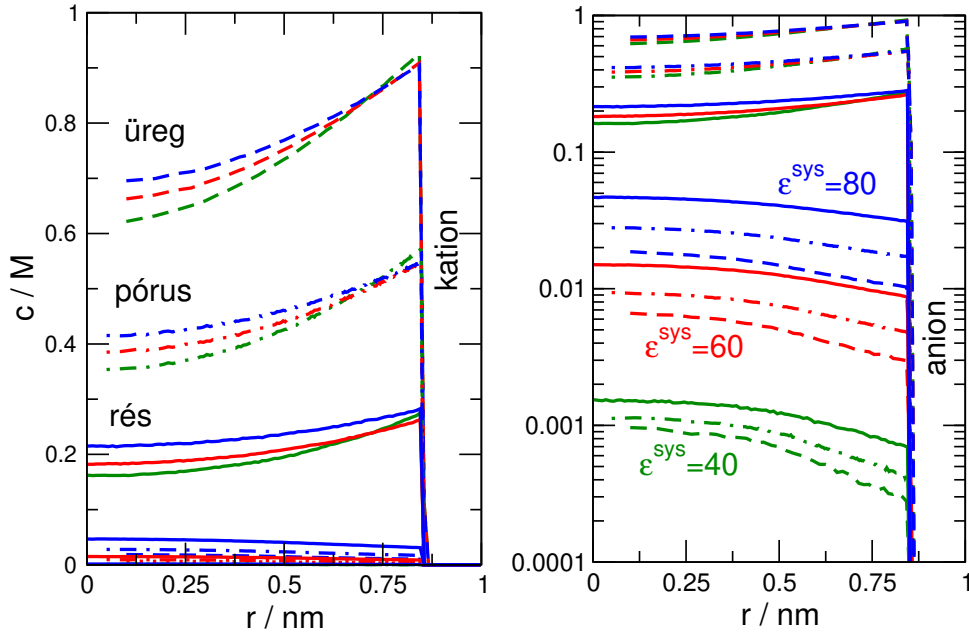


3.6. ábra. A dimenzionalitás szemléltetése különböző geometriák esetén annak alapján, hogy a különböző görbült felületek milyen elektrosztatikus hatást fejtenek ki egy ionra. Vegyünk egy iont (q) a faltól merőlegesen r távolságra. Az ion ϕ' vagy ϕ'' szögek alatt „látja” a da felületelemet (és a rajta lévő felületi töltést), és r' és r'' távolságokban van tőle. A rés esetén mindkét dimenzióban (z és y) sík fal határolja az iont. A pórus esetén (középső oszlop) z dimenzióban továbbra is „sík” a fal (az r' távolság ugyanaz, mint a rés esetében), de az x, y síkban az r'' távolság kisebb lesz, mint a rés esetén. Az üreg esetében (jobb oldali oszlop) minden dimenzióban kisebb lesz az r' és r'' távolság, mint a rés esetén.

Emiatt erősebb lesz az ellenionok (kationok) felhalmozódása és az anionok kizárása. A dimenzionalitás növekedése tehát várakozásaink szerint kedvez a kationszelektivitásnak.

Eredményeink alátámasztják ezt a feltételezést (3.7. ábra) A bal és a jobb oldali panel ugyanazokat az eredményeket mutatja, de a bal oldali lineáris skálán, míg a jobb oldali logaritmikus skálán. A bal oldali panel így a kationprofilok, míg a jobb oldali panel az anionprofilok szemléltetésére alkalmas.

Ahogy azt korábban is láttuk a résre, a diektromos állandó csökkentésével a kation- és anionprofilok is lejjebb tolnak, de az anionprofilok jobban. A geometriától úgy függenek a profilok, hogy az üregben nagyobbak a kationkoncentrációk, mint a pórusban, és a pórusban nagyobbak, mint résben. Ez amiatt van, amit a 3.6. ábrán elemeztem. A nagyobb dimenzionalitású pórusban a töltött fal mintegy „ráhajlik” az ionra, és így a fali töltések jobban ki tudják fejteni a hatásukat. Emiatt a rendelkezésre álló hely is kisebb



3.7. ábra. A rész, a pórus és az üreg (különböző vonaltípusok) koncentrácioprofiljai különböző dielektromos állandókra (különböző színek). A bal oldali panel lineáris, míg a jobb oldali panel logaritmikus skálán mutatja ugyanazokat az eredményeket. $c=0.1$ M, $\sigma=-0.1$ e/nm², $R=1$ nm.

a nagyobb dimenzionalitású pórusban, ami szintén a kationkoncentrációk növekedésének irányába hat.

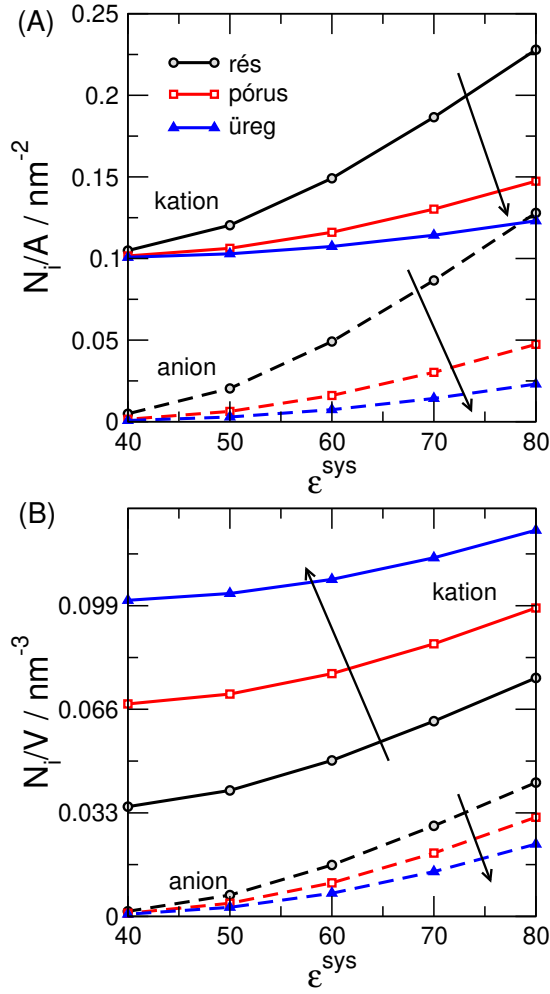
Az anionkoncentrációkra az ellenkező viselkedés igaz, azaz üregben kisebbek az anionkoncentrációk, mint a pórusban, és a pórusban kisebbek, mint részben.

