



Pannon Egyetem  
Intézményi Tudományos Diákköri  
Konferencia  
2022



Kálium és kalcium ionok versengése nanopórusokban:  
redukált modell építése és kísérleti adatokhoz való  
kalibrálása

Készítette: Fábián Hajnalka, Vegyészmérnök B.Sc.

Témavezetők: Dr. Boda Dezső és Dr. Valiskó Mónika

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Természettudományi Központ

Komplex Molekuláris Rendszerek Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2022.11.06.



# Tartalomjegyzék

|                                                                    |           |
|--------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Bevezetés</b>                                                | <b>1</b>  |
| <b>2. Modell és módszer</b>                                        | <b>7</b>  |
| 2.1. A membrán, a pórus és az elektrolit modellje . . . . .        | 7         |
| 2.2. A pórustöltések modelljei . . . . .                           | 9         |
| 2.3. NP+LEMC módszer . . . . .                                     | 11        |
| 2.4. Sorba kapcsolt ellenállások modellje . . . . .                | 14        |
| <b>3. Eredmények</b>                                               | <b>16</b> |
| 3.1. Pórusbeli diffúziós állandó illesztése . . . . .              | 17        |
| 3.2. Feszültség-függés . . . . .                                   | 18        |
| 3.3. Pórushossz-függés . . . . .                                   | 21        |
| 3.4. A felületi töltések lokalizálása . . . . .                    | 23        |
| 3.5. Az anion pórusbeli diffúziós együtthatójának hatása . . . . . | 28        |
| 3.6. A lokalizált töltések különböző modelljeinek hatása . . . . . | 30        |
| <b>4. Összefoglalás</b>                                            | <b>33</b> |

# Kivonat

A dolgozat célja nanoeszközök, ezen belül nanopórusok működési mechanizmusainak megértése mikroszkopikus modellek és számítógépes szimulációk segítségével. Modellalkotási módszerem az eszköz alapú megközelítésen nyugszik, mely szerint a modell célja az eszköz válaszfüggvényének, azaz a bemeneti és kimeneti mennyiségek közötti összefüggésnek a reprodukálása. Egy negatívan töltött nanopórusban a kísérletileg vezérelhető bemeneti paraméterek a membrán két oldala között lévő elektromos feszültség illetve az ionkoncentrációk, míg a kimeneti paraméterek az ionáramok. Monovalens és divalens kationok közötti versengést vizsgálok a divalens kation móltörtjének függvényében. Megmutatom, hogy ez a versengés jól leírható egy redukált modell segítségével, melyben az ionokat explicit, míg a vizet implicit módon modellezzük, a nanopórust pedig egy véges hosszúságú hengerként vesszük figyelembe. Szimulációs módszerünk a Nernst-Planck transzportegyenlethez csatolt Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (NP+LEMC) módszer, ami a póruson keresztül folyó ionáramok értékét szolgáltatja különböző feltételek mellett. A dolgozatban bemutatom a modell építésének folyamatát, hogy hogyan illesztjük a modell paramétereit kísérleti adatokhoz, illetve az eredmények különböző paramétereiktől (pórus hossza, elektromos feszültség) való függését. A nanopórus falán a felületi töltéseket deprotonált karboxil csoportok hordozzák. Ha ezeket lokalizált töltések formájában vesszük figyelembe, a kísérletekkel jobban egyező eredményeket kapunk, mivel ezeknél a csoportoknál az erős ionkorrelációk miatt a divalens ionokat előnyben részesítő töltésinverzió lép fel.

# 1. fejezet

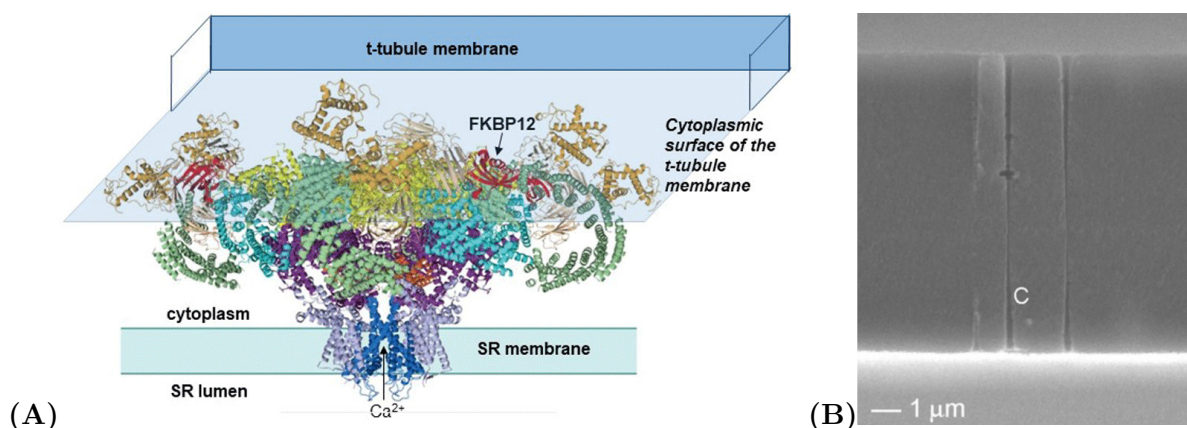
## Bevezetés

A nanopórusok ionok vagy más részecskék szabályozott transzportját bonyolítják le valamilyen membránon keresztül két tömbfázis között [1–3]. Nevüket az adja, hogy az átmérőjük a nanométer tartományba esik, míg hosszúságuk mikrométeres is lehet, de szokás úgy is jellemezni őket, hogy átmérőjük összemérhető az elektrolit árnyékolási hosszával (Debye-hossz). Ha a pórus fala töltött, akkor a kialakuló kettősrétegek átlapolódása változatos viselkedést eredményez az iontranszport szempontjából. További szabályozásra ad lehetőséget, ha a pórus falára különböző funkciós csoportokat viszünk fel. A rögzített funkciós csoportok és az oldatban lévő különböző molekulák közötti specifikus kölcsönhatások szenzorok tervezését teszik lehetővé [4].

Megkülönböztethetünk természetes (pl. ioncsatornák, lásd 1.1A ábra) [5] és mesterséges (pl. szén nanocső ill. műanyag fóliába maratott, lásd 1.1B ábra) [6] nanopórusokat. A természetes úton létrejött nanopórusok megtalálhatóak az élő szervezetekben ( $\text{Na}^+$ -csatorna,  $\text{K}^+$ -csatorna,  $\text{Ca}^{2+}$ -csatorna). A természetes ioncsatornák működési mechanizmusai inspirálták a mesterséges nanopórusok tervezési folyamatait [7].

Az egyik ilyen alapvető mechanizmus a szelektivitás. Amennyiben a pórus fala negatívan töltött, a pórus kationszelektivitást mutat. Ezeket a negatív töltéseket az ioncsatornák esetében a fehérje aminosavak savas oldalláncainak végén lévő deprotonált  $\text{COO}^-$  csoportok adják. Az ebben a dolgozatban vizsgált polietilén-tereftalát (PET) nanopórus esetében is ilyen karboxil csoportok biztosítják a fali töltést.

Az ilyen nanopórusok előállítása többlépcsős folyamat: egy műanyag (PET) fóliát



1.1. ábra. (A) A Ryanodine Receptor (RyR) kalciumcsatorna vázlatos képe [9]. (B) Egy PET fóliába kiképezett nanopórus mikroszkópos keresztmetszeti képe [10].

először nehézfém ionokkal bombáznak, melyek lyukat ütnek rajta, majd lúgokkal maratják és tágítják, hogy kiszélesítsék ezeket a lyukakat [8]. A maratásnak, mint módszernek köszönhetően rendkívül sokfajta nanopórust lehet létrehozni, már ami a pórus alakját illeti. A falra felvitt töltésmintázatot különböző kémiai módszerekkel lehet szabályozni.

Amennyiben a felületi töltéssűrűség elég nagy és a pórus szűk, a pórus egy további szelektivitási tulajdonsággal rendelkezik: előnyben létesíti a multivalens (többértékű) kationokat a monovalens (egyértékű) kationokkal szemben.<sup>1</sup>

Ezen az elven működnek a  $\text{Ca}^{2+}$ -csatornák: a szelektív szűrőjük olyan szűk, hogy az ott lévő  $\text{COO}^-$  csoportok semlegesítését sokkal hatékonyabban látja el a  $\text{Ca}^{2+}$  ion, mint a  $\text{Na}^+$  ion, mivel ugyanakkora térfogatot elfoglalva kétszer annyi töltést szolgáltat [11–17]. A  $\text{Ca}^{2+}$ -preferencia tágabb pórusokban is működik, legfeljebb kevésbé erőteljes az ioncsatornához viszonyítva [10]. Ennek a dolgozatnak az a célja, hogy egy kísérleti eredményekhez kalibrált egyszerű modellt építsen fel, és ennek révén közelebb vigyen minket egy PET nanopórusban az iontranszport tulajdonságok jobb megértéséhez.

A  $\text{Ca}^{2+}$  vs. monovalens kation kísérletek a következőképpen néznek ki. Adott két tömbfázis, a kettő között egy membrán, abban egy nanopórus vagy ioncsatorna. A két tömbfázisban az elektrolitok összetétele szabályozott. A transzportot elsődlegesen a két tömbfázis között létrehozott elektromos potenciál különbség (ezentúl röviden feszültségként hivatkozok rá,  $U$ ) hajtja. A tömbfázisban változtatják pl. a KCl és a  $\text{CaCl}_2$

<sup>1</sup>A dolgozatban a multivalens, divalens, trivalens, és monovalens kifejezéseket fogom használni.

móltörtjét, mérik az adott feszültség hatására folyó áramot ( $I$ ), amiből számolják a pórus elektromos vezetését:  $G = I/U$  (a szakirodalom egy részében elektromos vezetőképességnek nevezik).

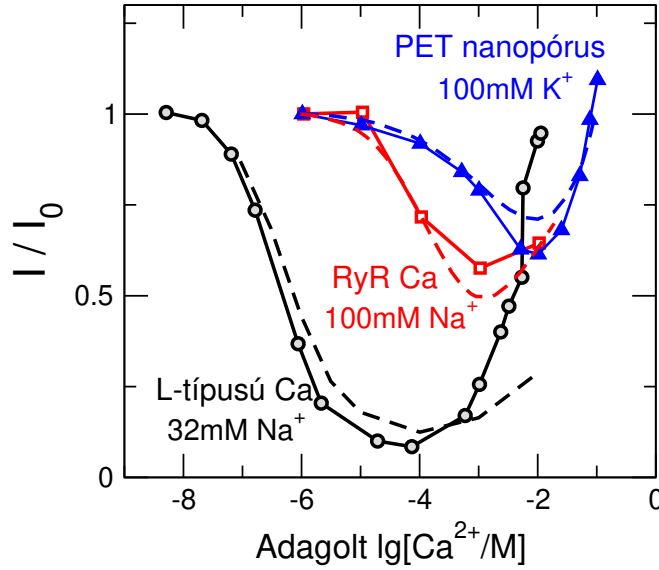
A móltörtet kétféleképpen lehet változtatni: (1) a teljes koncentrációt ( $[KCl] + [CaCl_2]$ ) tartjuk állandó értéken, vagy (2) a monovalens háttérhez (fix  $[KCl]$ ) adagoljuk a  $CaCl_2$ -ot. Az áramot illetve az elektromos vezetést a móltört (illetve  $[CaCl_2]$  vagy annak logaritmus) függvényében ábrázolva az 1.2. ábrán látható görbékhez jutunk. Közös jellemzőjük, hogy valamilyen viszonylag kicsi  $CaCl_2$  koncentráción csökkenni kezd az elektromos vezetés, mivel a  $Ca^{2+}$  ion kiszorítja a monovalens iont a pórusból. Egy minimumot elérve nagyobb  $CaCl_2$  koncentráción az áram újra emelkedni kezd, mivel ekkor a  $Ca^{2+}$  ion elkezd vezetni.