Érdekes módon a kation- és anionprofilok különbözőképpen csoportosulnak. A kationprofilok kevésbé függenek a dielektromos állandótól. A különböző geometriák sokkal jobban befolyásolják azt, hogy mennyire válnak szét. Ez amiatt van, hogy a kationkoncentrációk nagyok és a rendelkezésre álló hely nagysága jobban befolyásolja a lokális koncentrációjukat.

Az anionok esetében ez fordítva van. A különböző geometriához tartozó profilok csoportosulnak egybe és inkább a dielektromos állandók választják szét az anion profilokat.

A 3.8 ábra a felületegységre (A ábra) és térfogategységre (B ábra) normalizált részecskeszámokat mutatja a három vizsgált geometria esetén az ϵ^{sys} függvényében (a felületek, A , és térfogatok, V , a 3.1 táblázatban található). A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg.

A felületegységre eső részecskeszámok (A ábra) esetén látható, hogy a kation és anion értékek különbsége állandó, mivel a felületi töltéssűrűség állandó, $\sigma=-0.1$ e/nm². Ahogy ϵ^{sys} csökken, a részecskeszámok is csökkennek mindkét ion esetén a solvataációs büntetésnek köszönhetően (2.12 egyenlet). Az anionok száma gyakorlatilag nullává válik



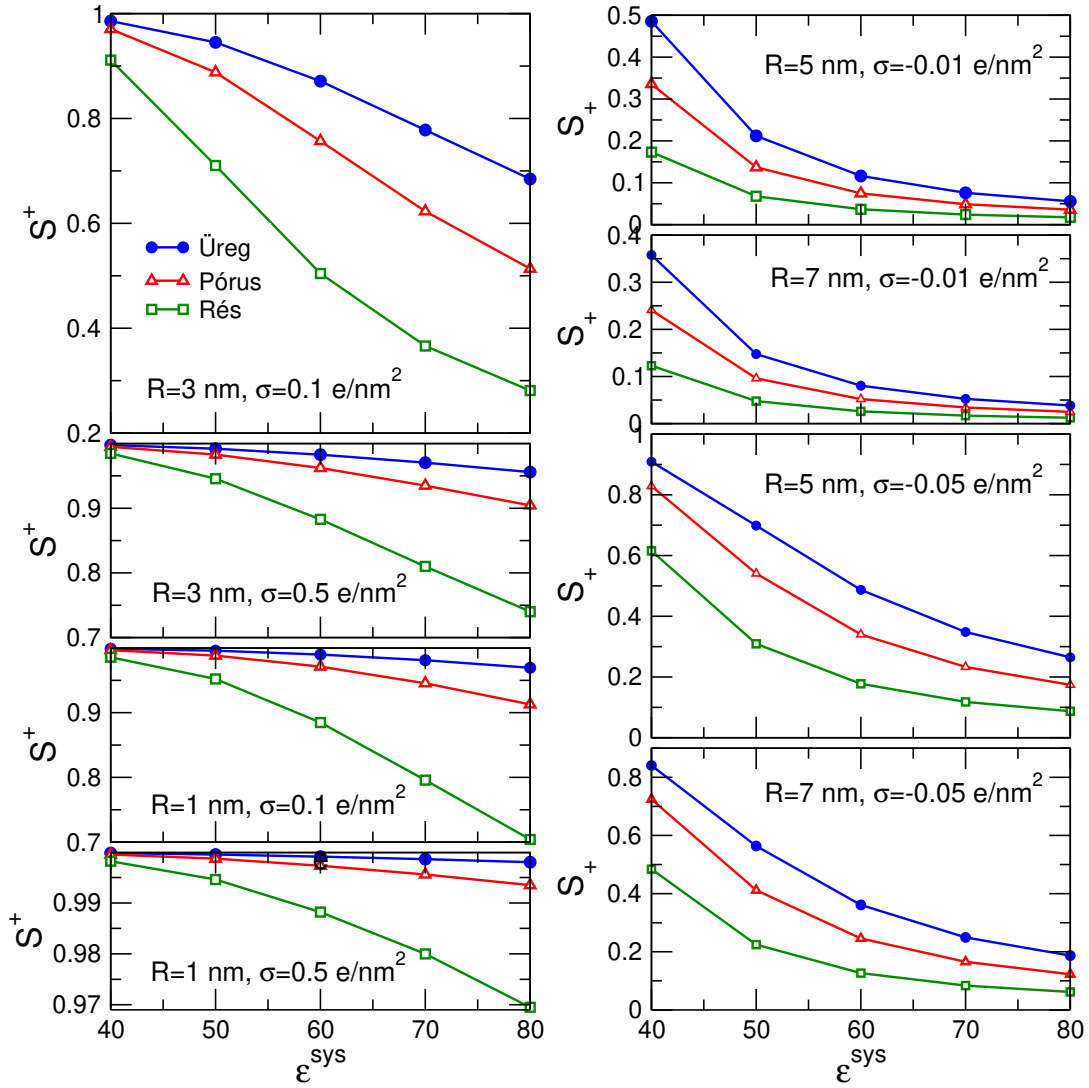
3.8.  bra. Az ionok s am nak sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák esetén (eltérő színekkel jelölve) a rendszer dielektromos állandójának függvényében $R=3$ nm p russug r esetén. A kationok s ama folyat nos vonallal, az anionok s ama szaggatott vonallal jelölve. Az A  s B ábra a felület A ill. térfogategységre V normalizált r szecseks amokat mutatja. A felületi töltéssűrűség értéke: $\sigma = -0.1 \text{ e}/\text{nm}^2$, az elektrolit koncentrac  ja $c_i^{\text{res}} = 0.1 \text{ M}$.