Az 1.2A ábrán az L-típusú  $Ca^{2+}$ -csatornára vonatkozó eredmény látható [18, 19]. A minimum olyan erőteljes, hogy a jelenséget elnevezték  $Ca^{2+}$ -blokknak, illetve AMFEnek, ami egy anomális móltörtfüggésre utal („*Anomalous Mole Fraction Effect*”). A  $Ca^{2+}$  ion már akkor elkezd a monovalens kationt kiszorítani a pórusból, amikor  $[CaCl_2] \approx 10^{-6}$  M, azaz ez egy nagyon szelektív, a  $Ca^{2+}$  ionokra nagyon érzékeny ioncsatorna. Nem csoda, a dolga az, hogy a  $Ca^{2+}$  ionoknak az idegsejtbe való beengedésével jelezze, hogy az agy izomösszehúzódást parancsolt. Ez a parancs az idegsejt mentén érkező akciós potenciál (a membránpotenciál megváltozása) formájában érkezik.

Az idegsejtbe beengedett viszonylag kis számú  $Ca^{2+}$  ion nyitja a szarkoplazmatikus retikulum (ez egy  $Ca^{2+}$  ion tároló membránnal határolt egység az idegsejten belül) membránjában elhelyezkedő Ryanodine Receptor (RyR)  $Ca^{2+}$  csatornát (1.1A ábra), ami már nagy mennyiségű  $Ca^{2+}$  iont enged ki, mivel nagyobb az átmérője. Ezek a  $Ca^{2+}$  ionok aktiválják az aktint és a miozint és készítetik összehúzódásra az izmokat. Ennek a két  $Ca^{2+}$ -csatornának az élettani jelentősége tehát vitathatatlan. A RyR csatorna már kevésbé  $Ca^{2+}$ -szelektív, mert nagyobb az átmérője: a minimum sem olyan mély és a mért áram csökkenése is csak  $\approx 10^{-4}$  M koncentrációnál indul meg (1.2B ábra).

A biofizikus közösség az AMFE magyarázatára kezdetben nagyon egyszerű modelleket alkalmazott, amiknek a középpontjában az az elképzelés állt, hogy ezek a pórusok „*single filing*” pórusok, azaz az ionok csak egy sorban haladhatnak egymás után a póruson keresztül, az egymás mellett nem. Később Boda és munkatársai molekuláris modellek





1.3. ábra. AMFE kísérletek különböző nanopórusokban:  $\text{Ca}^{2+}$  iont adagolunk egy rögzített koncentrációjú monovalens kationt tartalmazó elektrolit oldathoz. A normalizált ( $I_0$  az áram  $\text{Ca}^{2+}$  hiányában) áramot a hozzáadott  $\text{Ca}^{2+}$  M-ban mért koncentrációjának 10 alapú logaritmusának függvényében ábrázoljuk. Az L-típusú kalciumcsatorna (fekete) esetében a  $\text{CaCl}_2$  hozzáadása 32 mM NaCl [18, 19] háttérhez történik. A fekete szaggatott vonal a korábbi MC szimulációk eredménye [14]. A Ryanodine Receptor (RyR) kalciumcsatorna (piros) esetében 100 mM NaCl háttérhez  $\text{CaCl}_2$ -t adunk. A piros szaggatott vonal Gillespie sűrűségfukcionál elméleti (DFT) számításainak eredménye [20]. A szintetikus PET (polietilén-tereftalát) nanopórus (kék) esetében  $\text{CaCl}_2$ -t adunk 100 mM KCl háttérhez. A kék szaggatott vonal a korábbi MC szimulációk eredménye [10].

a legkisebb átmérője is kb. 5 nm [10]. Az 1.2C ábrán látható az anomális minimum, habár természetesen ez nem olyan mély, mint amit az ioncsatornák esetében észleltek. Gillespie és munkatársai egy egyszerű elmélettel kvalitatív módon reprodukálták az AMFE-t (lásd a folytonos vonalak az 1.2C ábrán). Az elmélet egyensúlyi Monte Carlo (MC) szimulációkon nyugszik, ahol az elektrolitot ugyanúgy modellezték, mint amit ebben a dolgozatban használunk: az ionokat egy diektromos közegben elhelyezkedő töltött merevgömbökként modellezzük.

Az 1.2 ábra a különböző nanopórusok szelektivitását mutatja be az eredeti cikkekből vett ábrákkal. Hogy meg tudjuk ítélni a különböző pórusok szelektivitását egymáshoz képest, egy ábrán ábrázoltuk a háromféle pórusra vonatkozó egy-egy kísérletet. Az 1.3 ábrán látható, hogy a  $\text{CaCl}_2$  és a KCl elegyére vonatkozó kísérletek elvégzésére több módszer is van. Az egyik eset, amikor a  $\text{CaCl}_2$ -t fokozatosan adjuk hozzá egy fix

koncentrációjú KCl-hoz. A másik lehetőség, hogy a teljes koncentrációt  $c_{\text{tot}} = [\text{CaCl}_2] + [\text{KCl}]$  állandó értéken tartjuk.

A két fajta kísérlet között kis  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációk esetén nincs nagy különbség, azonban ha  $\text{CaCl}_2$  és KCl koncentrációja azonos, akkor már eltérés tapasztalható. Ebben a dolgozatban a második módszer szerint végeztük a szimulációkat, ugyanis kísérleti adatok inkább erre állnak rendelkezésre a [10]. cikkben. A teljes koncentráció  $c_{\text{tot}} = 100$  mM.

Jelen dolgozat kétféle irányba lép tovább a 2008-as modellhez képest. Egyrészt egyensúlyi szimulációk helyett nem-egyensúlyi számolást használunk, azaz a módszertan az adott feszültség hatására egy véges hosszúságú póruson keresztül folyó ionáramokat szolgáltatja. Másrészt a modellezésben túllépünk azon a jól bevett elképzelésen, hogy a pórus falán a töltéseloszlás egyenletes és folytonos [21]. Mivel a valóságban a töltések  $\text{COO}^-$  csoportokon lokalizálódnak, megvizsgáljuk a töltés lokalizációjának hatását és megmutatjuk, hogy ez nem csak realisztikusabb, hanem pontosabb modellje is a nanopórusnak.

A dolgozatban bemutatott eredmények egy része publikálásra került egy cikkben, [22] ami egy Douglas Henderson tiszteletére szentelt különszámban jelent meg a *Journal of Molecular Liquids* c. folyóiratban. Ebben a cikkben a szelektivitási mechanizmus felfedésére vonatkozó kutatásoknak egy bővebb történeti háttére is megtalálható (10.1016/j.molliq.2022.120715).

## 2. fejezet

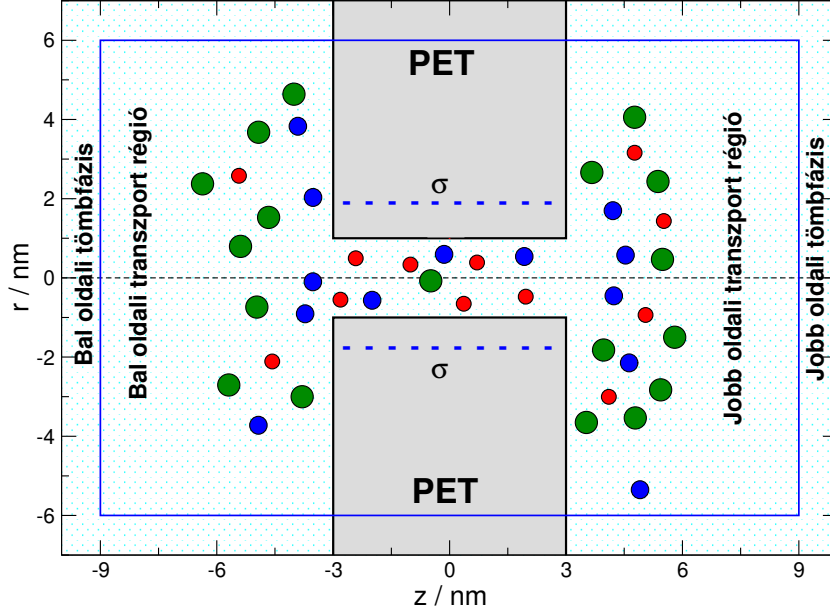
# Modell és módszer

A modell egy úgynevezett redukált modell, ami alatt azt értjük, hogy a rendszer szabadsági fokainak számát redukáljuk, azaz a szabadsági fokok egy részét nem explicit módon kezeljük, hanem valamilyen közelítő módon vesszük figyelembe. A legfontosabb ilyen redukálás az, hogy a vízmolekulákat nem explicit, hanem implicit módon vesszük figyelembe egy közeg formájában. A víz és az ionok közötti kölcsönhatásoknak csak a kiátlagolt hatását vesszük figyelembe (dielektromos árnyékolás, súrlódás). A jó redukált modell építésének ismérve, hogy a fontos szabadsági fokokat kell explicit módon kezelni, míg a kevésbé fontosakat kell implicit módon figyelembe venni, de azokat is olyan módon, hogy az a fizikai törvényekkel összhangban legyen [21].

### 2.1. A membrán, a pórus és az elektrolit modellje

A modell két részből épül fel: a membránba ágyazott hengeres nanopórusból és a membrán két oldalán elhelyezkedő tömbfázisból. A szimulációs cella vázlata a 2.1 ábrán látható. Az ábrát a  $z$ -tengely körül elforgatva egy háromdimenziós modellt kapunk, melynek közepén helyezkedik el a nanopórus. A pórus hossza ( $H$ ) és sugara ( $R$ ) változtatható paraméter a modellben. A pórus és a membrán falai (a szürke területet határoló vastag fekete vonal) merevek, így az ionok átfedése a falakkal tiltott.

Az elektrolit oldatot tartalmazó térrész (világoskék terület a 2.1. ábrán) további két részre osztható fel: a transzportrégiókra és az egyensúlyi tömbfázisokra. A transzport-



2.1. ábra. A szimulációs cella vázlatos rajza

régiókban a kémiai potenciál nem állandó, ezért itt transzportfolyamat (elektrodifúzió) játszódik le. Ezzel ellentétben a külső tömbfázisokban a kémiai potenciál állandó, vagyis ott már valódi termodinamikai egyensúly van. A két térrészt elválasztó határfelületen (ábrán kék vonal) írjuk elő a peremfeltételeket, ugyanis ez az a felület, amely a megoldási tartományunkat határolja.

Az egyik ilyen peremfeltétel a megoldási tartomány határára felírt elektrosztatikai (Dirichlet) peremfeltétel, amellyel az elektródokat tudjuk modellezni. A membrán két oldala közötti potenciálkülönbséget úgy hozzuk létre, hogy a jobb oldali félhengeren az előírt feszültséget, a bal oldali félhengeren 0 V feszültséget állítunk be. A feszültség ( $U$ ), vagyis a transzport hajtóereje szintén változtatható paraméter.

Az elektrolit ionjait explicit módon modelleztük, vagyis töltéssel rendelkező merevgömbökként kezeltük az ionokat (ez az elektrolitok primitív modellje). A ponttöltés a gömb közepén található. A gömbök átlapolódni sem a membrán falával, sem egymással nem képesek. Az ionok közötti létrejövő kölcsönhatást a töltött merevgömb potenciállal írjuk le:

$$u(r) = \begin{cases} \infty & \text{ha } r < (d_i + d_j)/2 \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q_i q_j}{r} & \text{ha } r \geq (d_i + d_j)/2 \end{cases}, \quad (2.1)$$

ahol  $d_i$  és  $d_j$  az ionátmérők,  $\epsilon_0$  a vákuum permittivitása,  $r$  az ionok tömegközéppontjai

2.1. táblázat. Az ionok Pauling átmérői és tömbfázisbeli diffúziós állandói.

| Ion              | $d_i$ / nm | $D_i^{\text{bulk}}$ / m <sup>2</sup> /s |
|------------------|------------|-----------------------------------------|
| K <sup>+</sup>   | 0.266      | $1.96 \times 10^{-9}$                   |
| Ca <sup>2+</sup> | 0.198      | $0.792 \times 10^{-9}$                  |
| Cl <sup>-</sup>  | 0.362      | $2.032 \times 10^{-9}$                  |

közötti távolság,  $q_i$  és  $q_j$  pedig az ionok töltése ( $q_i = z_i e$ , ahol  $z_i$  a töltésszám és  $e$  a proton töltése).

Az ionokat körülvevő oldószerre (víz) az implicit oldószermodellt alkalmaztuk, vagyis egy  $\epsilon = 78.5$  dielektromos állandójú közegként vettük figyelembe. Ennek kétféle hatása van az ionokra. Egyrészt leárnyékolja az ionok töltését, ami egy energetikai hatás (a Coulomb potenciálban a töltött merevgömbök közötti kölcsönhatást befolyásolja, lásd a 2.1. egyenletet). A másik egy dinamikus hatás, ami akadályozza a részecskék közötti impulzuscsere mértékét és ezt a diffúziós állandóval veszi figyelembe a Nernst-Planck egyenleten keresztül.

Az ionok átmérője a Pauling rádiusz kétszerese. Kísérleti diffúziós állandókat alkalmazunk a tömbfázisban (2.1. táblázat).

## 2.2. A pórustöltések modelljei

A pórus fala negatívan töltött. A kísérleti tényeknek [10] megfelelően vizsgálataink során mindig  $-1 \text{ e/nm}^2$  felületi töltéssűrűséget használtunk. Ezt úgy érjük el, hogy a pórus belső falán rácsmintázatban osztunk el frakcionális ( $-e$ -nél abszolút értékben kisebb) ponttöltéseket úgy, hogy a ponttöltések összegét a palást felületével osztva az előírt töltéssűrűséget kapjuk. A töltések a legegyszerűbb modell szerint elmozdulni nem képesek.

A rács beosztása ( $\Delta x$ ) egy változtatható paraméter. Amennyiben például egy  $\Delta x \approx 0.2 \text{ nm}$  egy  $H = 6 \text{ nm}$  hosszúságú pórus esetén, akkor 2550 darab ponttöltést helyezünk el 30 gyűrűn, ahol a ponttöltések nagysága  $-0.0399167e$ . Ez a finom beosztás jól közelíti az egyenletes és folytonos töltéseloszlást (2.2. ábra bal oldala).

Amennyiben a  $\Delta x$ -et megnöveljük, a ponttöltések darabszáma csökken, így a ponttöltések nagyságát növelni kell, hogy a felületi töltéssűrűségre előírt  $-1 \text{ e/nm}^2$  értéket

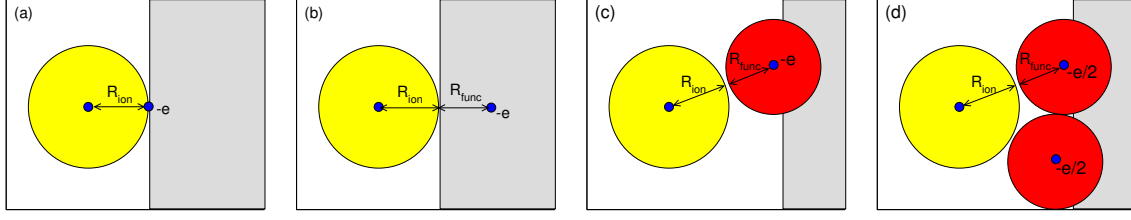


2.2. ábra. A homogén és lokalizált töltéeloszlás

kapjuk. Amennyiben  $\Delta x = 1$  nm, akkor a ponttöltés nagysága  $-e$ . Ez megfelel a kísérleti elrendezésnek, ahol a fali töltések  $\text{COO}^-$  csoportokon helyezkednek el (2.2 ábra jobb oldala). A szabályos rács lehetővé teszi, hogy a gyűrűk  $z$ -koordinátájánál az axiális koncentrácioprofilokban kialakuló kation-csúcsok formájában jól tudjuk szemléltetni a lokalizált töltések hatását.

Egy fémelektrod esetén a felületi töltések az elektrod felületén helyezkednek el, ezért a legtöbb hasonló modell esetén szokás volt a  $\sigma$  egyenletes felületi töltést illetve az azt reprezentáló ponttöltéseket a falon elhelyezni (2.3a ábra). A dolgozatban található szimulációk többségénél mi is így jártunk el. Ezzel azonban van egy olyan probléma, hogy szigetelő anyagok esetén a töltések nem a felületen, hanem különböző funkciós csoportokban (pl.  $\text{COO}^-$ ) helyezkednek el. Ekkor az iont reprezentáló töltött merevgömb a funkciós csoportot reprezentáló töltött merevgömböt legfeljebb  $R_{\text{ion}} + R_{\text{func}}$  távolságig képes megközelíteni, ahol  $R_{\text{ion}}$  az iont, illetve  $R_{\text{func}}$  a funkciós csoportot modellező merevgömb sugara. Ha a pórus felületén van a töltés, akkor az ion közepén levő ponttöltés  $R_{\text{ion}}$  távolságig képes megközelíteni a fali ponttöltést, míg ha pórustöltés egy  $R_{\text{func}}$  sugarú gömb közepén helyezkedik el, akkor csak  $R_{\text{ion}} + R_{\text{func}}$  távolságig (2.3c ábra). Az utóbbi esetben jóval kisebb korreláció alakul ki az ion és a pórustöltés között.

Ez utóbbi esetet háromféleképpen modellezzük. (1) A 2.3b ábrán látható módon a  $-e$  fali töltést a „fal mögé” helyezzük a faltól  $R_{\text{func}}$  távolságban rögzített pozícióban. (2) A 2.3c ábrán látható módon a  $-e$  fali töltést egy  $R_{\text{func}}$  sugarú merev gömb közepébe helyezzük. (3) A 2.3d ábrán látható módon a  $\text{COO}^-$  csoportot minél élethűbben modellezendő a  $-e$  töltést két ilyen  $R_{\text{func}}$  sugarú merev gömb között osztjuk meg. Ezek (az ábrán piros színű) a töltött merev gömbök a  $\text{COO}^-$  csoport oxigénjeit hivatottak



2.3. ábra. A pórustöltés lokalizációjának négyféle módja: (a)  $-e$  töltés a pórus falán; (b)  $-e$  töltés a pórus fala „mögött”  $R_{\text{func}}$  távolságban; (c)  $-e$  töltés egy  $R_{\text{func}}$  sugarú modell ionon helyezkedik el, illetve (d) a  $\text{COO}^-$  csoport két oxigénje között osztjuk el a  $-e$  töltést, két  $-e/2$  ponttöltés formájában.

reprezentálni.

Ezeket az oxigéneket a Finnerty és munkatársai [23] által leírt módon modellezzük. Eszerint az oxigén iont (középpontja  $\mathbf{r}_i$ -ben van) egy  $\mathbf{r}_{0,i}$  középponthoz rögzítjük a következő harmonikus potenciállal:

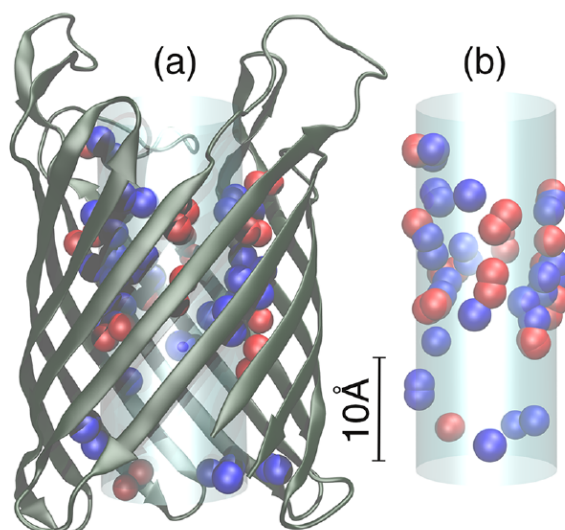
$$u_{i,\text{loc}} = \begin{cases} \infty & \text{ha } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i}| > R_{f,i} \\ -\frac{k_f}{R_{f,i}^2} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i}|^2 & \text{ha } |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i}| \leq R_{f,i} \end{cases}, \quad (2.2)$$

és  $k_f/R_{f,i}^2$  rugóállandóval. Ebben az egyenletben  $R_{f,i}$  egy maximális elmozdulás; az oxigén ionok a harmonikus potenciál által korlátozottan mozoghatnak az ezen sugár által meghatározott gömbön belül.

Finnerty és munkatársai [23] ezt a modellt ioncsatornák aminosav oldalláncainak redukált módon való modellezésére fejlesztették ki Yu és munkatársai [24] által javasolt modell alapján 2.4. Savas aminosavak (E vagy D) esetén az oldalláncok végcsoportjai szintén  $\text{COO}^-$  csoportoknak tekinthetők, így a pórus töltését itt is  $\text{COO}^-$  csoportok hordozzák csakúgy, mint az általunk vizsgált PET nanopórusok esetén.

## 2.3. NP+LEMC módszer

Az MC módszer egy sztochasztikus szimulációs eljárás amelyben a konfigurációs tér mintavételezésére statisztikai eljárást alkalmazunk. A térből vett mintákat úgy sorsoljuk, hogy a valószínűbb állapotokat nagyobb valószínűséggel válogatjuk be a mintába. Ez a fontosság szerinti mintavételezés.



2.4. ábra. Finnerty és munkatársai [23] eljárásának sematikus ábrázolása. Ennek során egy NanC nátriumcsatorna fő aminosav oldalláncait harmonikus potenciállal lokalizált töltött részecskékkel helyettesítették.

A Metropolis-mintavételezés során egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét véletlenszerűen sorsolt új pozícióba mozgatunk, a mozgatásnak kiszámoljuk az energiaváltozását ( $\Delta U$ ) és ezt a mozgatást bizonyos kritérium alapján vagy elfogadjuk vagy elutasítjuk. Ha a rendszer belső energiája csökkent, a lépést elfogadjuk, ellenkező esetben  $\exp(-\Delta U/kT)$  valószínűséggel fogadjuk el (ezeket a valószínűségeket úgy kell megtervezni, hogy érvényes maradjon a mikroszkópikus reverzibilitás feltétele).

Nagykanonikus MC (GCMC) eljárás esetén (nagykanonikus sokaságot tekintve  $\mu_i$ ,  $V$  és  $T$  állandó) minden komponens kémiai potenciálja ( $\mu_i$ ) rögzített a rendszerben. Így a részecskemozgatások mellett további MC lépések végrehajtása szükséges. A részecskék száma fluktuál, emiatt a részecskék mennyiségét véletlenszerűen változtatni kell a szimuláció során. Definiálni kell egy olyan folyamatot, ami során egy véletlenszerűen kiválasztott helyre beteszünk egy részecskét, illetve elveszünk egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét. Ezeket a lépéseket jól meghatározott valószínűségekkel fogadjuk el, ami az energiaváltozástól és a kémiai potenciáltól függ. A szimuláció kimenete a különböző részecskefajták átlagos száma illetve koncentrációja.