3.1. táblázat. A felületek és térfogatok a különböző geometriákban és azok arányai. L a szimulációs cella hossza abban az irányban, ahol a rendszer homogén.

Geometria	A	V	A/V
r�s	$2L^2$	$2RL^2$	$1/R$
hengeres pórus	$2R\pi L$	$R^2\pi L$	$2/R$
gömbszerű üreg	$4\pi R^2$	$4\pi R^3/3$	$3/R$

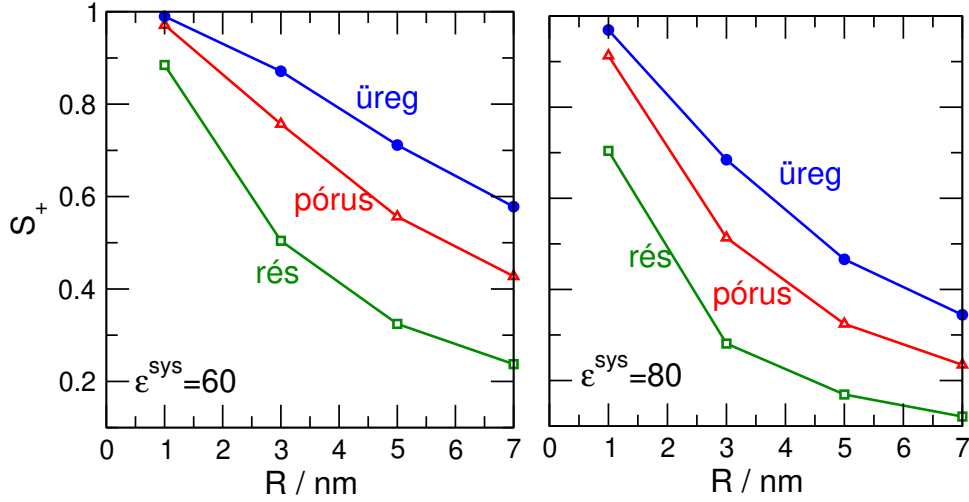
$\epsilon^{\text{sys}} \rightarrow 40$ esetben, és a pórus egyre kat nszelekt vebb  válik ϵ^{sys} csökkenésével. Az N_i/A értékek cs kkesnek a dimenzionalitás növekedésével, mert egyre kevesebb hely áll az ionok rendelkezésére.

Ezt a megállapítást támasztja alá az ábra B része, ahol a térfogattal normalizálunk.



3.9. ábra. Szelektivitási görbék a dielektromos állandó függvényében különböző pórus méretekre és felületi töltéssűrűségekre. A bal oldali ábra $R=1$ és $R=3$ nm-re mutatja az eredményeket, míg a jobb oldali ábra $R=5$ és $R=7$ nm-re. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg. A bal oldali ábrán a kisebb pórusméretekhez nagyobb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a szelektív esetet reprezentálja, míg a jobb oldali ábrán a nagyobb pórusméretekhez kisebb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a kevésbé szelektív esetet reprezentálja. $c=0.1$ M.

A kationok sűrűsége nagyobb dimenzionalitású geometriák esetén nagyobb. A tökéletes anionkizárás határesetében ($\epsilon^{\text{sys}} \rightarrow 40$), a kationok sűrűsége a pórusban kétszer akkora mint rés geometria esetén és háromszorosa üreg esetében. Ez úgy érthető meg, ha feltételezzük, hogy az anionkizárás tökéletes, így a felületi töltést, $|\sigma|A$, csak a minimális számú kation semlegesíti, $\bar{c}_+ V e$, ahol A a σ töltéssűrűséget hordozó fal területe, V a bezárt régió



3.10. ábra. A szelektivitás a pórus sugarának a függvényében $\epsilon^{\text{sys}} = 80$ (jobb oldali panel) és $\epsilon^{\text{sys}} = 60$ (bal oldali panel) dielektromos állandókra. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg. $\sigma = -0.1 \text{ e/nm}^2$ és $c = 0.1 \text{ M}$

térfogata, és $\bar{c}_+$ az átlagos kationkoncentráció. Ekkor $|\sigma|A = \bar{c}_+Ve$, és így

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{e} \frac{A}{V}. \quad (3.4)$$

A különböző geometriákra vonatkozó A és V értékeket behelyettesítve (3.1 táblázat) azt kapjuk, hogy $A/V = 1/R$ résre, $A/V = 2/R$ pórusra, $A/V = 3/R$ üregre, röviden $A/V = d_c/R$. $\bar{c}_+$ tehát arányos a d_c értékkel:

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{e} \frac{d_c}{R}. \quad (3.5)$$

Ez az egyszerű levezetés megmagyarázza a 3.7. ábrán látható kationprofilok és a 3.8B ábrán látható átlagos sűrűségek viselkedését. A problémát a felületi energetika és a görbület szempontjából is meg lehet közelíteni [49], ahogy az a 3.6 ábrán történt.

A szelektivitási görbéket a dielektromos állandó függvényében a 3.9 ábra mutatja. A bal oldali ábra $R = 1$ és 3 nm -re mutatja az eredményeket, míg a jobb oldali ábra $R = 5$ és 7 nm -re. A különböző színek a különböző geometriáknak felelnek meg (kék: üreg, piros: pórus, zöld: rés). A bal oldali ábrán a kisebb pórusméretekhez nagyobb felületi töltéssűrűségeket használok, ez az ábra tehát a szelektív esetet reprezentálja. A jobb oldali ábra ezzel szemben a kevésbé szelektív esetet mutatja, amikor nagyobb pórusugárhoz kisebb σ -t választottam.