A GCMC szimuláció egyensúlyi rendszerekre lett megtervezve, a rendszer tehát globális egyensúlyban van, azaz  $\mu_i$  állandó. A mi célunk azonban nem-egyensúlyi rendszerek vizsgálata, amiben az ionok diffúziója megy végbe. A diffúzió hajtóereje éppen a kémiai

potenciál gradiense a Nernst-Planck (NP) egyenlet

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = -\frac{1}{kT} D_i(\mathbf{r}) c_i(\mathbf{r}) \nabla \mu_i(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

értelmében, azaz  $\mu_i(\mathbf{r})$  helyről-helyre változik. Ebben az egyenletben  $k$  a Boltzmann-állandó ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K),  $T$  a hőmérséklet ( $T=298.15$  K),  $\mathbf{j}_i(\mathbf{r})$  a részecskeáram sűrűség,  $D_i(\mathbf{r})$  az  $i$ -ik ion diffúziós együtthatója,  $c_i(\mathbf{r})$  az  $i$ -ik ion koncentrácioprofilja,  $\mu_i(\mathbf{r})$  pedig az  $i$ -ik ionra vonatkozó (elektro)kémiai potenciál profil. A diffúziós állandó profilt egy lépcsős függvényként alkotjuk meg, ahol az értéke egy adott ionra konstans a tömbfázisban ( $D_i^{\text{bulk}}$ , lásd 2.1. táblázatot) és egy ettől eltérő konstans ( $D_i^{\text{pore}}$ ) a pórusban. Ez utóbbi értéket használjuk illeszthető paraméterként, azaz az értékét úgy illesztjük, hogy a számolt elektromos vezetés egyezzen a kísérleti értékkel.

Ennek problémának a kezelésére Boda és Gillespie bevezette a Lokális Egyensúlyi Monte Carlo (LEMC) módszert [25], amiben a szimulációs cellát felosztották kis térfogatelemekre és mindegyikben előírtak egy helyi kémiai potenciált. A szimuláció ezek után úgy ment, mint egy szokásos GCMC szimuláció kivéve, hogy egy adott a térfogatelemben az ott előírt kémiai potenciált alkalmazták (az elfogadási kritériumok megtalálhatók az eredeti közleményben [25]).

A szimulációt mindig egy adott, jól definiált geometriájú cellában végezzük. A dolgozatban a cella véges, henger alakú (lásd 2.1. ábra). A rendszer határain peremfeltételeket írunk elő a kémiai potenciálra (a 2.1. ábrán a kék vonalakon, a bal és jobb oldalon különbözőt).

Az LEMC szimuláció a  $\mu_i(\mathbf{r})$  kémiai potenciál profilhoz a  $c_i(\mathbf{r})$  koncentrácioprofil szolgáltatja megoldásként. A teljes rendszer megoldásához az NP egyenletet együtt kell megoldani az LEMC szimulációval önkonzisztens módon úgy, hogy az anyagmegmaradást leíró kontinuitási egyenlet is teljesüljön:

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.4)$$

Ehhez egy iterációs módszert alkalmazunk, aminek segítségével az elektrokémiai potenciált addig változtatjuk (ezáltal a koncentrációt és a fluxust), ameddig az nem teljesíti

a kontinuitási egyenletet. Ezzel az iterációs eljárással csatoljuk az LEMC szimulációt az NP transzportegyenlethez (NP+LEMC módszer). Az így előálló eljárás önkonzisztens megoldást szolgáltat a problémára.

A 2.3 egyenletből meghatározott áramsűrűségből az  $A(z)$  keresztmetszeten áthaladó teljes fluxust az

$$J_i = \int_{A(z)} \mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} da \quad (2.5)$$

egyenletből határozzuk meg, ahol  $\mathbf{n}$  az  $A$  keresztmetszetre merőleges normálvektor. Ebből meghatározható a póruson keresztül folyó teljes elektromos áram nagysága:

$$I = - \sum_i q_i J_i = \sum_i I_i, \quad (2.6)$$

ahol a negatív előjel azért szükséges, hogy az  $U(I)$  függvény meredeksége pozitív legyen. Ekkor a pórus elektromos vezetése a

$$G = \frac{I}{U} \quad (2.7)$$

egyenletből számítható, míg az elektromos vezetés egy adott ionra a

$$G_i = \frac{I_i}{U} \quad (2.8)$$

egyenletből. A dolgozatban általában az elektromos vezetésre közlünk adatokat.

## 2.4. Sorba kapcsolt ellenállások modellje

A szelektív nanopórusra, Gillespie és munkatársai [10] a következő egyszerű modellt javasolták. Kis  $\Delta z$  vastagságú szeletekre osztották fel a  $12 \mu\text{m}$  méretű pórust. A pórus sugara a  $z_k$  szeletben  $R_k$ . Egy szeletben a  $k$  típusú ionok átlagos száma  $N_{i,k}$ . Ha  $N_{i,k}$  nagyon kicsi valahol a pórusban, a térrész kiüresedési zónaként viselkedik, megnöveli az ellenállást abban a szeletben, de mivel a szeletek sorba kapcsolt ellenállásokként viselkednek, megnöveli az ellenállást az egész pórusban.

Az  $N_{i,k}$  függvényre Gillespie és munkatársai [10] GCMC szimulációkból szereztek

információt. Különböző  $R_k$  sugarú pórusokra futtattak GCMC szimulációkat, számították a  $c_i(r)$  koncentrácioprofilokat és azok integrálásából kapták az  $N_{i,k}$ -t. A különböző sugarú pórusok között interpoláltak.

Az elmélet  $U \rightarrow 0$  határértékben volt érvényes („*slope conductance*”), de mivel a pórus nagyon hosszú és az  $I(U)$  görbék lineárisak, ez jó közelítésnek volt tekinthető. Nagyobb probléma, hogy a GCMC szimulációkban kicsi  $\Delta x$  értékeket használtak a szerzők, azaz a felületi töltés egyenletes folytonos töltéseloszlásként volt modellezve. Ezt a közelítést jelen dolgozatban meghaladjuk. Gillespie és munkatársai [10] elméleti eredményeit ebben a dolgozatban magenta színnel fogjuk ábrázolni.

## 3. fejezet

# Eredmények

A dolgozatban egy szintetikus PET-alapú nanopórusban kísérletileg meghatározott AMFE jelenséget [10] szeretnénk kvalitatív módon reprodukálni, és ezen keresztül bemutatni egy redukált modell építésének és optimalizálásának folyamatát. Látjuk majd, hogy ahogy a modell egyre részletesebb lesz, nem feltétlenül lesz pontosabb. A pontossághoz a megfelelő parametrizálás szükséges. A parametrizálhatóság nem feltétlenül jobb a bonyolultabb modell esetében, éppen ez adja a redukált modellek értékét [21].

Az AMFE vizsgálata során azt tapasztalták, hogy a mono- és divalens elektrolitok elegyére mért elektromos vezetési értékek kisebbek, mint a tiszta elektrolitokra mért értékek. Az 1.2C ábrán bemutatott kísérleti adatok azt mutatják, hogy a  $\text{CaCl}_2$  adagolása egy KCl elektrolithoz azt eredményezi, hogy az elektromos vezetés a  $\text{CaCl}_2$  koncentráció függvényében nem monoton, hanem minimuma van. Ennek oka az ionok versengése: egy negatívan töltött pórus szelektívabb egy divalens kationra a monovalenssel szemben. Egy jól meghatározható koncentráció-tartományban a divalens kation kiszorítja a monovalens kationt a pórusból. Emiatt a monovalens kation árama lecsökken, de ezt a divalens kation árama még nem ellensúlyozza, mert az kis koncentrációban van jelen a tömbfázisban. Ez az egyszerű magyarázata az AMFE jelenségének [10, 14, 15].

A kísérletben egy bikonikus pórust használtak [10], amelyet egy  $12\ \mu\text{m}$  vastagságú PET-membránban állítottak elő két oldalról történő "track-etching" technikával. A pórus sugara középen a szűkületnél  $2.7\ \text{nm}$ , míg a pórus bejáratainál  $79\ \text{nm}$  volt. Ez  $0.73^\circ$  kúpszöveget eredményez. A nanopórus keskeny középső szakasza tehát elég hosszú ahhoz,

hogy a pórus szelektivitását meghatározza. Ennek következtében ebben a dolgozatban egy véges, hengeres nanopórust használtunk, amelynek sugara  $R=2.7$  nm.

Azonban a valós nanopórus hossza ( $12\text{ }\mu\text{m}$ ) sokkal nagyobb, mint az általunk szimulált pórus ( $H$ ), amelynek hossza csak a nanométeres tartományban van. Mivel a pórus vezetőképessége fordítottan arányos a hosszával, a valós nanopórus vezetőképessége sokkal kisebb, mint a mi modellünkben. Ezt a különbséget a pórusban lévő kationok diffúziós állandójának,  $D_i^{\text{pore}}$  illesztésével ellensúlyozzuk. A pórus hossza a modellünkben egy paraméter a  $H=6-18$  nm tartományban.

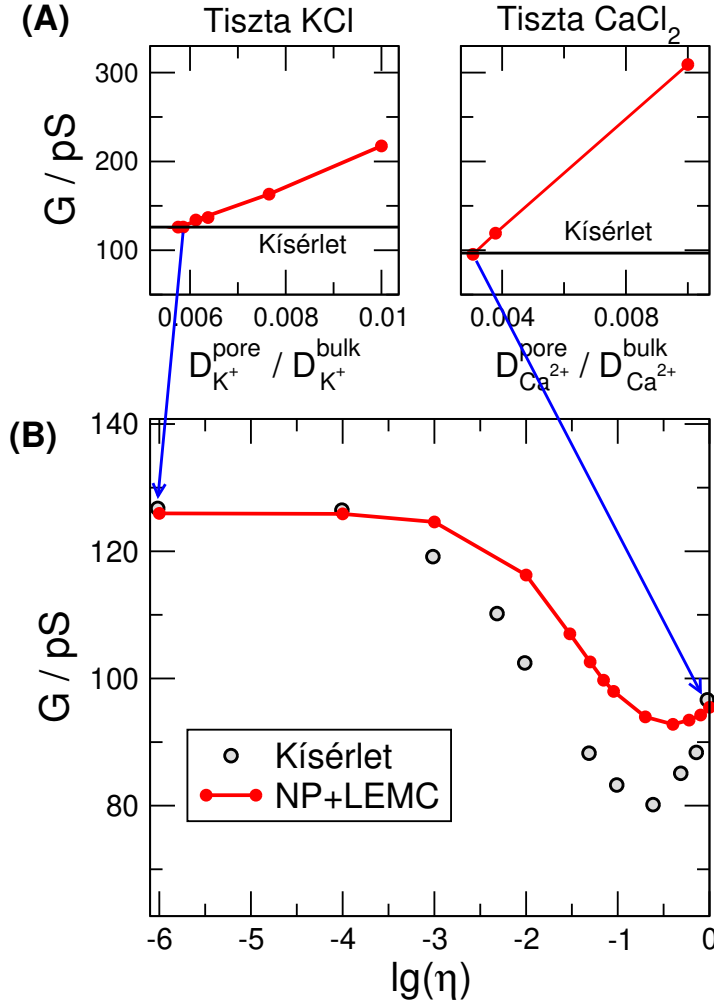
Az AMFE-eredményeket a  $\text{CaCl}_2$  móltörtjének függvényében mutatjuk be, amelyet a  $\eta=[\text{CaCl}_2]/c_{\text{tot}}$  egyenlettel definiálunk. A móltört-skála két végén,  $\eta=0$  és  $\eta=1$  értékek esetén tiszta KCl és  $\text{CaCl}_2$  oldatokat kapunk. A stratégiánk az, hogy a végpontokon ( $\eta=0$  és  $\eta=1$ ) illesztjük a  $D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}$  és a  $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}$  értékeket; ezekre a pontokra kalibráljuk a modellünket. A modellünket a végpontok között lévő móltört értékekre validáljuk:  $0 < \eta < 1$ .

### 3.1. Pórusbeli diffúziós állandó illesztése

A részleteket a 3.1 ábra mutatja. Mivel a tömbfázisbeli diffúziós állandók a kísérleti értékeken vannak rögzítve (2.1 táblázat), a pórusban és a tömbfázisban mért értékek arányát használjuk változónak:  $D_i^{\text{pore}}/D_i^{\text{bulk}}$ . Látható, hogy ennél a rövid ( $H=6$  nm) modellpórusnál a  $D_i^{\text{pore}}$  értékeket  $\sim 3$  nagyságrenddel kell csökkenteni a tömbfázisbeli értékekhez képest, hogy elérjük a kísérleti vezetőképességet. Ez összhangban van a valós és a modellpórus hossza közötti különbséggel:  $12\text{ }\mu\text{m}$  vs.  $6$  nm.

Mivel két végpont van, a két kation  $D_i^{\text{pore}}$  értékei megkaphatók az ezekhez való illesztésből. Van azonban egy harmadik ionfajta, az anion ( $\text{Cl}^-$ ). Ahelyett, hogy egy harmadik referenciapontot választanánk az illesztéshez, a  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}}$  arányt a  $\text{Ca}^{2+}$  értékéhez rögzítjük. Ennek a választásnak a hatását később tárgyaljuk.

Az eljárás a következő. Először is, szimulációkat végzünk a tiszta  $\text{CaCl}_2$  ( $\eta=1$ ) esetére, és a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cl}^-$  diffúziós állandóit együttesen úgy változtatjuk meg, hogy  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}} = D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$ . A kísérleti vezetőképességi értékekre való illesztésből kapjuk ezt az arányt, és ebből következően a  $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}$  és  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}$  értékeket. Ezután rögzítjük a  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}$

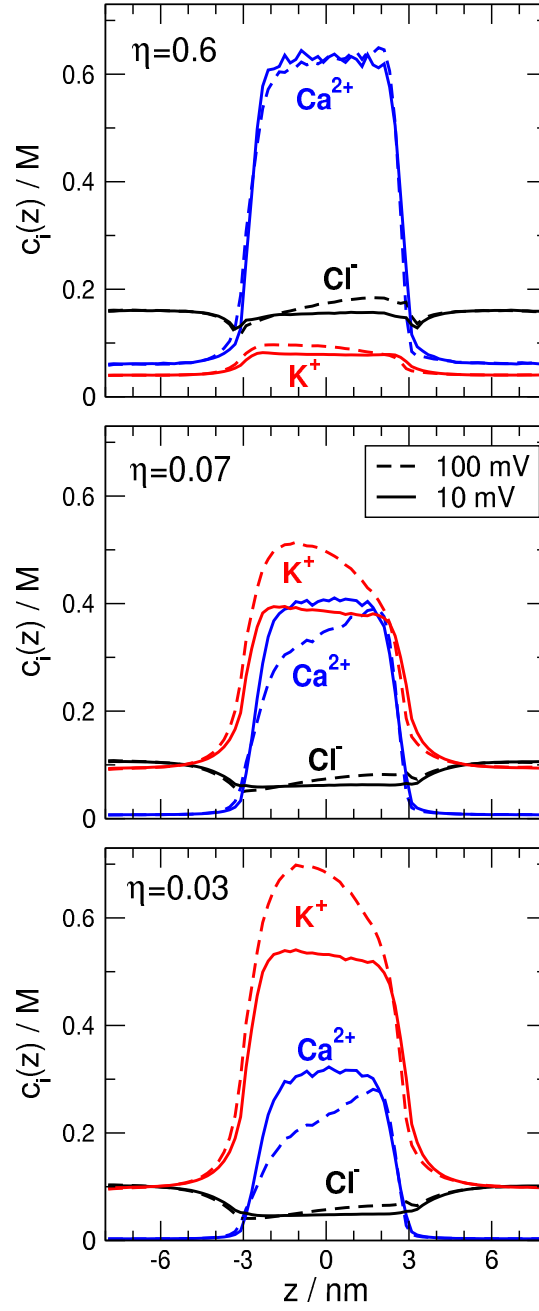


3.1. ábra. (A) Az elektromos vezetés tiszta elektrolitok esetén a kation pórusbeli diffúziós állandójának függvényében. A baloldali ábra a KCl-ra, a jobboldali a CaCl<sub>2</sub>-ra vonatkozik. A fekete vonalak az elérni kívánt vezetési értékeket mutatják. (B) Teljes vezetőképesség a Ca<sup>2+</sup> móltörtjének 10 alapú logaritmusának függvényében,  $\lg(\eta)$ . A fekete szimbólumok a kísérleti adatok, míg a piros folytonos vonal az NP+LEMC módszerrel számított eredményeket mutatja a végpontokra illesztett diffúziós együtthatók felhasználásával. A rendszer paraméterei:  $H=6$  nm,  $R=2.7$  nm,  $U=100$  mV és  $\Delta x=0.2$  nm. Az ionátmérők és a tömbfázisbeli diffúziós állandók a 2.1. táblázatban találhatók.

értékét, és csak a  $D_{K^+}^{\text{pore}}$  értékét illesztjük a tiszta KCl ( $\eta=0$ ) szimulációkban.

## 3.2. Feszültség-függés

A 3.1B ábrán látható eredmény még nagy feszültségre ( $U=100$  mV), rövid pórusra ( $H=6$  nm) és a felületi töltések finom elosztására ( $\Delta x=0.2$  nm) vonatkozik. A kísérleti adatokkal való egyezés nem túl jó, ezért megváltoztattuk a modellt, és megvizsgáltuk a



3.2. ábra. Axiális koncentrációprofilok két különböző feszültség esetén különböző  $\text{Ca}^{2+}$  mól-törtökre felülről lefelé. A pórus hossza  $H=6$  nm, sugara  $R=2.7$  nm, míg a pórusbeli diffúziós állandók a tiszta rendszerekhez illesztett értékek.

fenti paraméterek hatását. Kezdjük a feszültséggel.

Mivel az általunk modellezett pórus rövid, így a töltésfelhalmozódás által keltett axiális hatásoknak a pórus bejáratainál nagy hatása lehet. Ezeket a hatásokat jól mutatják a 3.2. ábrán látható axiális koncentráció profilok.

A koncentrációprofilokat a következőképpen számítjuk ki:

$$c_i(z) = \frac{1}{A(z)} \int_{A(z)} c_i(\mathbf{r}) d\mathbf{a}, \quad (3.1)$$

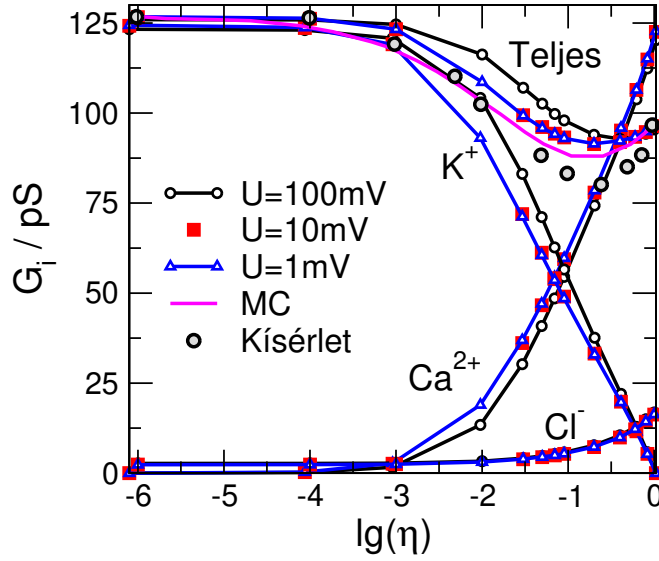
azaz minden  $z$  pontban az ottani keresztmetszettel,  $A(z)$ , normalizálunk. A pórus bejáratánál a tömbfázisban ( $|z| \gtrsim 3$  nm) azonban a keresztmetszet sokkal nagyobb, mint a pórus belsejében ( $|z| < 3$  nm). Tehát az ábrán látható kettősrétegek több töltést tárolnak, mint amennyit az ábra sugall.

Ennek a töltésnek két összetevője van: (1) A pórus negatív töltése egy szimmetrikus kationtöbbletet indukál; ez a pórus töltését „kívülről” árnyékolja. Minél rövidebb a pórus, annál jobban képesek a kationok ezt a semlegesítést „kívülről” elvégezni. (2) A feszültség a membrán egyik oldalán pozitív, a másik oldalán negatív kettősréteget indukál (polarizáció). Ez az aszimmetrikus ioneloszlás rászuperponálódik a pórustöltés által létrehozott szimmetrikus eloszlásra.

Tehát ez a második komponens az, ami a póruson belül asszimmetrikussá teszi a koncentráció profilokat feszültség hatására. Valóban, a póruson belüli koncentráció profilokban jelentős meredekség figyelhető meg  $U = 100$  mV-nál (nagyobb, mint 10 mV-nál). Ez befolyásolja a  $K^+$  és a  $Ca^{2+}$  ionok versenyét a póruson belül, mégpedig a monovalens ion javára. Látható az is, hogy a negatívan töltött pórusban az anion koncentrációja kisebb, mint a tömbfázisban: az elektrosztatikus taszítás dominál és a vizsgált móltört esetén a divalens ionok sem „viszik be magukkal” a  $Cl^-$  ionokat. Nincs anionszivárgás, kiüresedési zóna jellemző az anionra.

A 100 mV-os feszültség túlságosan nagy a 6 nm-es pórus esetén. A valódi 12  $\mu\text{m}$  hosszúságú nanopórus esetén a feszültség hatása a pórusban ebből a szempontból elhanyagolható. Gillespie és munkatársai [10] GCMC szimulációik során a 0 V-nak megfelelő elektromos vezetést számolták („*slope conductance*”) a 12  $\mu\text{m}$  hosszúságú pórusnál (az ő modelljükben  $\Delta x$  kicsi volt).