A görbék minden esetben azt a trendet követik, hogy (1) az üreghöz tartozó szelektivitások nagyobbak, mint a pórushoz tartozó szelektivitások, amik nagyobbak, mint a réshez tartozó szelektivitások, és (2) a szelektivitás minden esetben nő ϵ^{sys} csökkentésé-

vel. A görbék alakját nézve az látszik, hogy nagy szelektivitások esetén a függvény alulról konkáv, míg kis szelektivitások esetén alulról konvex. Ez azért van, mert a teljes ϵ^{sys} tartományra szigmoid alakú görbét kapnánk, hasonlóan Sarkadi Zsófia munkáihoz. [46–48]

A szelektivitás pórus-sugártól való függését mutatja a 3.10. ábra. A pórus sugarának növekedésével csökken a szelektivitás, mivel szélesebb pórus esetén a kettősrétegek kevésbé lapolódnak át a pórus közepén. Ez összhangban van a skálázási elmélettel. [46–48] A görbék alakja is a 3.8. ábrához hasonlóan szigmoid alakot sejtett.

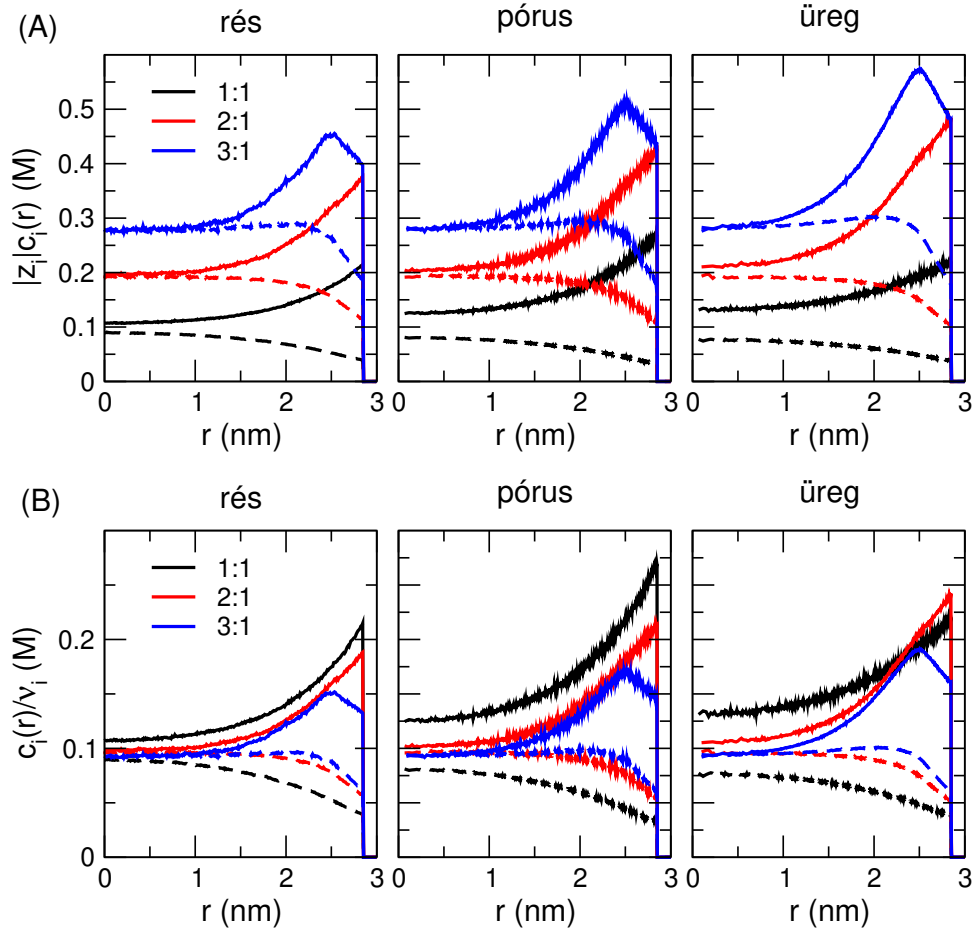
3.2. Eredmények multivalens elektrolitokra

Ebben a fejezetben tárgyalom a multivalens eseteket, azaz azokat az elektrolitokat, ahol a kation kétszeresen vagy háromszorosan pozitívan töltött, az anion pedig az előző fejezethez hasonlóan egyszeresen negatívan töltött. Bár sokféle változóval végeztünk számításokat ($\epsilon^{\text{sys}}, \sigma, R$), alapvetően ugyanazon jelenségeket tapasztaltuk, mint az 1:1 esetben. Ezért itt az $R=3$ nm, $\sigma=-0.1$ e/nm² és $c=0.1$ M esetre vonatkozóan mutatom be a legtöbb eredményt.

A legfontosabb különbség a monovalens és multivalens esetek között az, hogy a multivalens kationok erősebben korrelálnak mind a negatívan töltött fallal, mind az anionokkal, mint a monovalens kationok. Ennek egyik megnyilvánulási formája a töltésinverzió jelensége. Ez 2:1 vagy 3:1 elektrolit oldat és nagy felületi töltéssűrűség esetén lép fel, amikor a multivalens kationok erősen vonzódnak a negatívan töltött falhoz, úgymond „túltöltik” azt, ami miatt a fal virtuálisan pozitívan töltöttnek mutatkozik. Ez az ellenionok (kationok) rétegén túl egy második anion többlet réteget eredményez, ami a potenciálprofilban is megmutatkozik. Ezt a jelenséget nevezzük töltésinverziónak.

A másik fontos jelenség az „anionszivárgás”, ami akkor lép fel, amikor a kationok erősebben hatnak kölcsön az anionokkal, mint a falon lévő töltésekkel (moderált σ). Ekkor a kationok mintegy „beviszik” magukkal az anionokat a pórusba, ezzel csökkentve a kationszelektivitást.

Az általunk vizsgált rendszerekben a $\sigma=-0.1$ e/nm² felületi töltéssűrűség érték esetén inkább az utóbbi jelenséggel találkozunk. (Az összehasonlíthatóság kedvéért az előző fejezetben bemutatott 1:1 elektrolitra kapott eredményeket ennek a fejezetnek az ábráin is feltüntettem.) A 3.11A ábra a töltésszámokkal szorzott koncentrácioprofilokat mutatja. Ennek az ábrázolásmódnak az az előnye, hogy a kation- és anionprofilok különbsége a töltésprofil adja, a két görbe közötti terület tehát a σ fal töltéssel hozható kapcsolatba. Látható, hogy a 2:1 rendszerben a profilok a 0.2 M, míg a 3:1-es rendszerben a 0.3 M értékhez közelítenek a pórus közepén ($r=0$). Ennek a magyarázata egyszerűen az, hogy a divalens kationok kétszer, a trivalens kationok háromszor annyi töltést szolgáltatnak,



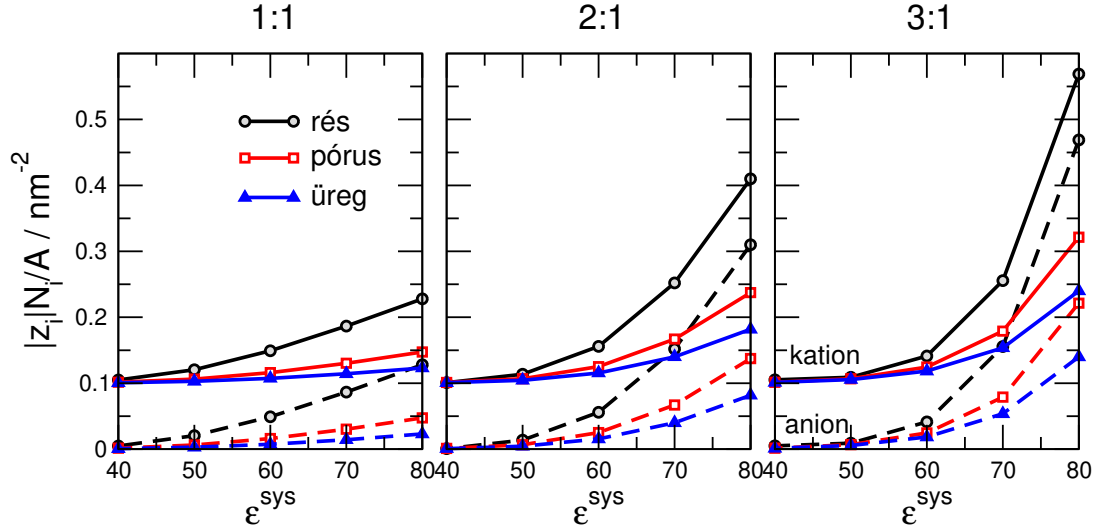
3.11. ábra. (A) A töltésszámokkal szorzott koncentrációprofilok. (B) A sztöchiometriai együtthatókkal osztott koncentrációprofilok. A különböző panelek a különböző geometriákra vonatkozó eredményeket mutatják, egy panelen belül pedig a különböző elektrolitokra vonatkozó eredmények találhatók. Paraméterek: $R=3$ nm, $\epsilon^{\text{sys}}=80$, $\sigma=-0.1$ e/nm² és $c^{\text{res}}=0.1$ M.

az anionok koncentrációja pedig ehhez igazodik.

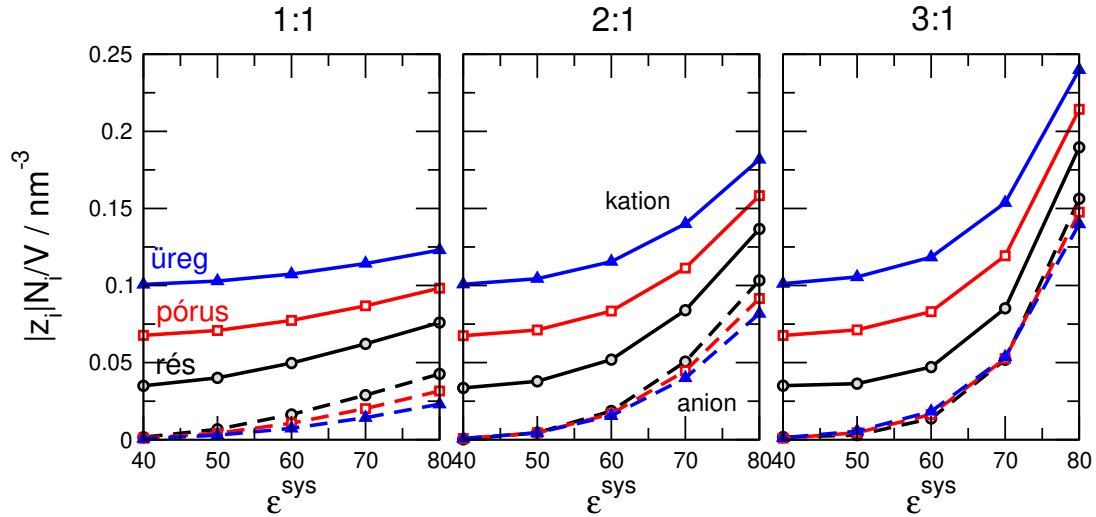
A 3.11B ábra a sztöchiometriai együtthatóval osztott koncentrációprofilokat mutatja. Ennek az ábrázolásmódnak az az előnye, hogy a kation- és az anionprofilok ugyanahhoz az értékhez tartanak a pórus közepén ($r=0$) a különböző elektrolitokra (már amennyiben kialakul a pórus közepén egy tömbfázis), így összehasonlíthatóvá válnak. A sztöchiometriai együttható az anionra 2 a 2:1-es rendszerben, míg 3 a 3:1-es rendszerben ($\nu_- = z_+$ és $\nu_+ = |z_-|$ a töltéssemlegesség feltétele miatt).