Ezért a  $Ca^{2+}$  vs.  $K^+$  szelektivitás javításához és a számolt  $G(\eta)$  görbének a kísérleti görbéhez való közelítéséhez a feszültséget csökkenteni kell. A szimulációkat  $U = 10$  mV és  $U = 1$  mV esetén végeztük el (a  $D_i^{\text{pore}}$  értékeket újraillesztettük). A 3.3. ábra a teljes (2.7. egyenlet) és az egyedi (2.8. egyenlet) vezetőképességeket mutatja a  $\lg(\eta)$  függvényében



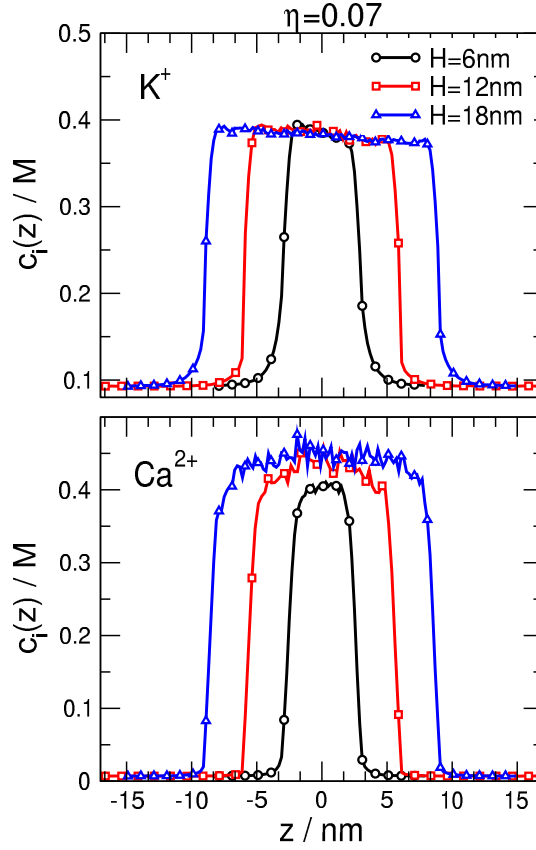
3.3. ábra. Teljes elektromos vezetés és az ionokra vonatkozó elektromos vezetések a  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében három különböző feszültség esetén. A magenta görbe a GCMC alapú egyensúlyi számításokból kapott [10] eredményt jelöli. A pórus hossza  $H=6$  nm a fali töltések egyenletesen és folytonosan vannak a falra felhelyezve ( $\Delta x=0.2$  nm).

különböző feszültség értékeknél. Jelentős különbség figyelhető meg az  $U=100$  mV és az  $U=10$  mV esetek között. A  $G_{\text{K}^+}$  vezetőképesség kisebb  $\eta$  értékeknél kezd el csökkenni (a  $G_{\text{Ca}^{2+}}$  érték pedig emelkedni)  $U=10$  mV esetén, mint  $U=100$  mV esetén. Ez azt eredményezi, hogy a teljes  $G$  vs.  $\lg(\eta)$  görbe jobban hasonlít a kísérleti görbéhez: kisebb  $\eta$  értékeknél kezd csökkenni és a minimum is mélyebb. Gillespie [10] módszere (magenta görbe) azonban még mindig jobb eredményt ad, de lényeges különbség, hogy ők  $12 \mu\text{m}$  hosszúságú pórust modelleztek.

A 3.3. ábra azt is mutatja, hogy az  $U=10$  mV és az  $U=1$  mV feszültségek ugyanazt az eredményt adják. A továbbiakban ezért  $U=10$  mV-ot használtunk, mert ez jobb statisztikát tesz lehetővé a szimulációkban.

### 3.3. Pórushossz-függés

A valódi nanopórus hossza ( $\sim 12 \mu\text{m}$ ) elég nagy ahhoz, hogy a pórus közepén elhanyagolható legyen a pórusok két végén a membrán mellett kialakuló kettősrétegek hatása. A töltések ekkora távolságon keresztül hatékonyan árnyékolódnak. A mi pórusunk ezzel szemben rövid, így a szimmetrikus pozitív kettősrétegek hatása jelentős, még akkor is,



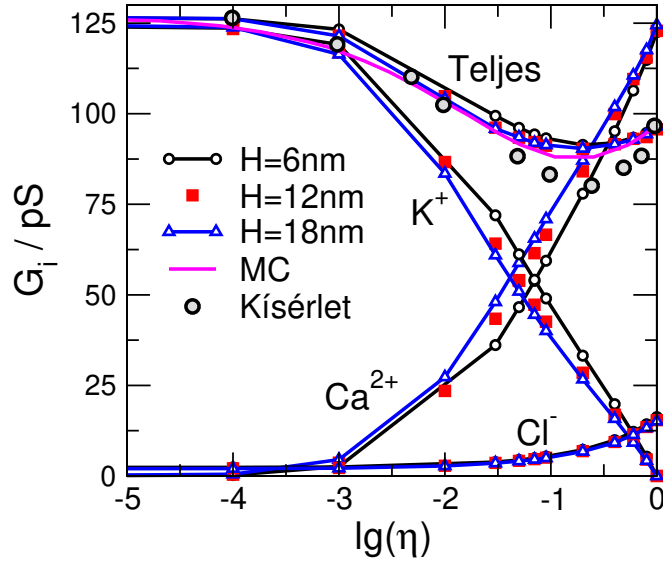
3.4. ábra. A  $K^+$  (felső panel) és a  $Ca^{2+}$  (alsó panel) axiális koncentráció profiljai három különböző pórushosszúság esetén.  $\eta=0.07$ ,  $U=10$  mV,  $\Delta x=0.2$  nm.

ha az aszimmetrikus komponens elhanyagolható  $U=10$  mV-nál.

A 3.4. ábra a  $K^+$  és a  $Ca^{2+}$  ionok koncentráció profiljait mutatja egy kompetitív helyzetben ( $\eta=0.07$ ), ahol a  $K^+$  és a  $Ca^{2+}$  ionok koncentrációja hasonló a póruson belül. Látható, hogy a  $H$  csökkentése nagy hatással van a  $Ca^{2+}$  koncentráció profilokra ( $c_{Ca^{2+}}(z)$  csökken a  $H$  csökkenésével), míg a  $K^+$  profilokat kevésbé befolyásolja. Ez azt eredményezi, hogy a  $Ca^{2+}$  vs.  $K^+$  szelektivitás gyengébb a rövidebb pórusokban.

A  $Ca^{2+}$  és  $K^+$  koncentráció profilok viselkedésére vonatkozó aszimmetria az iontöltések aszimmetriájából következik. A pórusban lévő divalens  $Ca^{2+}$  ionok erősebb kölcsönhatásba lépnek a membrán két oldalán lévő kettősrétegekkel, mint a monovalens  $K^+$  ion.

A különböző pórushosszúságokra vonatkozó vezetőképességeket  $\lg(\eta)$  függvényében a 3.5. ábra mutatja. A  $H$  növelésével a teljes vezetőképesség görbéi egyre közelebb kerülnek a Gillespie és munkatársai [10] által kapott görbéhez, amely végtelen pórus és



3.5. ábra. Teljes elektromos vezetés és az ionokra vonatkozó elektromos vezetések a  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében három különböző pórushossz esetén. A magenta görbe a GCMC alapú egyensúlyi számításokból kapott [10] eredményt jelöli. A feszültség  $U = 10$  mV, a fali töltések egyenletesen és folytonosan vannak a falra felhelyezve ( $\Delta x = 0.2$  nm).

nulla feszültség határértéknek tekinthető. A  $H = 12$  és  $18$  nm-es görbék meglehetősen közel vannak egymáshoz, ezért a számítási idő megtakarítása érdekében a  $H = 12$  nm-es értéket választottuk.

### 3.4. A felületi töltések lokalizálása

Az eddigi vizsgálatok során a ponttöltéseket elég sűrűn helyeztük el a henger palástján (2.2. ábra bal oldala), így a következő lépésben megváltoztatjuk a töltéseloszlást a pórusban, azaz lokalizáljuk a pórus töltéseit (2.2 ábra jobb oldala). A PET-membránok negatív töltése a diszkrét deprotonált  $\text{COO}^-$  csoportokban található. Torrie és Valleau [26–31] munkái óta az ionos rendszerek molekuláris szimulációiban az implicit-víz modell keretében a felületi töltéseket többnyire folytonos töltéseloszlásként modellezték. Ennek több oka is volt:

1. Allandó  $\sigma$  esetén egy egyszerű analitikus egyenlettel hatékonyabb és gyorsabb volt az ionok kölcsönhatásának számítása a felületi töltéssűrűséggel.
2. Kezdetben a szimulációk szolgáltak összehasonlítási alapként az olyan elméletek számára, amelyekben a folytonos felületi töltéseloszlások eredendően vannak jelen

(Poisson-Boltzmann, sűrűségfucionál elmélet, integrálegyenletek).

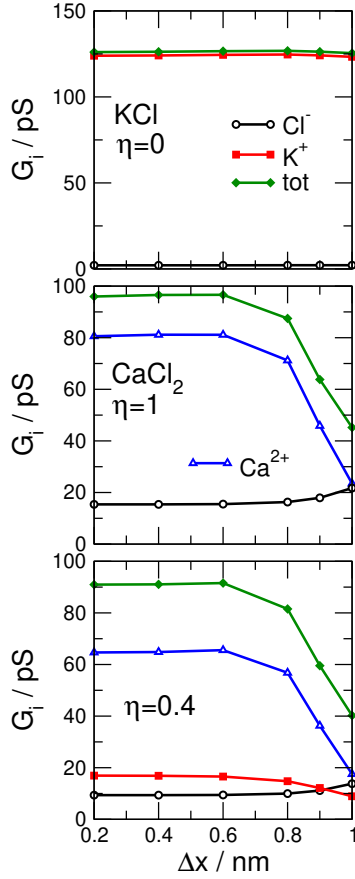
3. Többnyire a fémelektród volt a fókuszban. Az elektród fémes jellegét a síkbeli geometriában a tükörtlöltés módszerével figyelembe lehet venni, miközben a kölcsönhatások páronkénti additív tulajdonsága megmarad [27,31].

Ha azonban a membrán szigetelő anyagból készül, a folytonos felületi töltéseloszlás közelítése nem biztos, hogy megfelelő. Mégis, az implicit-víz közelítésben lokalizált töltéseket alkalmazó tanulmányok száma korlátozott [32–35]. A teljes atomi szintű (explicit víz) molekuladinamikai szimulációkban ezzel szemben nem kérdés, hogy a pórustöltéseket is explicit módon modellezzük.

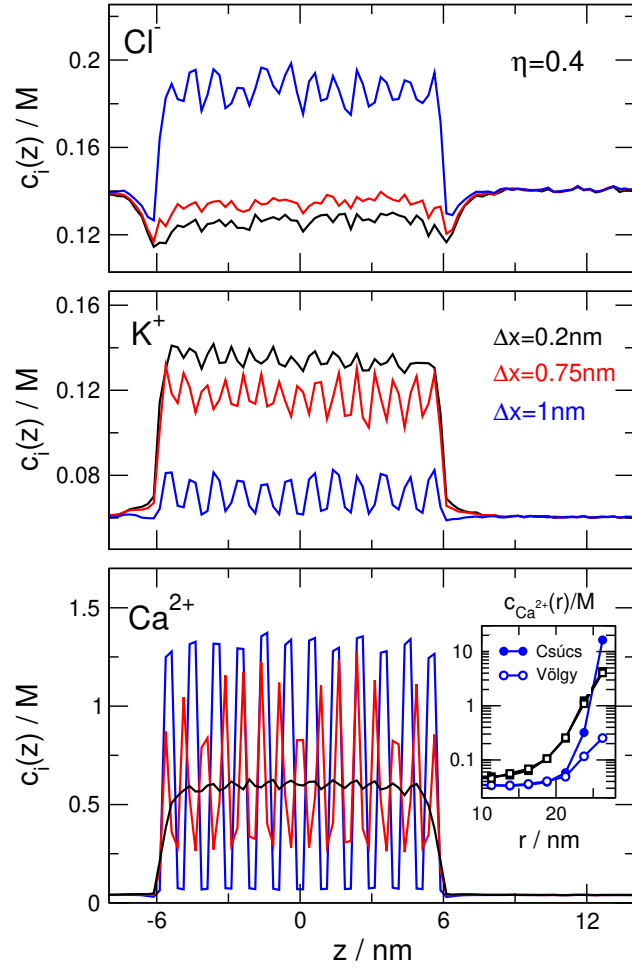
A folytonos felületi töltéseloszlás használata megfelelő lehet 1:1 elektrolitok esetén, azonban komoly eltérések tapasztalhatók, ha multivalens ionokat is szeretnénk figyelembe venni. Boda és munkatársai korábbi dolgozatukban [21] megmutatták, hogy a Zuzanna Siwy csoportja által talált szelektivitási inverzió reprodukálható lokalizált töltések használatával [36]. A kísérlet azt mutatta, hogy egy negatív töltésű nanopórus 1:1 elektrolit (KCl) esetén tapasztalt kationszelektivitása anionszelektivitássá változik, ha 3:1 elektrolitot (kobalt(III)-sepulchrát-triklorid, CoSepCl<sub>3</sub>) használnak. A CaCl<sub>2</sub> az 1:1 és 3:1 esetek között helyezkedik el.