Megfigyelhetjük, hogy az 1:1 elektrolittól a 3:1 elektrolit felé haladva egyre inkább kialakul a tömbfázis: a multivalens elektrolitokra kisebb a Debye-féle árnyékolási hossz, és így a kettősrétegek vastagsága. A multivalens kationok jobban vonzódnak a töltött falhoz.

Azt is megfigyelhetjük, hogy az 1:1 rendszertől a 3:1 rendszer felé haladva az anionprofilok nőnek, azaz anionszivárgás alakul ki. Ennek az a magyarázata, hogy a multivalens



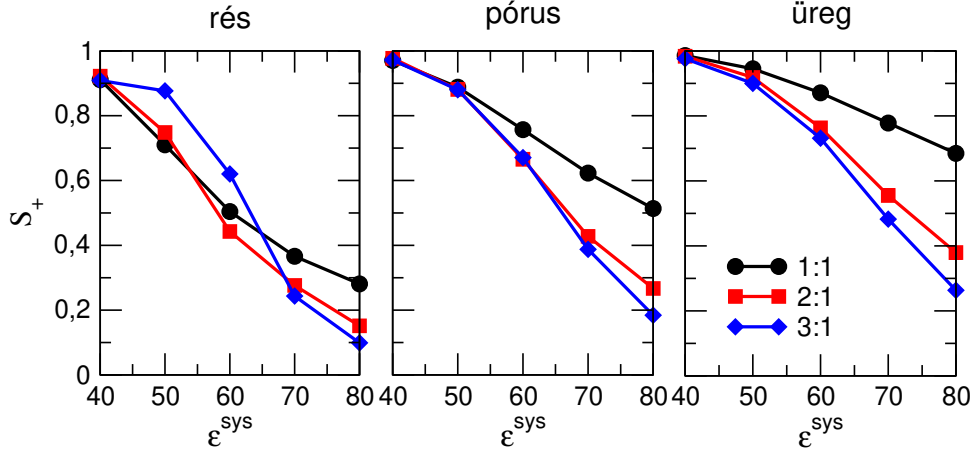
3.12. ábra. Az ionok számának sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák (eltérő színekkel jelölve) és ionarányok esetén (eltérő panelek) a rendszer dielektromos állandójának függvényében. A kationok száma folytonos vonallal, az anionok száma szaggatott vonallal jelölve. Az ábra a felülettel (A) normalizált illetve a töltésszám abszolút értékével szorzott részecseszámokat mutatja. Paraméterek: $R=3$ nm, $\sigma=-0.1$ e/nm², $c_+^{\text{res}}=0.1$ M.



3.13. ábra. Az ionok számának sokaságátlaga a különböző dimenzionalitású geometriák (eltérő színekkel jelölve) és ionarányok esetén (eltérő panelek) a rendszer dielektromos állandójának függvényében. A kationok száma folytonos vonallal, az anionok száma szaggatott vonallal jelölve. Az ábra a térfogattal (V) normalizált illetve a töltésszám abszolút értékével szorzott részecseszámokat mutatja. Paraméterek: $R=3$ nm, $\sigma=-0.1$ e/nm², $c_+^{\text{res}}=0.1$ M.

kationok erősen korrelálnak az anionokkal és így mintegy „becipelik” őket magukkal a pórusba. Az anionszivárgás miatt romlik a kationszelektivitás a multivalens rendszerekben.

A 3.12. és 3.13. ábrák hasonlóak a 3.8. ábrához: a pórus felületével illetve a pórus térfogatával normalizált átlagos részecseszámot mutatják azzal a különbséggel, hogy itt szorzunk a töltésszámok abszolút értékével. Az ábrák diszkussziója hasonló a 3.8.



3.14. ábra. A kationszelektivitás a különböző dimenzionalitású geometriák (különböző panelek) és ionarányok (különböző színek) esetén a rendszer dielektromos állandójának függvényében.

ábrához, ezért itt a különböző elektrolitok közötti különbségekre koncentrálok. Mivel a töltésszámmal szorzunk, teljes anionkizárás esetén a $z_+ N_+ / A$ értékek a 0.1 e/nm^2 értékhez tartanak, azaz a kationok semlegesítik a felületi töltést.

Az 1:1 elektrolitoktól a 3:1 elektrolitok felé haladva mind a kationok és az anionok száma nő. Ennek oka a profilok diszkussziójánál már említett anionszivárgás, amit viszont a multivalens kationok és az anionok közötti erős korreláció okoz.

Multivalens ionok esetén a $\bar{c}_+$ és a d_c közötti összefüggés módosul, mivel most $z_+ \bar{c}_+ V e$ számú kation semlegesíti a σ töltéssűrűséget. Ekkor

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{z_+ e} \frac{A}{V}. \quad (3.6)$$

és

$$\bar{c}_+ = \frac{|\sigma|}{z_+ e} \frac{d_c}{R}. \quad (3.7)$$

A 3.13 ábrán tehát ennek megfelelően az $\epsilon \rightarrow 40$ határesetben a $|z_i|$ -vel szorzott átlagos kationsűrűségek a d_c -k (1:2:3) arányában skálázódnak.

A 3.14 ábra a szelektivitásokat mutatja a dielektromos állandó függvényében. A szelektivitást most a

$$S_+ = \frac{z_+ N_+ - |z_-| N_-}{z_+ N_+ + |z_-| N_-} \quad (3.8)$$

egyenlettel definiáljuk. Mindegyik geometriára érvényes, hogy a kation töltésének növekedésével csökken a szelektivitás az anionszivárgás miatt. A rész esetén a 3:1 görbe viselkedése különös, amire eddig nem találtunk magyarázatot.

4. fejezet

Összefoglalás

Dolgozatomban azt vizsgáltam, hogy milyen mértékben adszorbeálódnak a kationok és az anionok különböző geometriájú (rés, hengeres pórus, gömbszerű üreg) töltött pórusokba egy adott koncentrációjú ($c^{\text{res}}=0.1$ M) és dielektromos állandójú ($\epsilon^{\text{res}}=80$) tömbfázisból. A pórusok negatív töltése miatt ezek az inhomogén rendszerek kationszelektívek. Arra voltam kíváncsi, hogy ez a kationszelektivitás hogy változik, ha

- lecsökkentem az inhomogén pórusos rendszer dielektromos állandóját (ϵ^{sys}),
- megváltoztatom a pórus dimenzionalitását (d_c), azaz változtatom a geometriát rés, a hengeres pórus, és a gömbszerű üreg között,
- megnövelem a kationok töltését ($z_+=1, 2, 3$).

Azt találtam, mind ϵ^{sys} csökkentése, mind a dimenzionalitás növelése (rés $\rightarrow$ pórus $\rightarrow$ üreg; $d_c=1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$) a kationszelektivitás növekedésének irányába hat, azonban a kationok töltésének a növelése anionszivárgást eredményez.

Dolgozatom folytatásaként szeretném megvizsgálni, hogy viselkednek a fent leírt elektrolitok az ionátmérő változtatásával, valamint, hogy ha a falon változtatom a töltések eloszlását, azaz ha a fali töltéseket nem egyenletesen oszlatom el, hanem lokalizálva.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Dr. Dirk Gillespienek, hogy a rés-szerű pórusra vonatkozó DFT eredményeket rendelkezésemre bocsátotta. Köszönöm témavezetőimnek Dr. Valiskó Mónikának és Dr. Boda Dezsőnek mind a szakmai, mind a lelki támogatást, amit a dolgozat elkészítése során kaptam tőlük. Továbbá köszönöm Dr. Sarkadi Zsófia Juditnak és Dr. Ható Zoltánnak, hogy mindig bátran fordulhattam hozzájuk hogyha valamilyen technikai problémába ütköztem.

Irodalomjegyzék

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. *Nat. Mater.*, 7(11):845–854, 2008.
- [2] D. Gillespie. High energy conversion efficiency in nanofluidic channels. *Nano Lett.*, 12(3):1410–1416, 2012.
- [3] M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185):301–310, 2008.
- [4] J. Cartailier, Z. Schuss, and D. Holcman. Analysis of the Poisson-Nernst-Planck equation in a ball for modeling the voltage-current relation in neurobiological microdomains. *Phys. D: Nonlinear Phenome.*, 339:39–48, 2017.
- [5] W. Rocchia, E. Alexov, and B. Honig. Extending the applicability of the nonlinear Poisson-Boltzmann equation: Multiple dielectric constants and multivalent ions. *J. Phys. Chem. B*, 105(28):6507–6514, 2001.
- [6] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, D. Gillespie, B. Eisenberg, and M. K. Gilson. Ions and inhibitors in the binding site of HIV protease: Comparison of monte carlo simulations and the linearized poisson-boltzmann theory. *Biophys. J.*, 96(4):1293–1306, 2009.
- [7] K. Immadisetty, B. Sun, and P. M. Keken-Huskey. Structural changes beyond the EF-hand contribute to apparent calcium binding affinities: Insights from parvalbumins. *J. Phys. Chem. B*, 125(24):6390–6405, 2021.
- [8] W. Nonner, L. Catacuzzeno, and B. Eisenberg. Binding and selectivity in L-type calcium channels: A mean spherical approximation. *Biophys. J.*, 79(4):1976–1992, 2000.
- [9] D. Boda, D. Henderson, and D. Gillespie. The role of solvation in the binding selectivity of the L-type calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 139(5):055103, 2013.

- [10] M. Valiskó and D. Boda. Unraveling the behavior of the individual ionic activity coefficients on the basis of the balance of ion-ion and ion-water interactions. *J. Phys. Chem. B*, 119(4):1546–1557, 2015.
- [11] H. Zhang and G. M. Geise. Modeling the water permeability and water/salt selectivity tradeoff in polymer membranes. *J. Membr. Sci.*, 520:790–800, 2016.
- [12] A. Yaroshchuk, M. L. Bruening, and E. Zholkovskiy. Modelling nanofiltration of electrolyte solutions. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 268:39–63, 2019.
- [13] K. Chang, H. Luo, and G. M. Geise. Water content, relative permittivity, and ion sorption properties of polymers for membrane desalination. *J. Membrane Sci.*, 574:24–32, 2019.
- [14] A. E Yaroshchuk. Dielectric exclusion of ions from membranes. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 85(2–3):193–230, 2000.
- [15] E. S. Zofchak, Z. Zhang, N. Marioni, T. J. Duncan, H. S. Sachar, A. Chamseddine, B. D. Freeman, and V. Ganesan. Cation–ligand interactions dictate salt partitioning and diffusivity in ligand-functionalized polymer membranes. *Macromolecules*, 55(6):2260–2270, 2022.
- [16] V. Freger. Dielectric exclusion, an éminence grise. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 319:102972, 2023.
- [17] S. M. Bannon and G. M. Geise. Application of the Born model to describe salt partitioning in hydrated polymers. *ACS Macro Lett.*, 13(5):515–520, 2024.
- [18] S. M. Bannon and G. M. Geise. Influence of donnan and dielectric exclusion on ion sorption in sulfonated polysulfones. *J. Membr. Sci.*, 694:122396, 2024.
- [19] A. Szymczyk and P. Fievet. Investigating transport properties of nanofiltration membranes by means of a steric, electric and dielectric exclusion model. *J. Membr. Sci.*, 252(1–2):77–88, 2005.
- [20] S. Senapati and A. Chandra. Dielectric constant of water confined in a nanocavity. *J. Phys. Chem. B*, 105(22):5106–5109, 2001.
- [21] V. Kumar and F. Rodríguez-Reinoso. Co-adsorption of N_2 in the presence of CH_4 within carbon nanopores: evidence from molecular simulations. *Nanotechnology*, 24(3):035401, 2012.