A jelenséget a töltésinverzió jeleként értelmezték [36]. A multivalens ionok erősen korrelálnak a COO<sup>−</sup> csoportokkal és viszonylag hosszú életű komplexeket képeznek. Ez a pórusfal multivalens kationokkal való túltöltődését eredményezi, ami anionfelesleget eredményez a pórus közepén. Emellett a multivalens ionok szorosan kötődnek a lokalizált töltésekhez, ami csúcsokat eredményez a töltéseknél és kiüresedési zónákat a töltések közötti térben, lásd a Ref. [21] 9A ábráját. A fokozott töltésinverzió tehát reprodukálható még az implicit-víz közelítésben is, ahol az elektrosztatikus erők erősen árnyékoltak. Mivel a töltéslokalizáció eltérően hat az monovalens és divalens ionokra, joggal feltételezhető, hogy a K<sup>+</sup> vs. Ca<sup>2+</sup> szelektivitást is befolyásolja.

A továbbiakban a rácsbeosztás jellemzésére a  $\Delta x$ -t paramétert használom. A 3.6 ábra a vezetőképesség értékeket mutatja  $\Delta x$  függvényében tiszta KCl (fent), tiszta CaCl<sub>2</sub> (középen) és egy  $\eta=0.4$  elegy (lent) esetén. Látható, hogy a K<sup>+</sup> ionok vezetőképessége tiszta KCl esetén nem függ a  $\Delta x$  értékétől. A Ca<sup>2+</sup> ionok vezetőképessége azonban tiszta



3.6. ábra. A lokalizált töltésseloszlás hatása a vezetési tulajdonságokra, tiszta KCl,  $\text{CaCl}_2$  rendszerekre, valamint egy elegy esetén. A rendszerparaméterek:  $H = 12$  nm,  $U = 10$  mV.



3.7. ábra. A lokalizált töltésseloszlás hatása az axiális koncentrácioprofilokra  $\eta=0.4$  esetben. A rendszerparaméterek:  $H = 12$  nm,  $U = 10$  mV.

$\text{CaCl}_2$  esetén jelentősen csökken, ha  $\Delta x > 0.75$  nm. Az elegy esetében  $\Delta x$  növelésével mind a  $\text{K}^+$  ionok, mind a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok vezetőképessége lecsökken.

Ez a 3.7 ábrán látható axiális koncentrácioprofilokkal magyarázható. A  $\Delta x = 0.2$  nm esetén, (ami gyakorlatilag a folytonos töltésseloszlásnak felel meg, 2550 db ponttöltés), a 3.2 és 3.4 ábrákon már látott „sima” koncentrácioprofilokat kapjuk. Ha a  $\Delta x$  értéket 0.75 nm-re (piros görbék) vagy tovább ( $\Delta x = 1$  nm, kék görbék) növeljük, csúcsok jelennek meg bizonyos  $z$  koordinátáknál. A csúcsok ott találhatók, ahol a lokalizált töltéseket gyűrűkben elhelyeztük (2.2 ábra jobb oldali panelje). Ez a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok koncentrácioprofiljánál szembetűnőbb, míg  $\Delta x$  növelése a  $\text{Cl}^-$  és a  $\text{K}^+$  ionok koncentráció profilját csak kis mértékben befolyásolja.

A csúcsok és a köztük lévő minimumok (kiüresedési zónák) a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok és a lokalizált töltések közötti erős korreláció eredményei. Ez az erős elektrosztatikus korreláció töltésinverziót okoz, ami jól látszik a radiális koncentrációprofilokon, amik a 3.7 ábra alsó paneljének betétjében láthatók. A lokalizált esetben ( $\Delta x = 1$  nm) a csúcs  $z$  koordinátájánál a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok koncentrációja (teli kék szimbólumok) sokkal nagyobb (figyeljük meg a logaritmikus skálát), mint a „völgy”  $z$  koordinátájánál (üres kék szimbólumok). Nem lokalizált esetben ( $\Delta x = 0.2$  nm, fekete szimbólumok) nincs ilyen különbség.

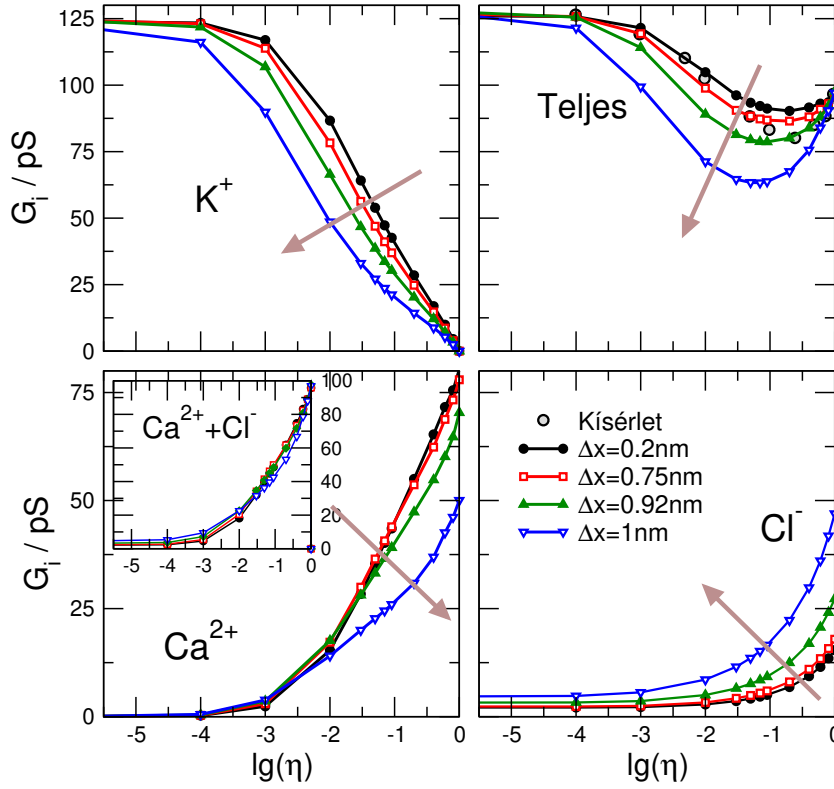
Ha még tovább növeljük  $\Delta x$  értékét (1 nm, kék görbék), nagy változásokat láthatunk az axiális profilokon. A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok koncentrációprofiljai még magasabb csúcsokat és köztük még mélyebb völgyeket mutatnak. A nagy lokális  $\text{Ca}^{2+}$  koncentrációk igazából valószínűségi kijelentések: ahol a pórus töltéseit lokalizáljuk, ott a kationok számára energetikailag kedvező helyzetet hoztunk létre. Ezekben a pozíciókban az ionok nagyobb valószínűséggel találhatók meg, és az adott ion lokális koncentrációja nagy lesz. A kiüresedési zónák magyarázzák a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok vezetőképességének a 3.6 ábrán látható nagymértékű csökkenését.

A szelektivitás szempontjából azonban az a legfontosabb, hogy a  $\text{K}^+$  koncentráció a  $\Delta x$  növelésével csökken a póruson belül (lásd a 3.7 ábra középső paneljét). Ennek az a magyarázata, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok „túltöltik” a lokalizált töltéseket,  $\text{Cl}^-$  ionokat vonzanak be, és a lokalizált töltések már nem képesek olyan hatékonyan vonzani a  $\text{K}^+$  ionokat, mint kis  $\Delta x$  értékek esetén.

Ennek következtében  $\Delta x$  növelésével a teljes vezetőképesség csökken, mivel mind a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok, mind a  $\text{K}^+$  ionok vezetőképessége lecsökken (3.6 ábra). A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok vezetőképessége azért csökken, mert a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok erősen kötődnek a lokalizált töltésekhez, a  $\text{K}^+$  ionoké pedig azért, mert kevesebb  $\text{K}^+$  ion van a pórusban.  $\Delta x$  növelésével a  $\text{Cl}^-$  ionok koncentrációja növekszik (3.7 ábra), de ez és a hozzá kapcsolódó  $\text{Cl}^-$  vezetőképesség növekedés (3.6 ábra) nem jelentős.

A 3.8 ábra a vezetőképességeket mutatja  $\lg(\eta)$  függvényében különböző  $\Delta x$  értékeknél. Látható, hogy  $\Delta x$  növekedése hatással van az ionok egyéni vezetőképességére, amelyek együttesen határozzák meg a teljes vezetőképesség értékét.

A  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Cl}^-$  ionok vezetőképessége összefügg egymással, mivel a vezetőképességek összege azonos különböző  $\Delta x$  értékek esetén (lásd a 3.8 ábra bal alsó panel betétjét).



3.8. ábra. Teljes elektromos vezetés (jobb felső panel) és az ionokra vonatkozó vezetések (többi panel) a  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében három különböző  $\Delta x$  érték esetén. A feszültség  $U=10$  mV, a pórushossz  $H=12$  nm. A bal alsó panel betétje a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cl}^-$  vezetőképességek összegét mutatja. A bal alsó panel betétje mutatja  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Cl}^-$  vezetőképességek összegét. A barna nyilak mutatják  $\Delta x$  növekedésének irányát.

Mivel a  $\text{Ca}^{2+}$  ion vezetőképessége csökken  $\Delta x$  növekedésével, a  $\text{Cl}^-$  ionoké nő. A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok nagy  $\Delta x$  értékeknél a lokalizált töltésekhez kötődnek és túltöltik azokat. Ennek következtében a pórus fala gyakorlatilag pozitív töltésűvé válik, ez magyarázza az anionszivárgást.

Az anionszivárgás extrém esetben odáig is elmegy, hogy az alapesetben negatívan töltött nanopórus anion-szelektívvé válik. Ez inkább trivalens ionok esetén jelenik meg, de divalens ionok esetén is észlelhető egy erős eltolódás a tiszta kation-szelektivitás felől az anionok felé. Ezt az eltolódást reverziós potenciál (az a potenciál, amikor a teljes áram zérus) mérésével kísérletileg is kimutatták He és munkatársai [36].

Mivel különböző  $\Delta x$  értékek esetén a  $\text{Ca}^{2+}$  és a  $\text{Cl}^-$  ionok vezetőképességének összege megegyezik, a teljes vezetőképesség görbe (jobb felső panel) anomális viselkedését a  $\text{K}^+$  ionok vezetőképessége (bal felső panel) határozza meg.  $\Delta x$  növelésével a túltöltött

pórusfal nem vonzza olyan erősen a  $K^+$  ionokat, így a  $K^+$  koncentrációjának, illetve vezetőképességének csökkenése figyelhető meg.

Az AMFE-t a teljes vezetőképesség nemlineáris  $\eta$  függése jellemzi, ami pedig a  $Ca^{2+}$  vs.  $K^+$  szelektivitást mutatja. Ezt a szelektivitást vagy a görbe minimumával vagy azzal az  $\eta$  értékkel lehet meghatározni, amelynél a teljes vezetőképesség csökkenni kezd. Mindkét esetben a  $\Delta x = 1$  nm túl erős  $Ca^{2+}$  vs.  $K^+$  szelektivitást eredményez. Ennek az oka, hogy a pórustöltések a pórus falán helyezkednek el, így az ioncentrumoktól egy ionsugárnyi távolságra vannak. Annak a hatását, hogy ha a lokalizált töltéseket nem a fal felszínére helyezzük, a 3.6 szakaszban elemezzük.