- [22] J. Mittal and R. B. Best. Thermodynamics and kinetics of protein folding under confinement. *PNAS*, 105(51):20233–20238, 2008.
- [23] N. Song, T. Kakuta, T.-a. Yamagishi, Y.-W. Yang, and T. Ogoshi. Molecular-scale porous materials based on pillar[n]arenes. *Chem*, 4(9):2029–2053, 2018.
- [24] Z. Zhu, D. Wang, Y. Tian, and L. Jiang. Ion/molecule transportation in nanopores and nanochannels: From critical principles to diverse functions. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(22):8658–8669, 2019.
- [25] G. Chen. Donnan equilibrium revisited: Coupling between ion concentrations, osmotic pressure, and donnan potential. *J. Micromech. Mol. Phys.*, 07(02):127–134, 2022.
- [26] S. A. Barr and A. Z. Panagiotopoulos. Grand-canonical Monte Carlo method for Donnan equilibria. *Phys. Rev. E*, 86(1), 2012.
- [27] J. Landsgesell, P. Hebbeker, O. Rud, R. Lunkad, P. Košován, and C. Holm. Grand-reaction method for simulations of ionization equilibria coupled to ion partitioning. *Macromolecules*, 53(8):3007–3020, 2020.
- [28] D. Boda and D. Gillespie. Distribution of ions between different dielectric media: Direct simulation of the Donnan equilibrium in the grand canonical ensemble. *J. Mol. Liq.*, 391:123372, 2023.
- [29] D. Boda, D. Henderson, B. Eisenberg, and D. Gillespie. A method for treating the passage of a charged hard sphere ion as it passes through a sharp dielectric boundary. *J. Chem. Phys.*, 135(6):064105, 2011.
- [30] D. Boda, T. Varga, D. Henderson, D. D. Busath, W. Nonner, D. Gillespie, and B. Eisenberg. Monte Carlo simulation study of a system with a dielectric boundary: Application to calcium channel selectivity. *Mol. Simulation*, 30(2-3):89–96, 2004.
- [31] E. Sánchez-Arellano, W. Olivares, M. Lozada-Cassou, and F. Jiménez-Ángeles. Electrokinetic properties of monovalent electrolytes confined in charged nanopores: Effect of geometry and ionic short-range correlations. *J. Colloid Interf. Sci.*, 330(2):474–482, 2009.
- [32] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford, New York, 1987.
- [33] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulations*. Academic Press, San Diego, 1996.

- [34] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equations of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [35] D.J. Adams. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Mol. Phys.*, 28(5):1241–1252, 1974.
- [36] G. E. Norman and V. S. Filinov. Investigations of phase transitions by a Monte-Carlo method. *High Temperature (USSR)*, 7:216–222, 1969.
- [37] A. Malasics and D. Boda. An efficient iterative grand canonical monte carlo algorithm to determine individual ionic chemical potentials in electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 132(24):244103, 2010.
- [38] J. P. Valleau and L. K. Cohen. Primitive model electrolytes 1. Grand canonical Monte-Carlo computations. *J. Chem. Phys.*, 72:5935–5941, 1980.
- [39] M. Born. Volumen und hydrationswärme der ionen. *Z. Phys.*, 1:45–48, 1920.
- [40] E. Mádaí, M. Valiskó, A. Dallos, and D. Boda. Simulation of a model nanopore sensor: Ion competition underlines device behavior. *J. Chem. Phys.*, 147(24):244702, 2017.
- [41] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Coupling Poisson-Nernst-Planck and density functional theory to calculate ion flux. *J. Phys. Condens. Matter*, 14(46):12129–12145, 2002.
- [42] D. Gillespie, W. Nonner, and R. S. Eisenberg. Density functional theory of charged, hard-sphere fluids. *Phys. Rev. E*, 68(3):031503, 2003.
- [43] M. Valiskó, D. Gillespie, and D. Boda. Selective adsorption of ions with different diameter and valence at highly-charged interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 111(43):15575–15585, 2007.
- [44] M. Valiskó, T. Kristóf, D. Gillespie, and D. Boda. A systematic Monte Carlo simulation study of the primitive model planar electrical double layer over an extended range of concentrations, electrode charges, cation diameters and valences. *AIP Adv.*, 8(2), 2018.
- [45] D. Gillespie, M. Valiskó, and D. Boda. Electrostatic correlations in electrolytes: Contribution of screening ion interactions to the excess chemical potential. *J. Chem. Phys.*, 155(22):221102, 2021.

- [46] Zs. Sarkadi, D. Fertig, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. From nanotubes to nanoholes: scaling of selectivity in uniformly charged nanopores through the Dukhin number for 1:1 electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 154(15):154704, 2021.
- [47] Zs. Sarkadi, D. Fertig, M. Valiskó, and D. Boda. The Dukhin number as a scaling parameter for selectivity in the infinitely long nanopore limit: extension to multivalent electrolytes. *J. Mol. Liq.*, 357:119072, 2022.
- [48] Zs. Sarkadi, Z. Ható, M. Valiskó, and D. Boda. Scaling for selectivity in finite nanopores for 1:1 electrolytes: the dependence of predictability of device behavior on system parameters. *J. Mol. Liq.*, 387:122571, 2023.
- [49] J. Groenewold. Surface free energy of electrolytes near curved interfaces. *J. Chem. Phys.*, 107(22):9668–9676, 1997.