### 3.5. Az anion pórusbeli diffúziós együtthatójának hatása

Ezidáig a  $D_{Cl^-}^{pore}/D_{Cl^-}^{bulk}$  arányt a  $D_{Ca^{2+}}^{pore}/D_{Ca^{2+}}^{bulk}$  arányhoz rögzítettük, mert a  $K^+$  vs.  $Ca^{2+}$  viszonyra akartunk koncentrálni, és minimalizálni szeretnénk volna a  $Cl^-$  szivárgást. Azonban ahogy az a 3.1 táblázatból látszik, nem okoz nagy különbséget, ha ehelyett a  $D_{K^+}^{pore}/D_{K^+}^{bulk}$  arányhoz illesztjük. Függetlenül attól, hogy melyik módszert választjuk, az arányok ugyanabban a tartományban lesznek. Habár számszerűleg a  $Ca^{2+}$ -nak kisebb a diffúziós együtthatója a pórusban, mint a  $K^+$ -nak a pórusbeli/tömbfázisbeli arány nagyon hasonló. Mindegy tehát, hogy melyikhez rögzítjük a  $D_{Cl^-}^{pore}/D_{Cl^-}^{bulk}$  arányt.

A 3.1 táblázatból két következtetést vonhatunk le a diffúziós együtthatókra vonatkozóan:

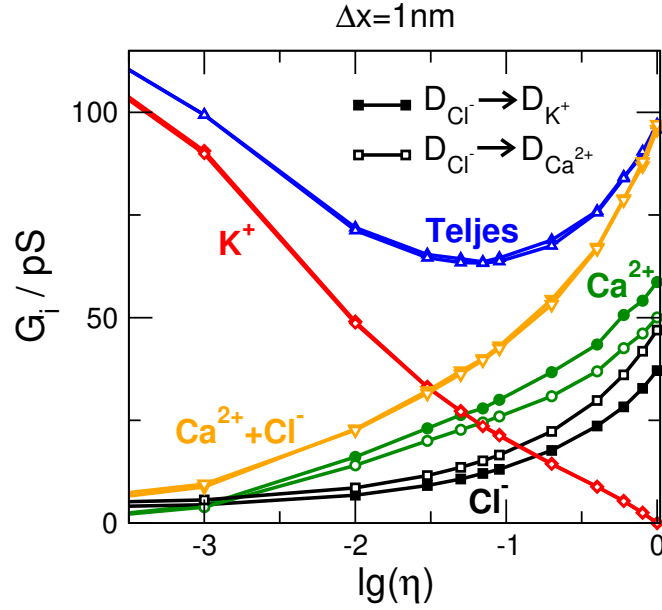
1.  $\Delta x$  értékétől függetlenül az illesztett  $D_{K^+}^{pore}/D_{K^+}^{bulk}$  arányok azonosak. Ennek oka, hogy tiszta KCl-ban nincs töltésinverzió, így a pórus  $K^+$  szelektív a  $Cl^-$  ionnal szemben. A pórustöltés modellezésének jellege tehát nem befolyásolja a  $K^+$  ionok diffúziós állandóját.

3.1. táblázat. A szimulációkban használt diffúziós együtthatók arra a két esetre, amikor  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}} = D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$  illetve  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}} = D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/D_{\text{K}^+}^{\text{bulk}}$  a  $\Delta x = 0.923$  nm és  $\Delta x = 1$  nm értékekre. A diffúziós együttható mértékegysége  $\text{m}^2/\text{s}$ .

|                                                                     | $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}} = D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$ |                   | $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}} = D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/D_{\text{K}^+}^{\text{bulk}}$ |                   |
|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|                                                                     | $\Delta x = 0.923$ nm                                                                                                             | $\Delta x = 1$ nm | $\Delta x = 0.923$ nm                                                                                                     | $\Delta x = 1$ nm |
| $D_{\text{K}^+}^{\text{bulk}}/10^{-9}$                              | 1.96                                                                                                                              |                   |                                                                                                                           |                   |
| $D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/10^{-9}$                              | 0.0197                                                                                                                            | 0.0195            | 0.0195                                                                                                                    | 0.0197            |
| $D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/D_{\text{K}^+}^{\text{bulk}}$         | 0.01                                                                                                                              | 0.01              | 0.01                                                                                                                      | 0.01              |
| $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}/10^{-9}$                          | 0.792                                                                                                                             |                   |                                                                                                                           |                   |
| $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/10^{-9}$                          | 0.00711                                                                                                                           | 0.0101            | 0.00697                                                                                                                   | 0.0118            |
| $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$ | 0.00898                                                                                                                           | 0.0128            | 0.0088                                                                                                                    | 0.0149            |
| $D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}}/10^{-9}$                             | 2.032                                                                                                                             |                   |                                                                                                                           |                   |
| $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/10^{-9}$                             | 0.0182                                                                                                                            | 0.0259            | 0.0203                                                                                                                    | 0.0204            |
| $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}}$       | 0.00898                                                                                                                           | 0.0128            | 0.01                                                                                                                      | 0.01              |

2. A  $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$  arány  $\Delta x$  növelésével nő még a  $D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/D_{\text{K}^+}^{\text{bulk}}$  fölé is. Ennek magyarázata, hogy a nagyobb  $\Delta x$  erősebb töltésinverziót és mélyebb kiüresedési zónákat eredményez a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok számára (kék vonal a 3.7 ábra alsó paneljében). A NP egyenletben a fluxust a  $D_i(\mathbf{r})$  és egy lokális koncentrációtól függő paraméter  $(c_i(\mathbf{r})\nabla\mu_i(\mathbf{r}))$  szorzataként kapjuk. Ez a két tag nagymértékben független egymástól. A második kifejezést a kiüresedési zónák csökkentik, így a kísérleti vezetőképesség reprodukálásához  $D_i(\mathbf{r})$ -t növelni kell.

A 3.9 ábrán ezeket a hatásokat az AMFE-görbékkel szemléltetjük.  $\Delta x = 1$  nm esetén a töltésinverzió olyan erős, hogy hasonló vezetőképesség értékeket kapunk  $\text{Cl}^-$  és  $\text{Ca}^{2+}$  ionok esetében az  $\eta = 1$  végpontban (tiszta  $\text{CaCl}_2$ ). Ez az eredmény összhangban van He és munkatársai cikkével [36] és más kísérleti munkákkal [37–39]. He és munkatársai rámutattak, hogy a  $\text{CaCl}_2$  esetében a kationszelektivitás megszűnik, míg a trivalens kationok ( $\text{CoSepCl}_3$ ) esetében anionszelektivitás lép fel. A 3.9 ábrán látható, hogy a teljes vezetőképesség nem függ a  $\text{Cl}^-$  ion diffúziós állandójának megválasztásának módjától, mivel a megválasztás módja nem befolyásolja sem a  $G_{\text{K}^+}$ , sem a  $G_{\text{Ca}^{2+}} + G_{\text{Cl}^-}$  görbék viselkedését. Hatással van azonban arra, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  ion és a  $\text{Cl}^-$  ion hogyan osztozik a  $G_{\text{Ca}^{2+}} + G_{\text{Cl}^-}$  vezetőképességen.



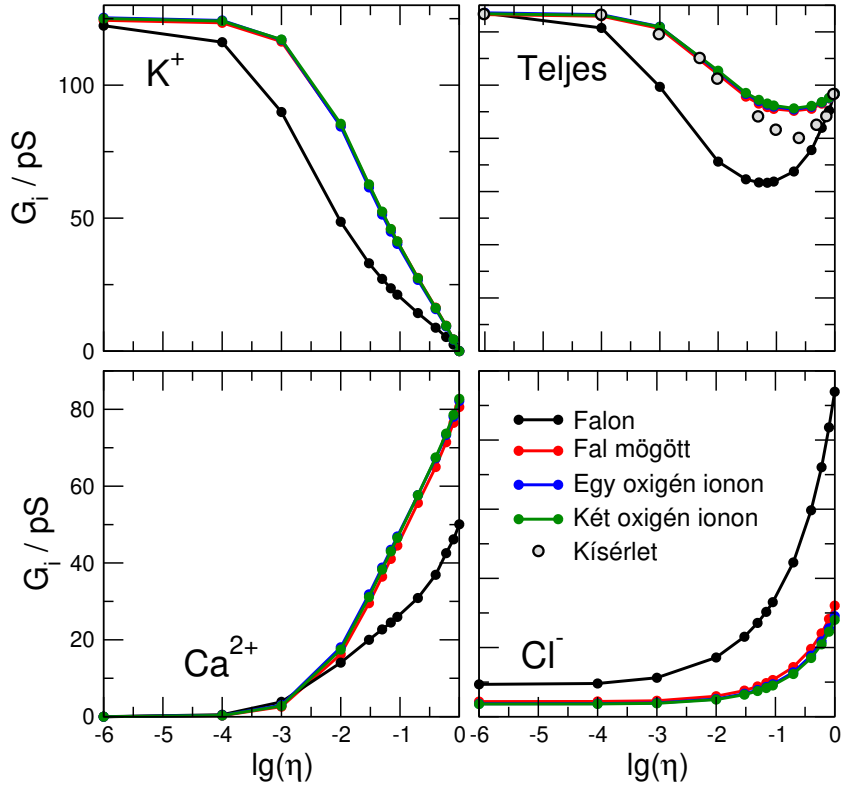
3.9. ábra. Teljes elektromos vezetés és az ionokra vonatkozó elektromos vezetések a  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében  $\Delta x = 1$  nm esetén, ha  $D_{\text{Cl}^-}^{\text{pore}}/D_{\text{Cl}^-}^{\text{bulk}}$  értékét vagy  $D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{pore}}/D_{\text{Ca}^{2+}}^{\text{bulk}}$ -hoz, vagy  $D_{\text{K}^+}^{\text{pore}}/D_{\text{K}^+}$ -hoz illesztjük (üres vs. teli szimbólumok). A feszültség  $U = 10$  mV, a pórushossz  $H = 12$  nm.

### 3.6. A lokalizált töltések különböző modelljeinek hatása

A következőkben a pórustöltés lokalizációjának további három, a 2.3b-d ábrán látható három modelljét vizsgáljuk. Ezekben a töltést a pórus faláról a pórus fala mögé, egy adott sugarú oxigén ionra, vagy két oxigénre helyeztük át. Az említett modellektől azt vártuk, hogy a valósághoz közelebb álló módon reprezentálják a fali töltéseket.

A 3.10 ábrán láthatók a különböző modellek esetén tapasztalható elektromos vezetések a  $\lg(\eta)$  függvényében. Mind a négy szimulációs sorozat  $\Delta x = 1$  nm értékre vonatkozik, amikor a lokalizált fali töltés értéke  $-e$ .

Az ábra szembőlő és legfontosabb üzenete az, hogy falon lokalizált töltésselrendező-déshez képest mindhárom további modell eltérő eredményeket adott, egymástól azonban ezek nem mutatnak számottevő eltérést. Ennek oka, hogy mindhárom esetben az ionok ugyanolyan távolságra ( $R_{\text{ion}} + R_{\text{func}}$ ) képesek megközelíteni a lokalizált ponttöltéseket. Úgy tűnik, ebben a redukált modellben ez a meghatározó paraméter arra vonatkozóan, hogy a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok mekkora mértékben tudják túltölteni a fali töltéseket. Az eredmény szempontjából másodlagos, hogy ezek a töltések egy vagy kettő oxigén ionon, vagy egyszerűen csak a fal mögött helyezkednek el.

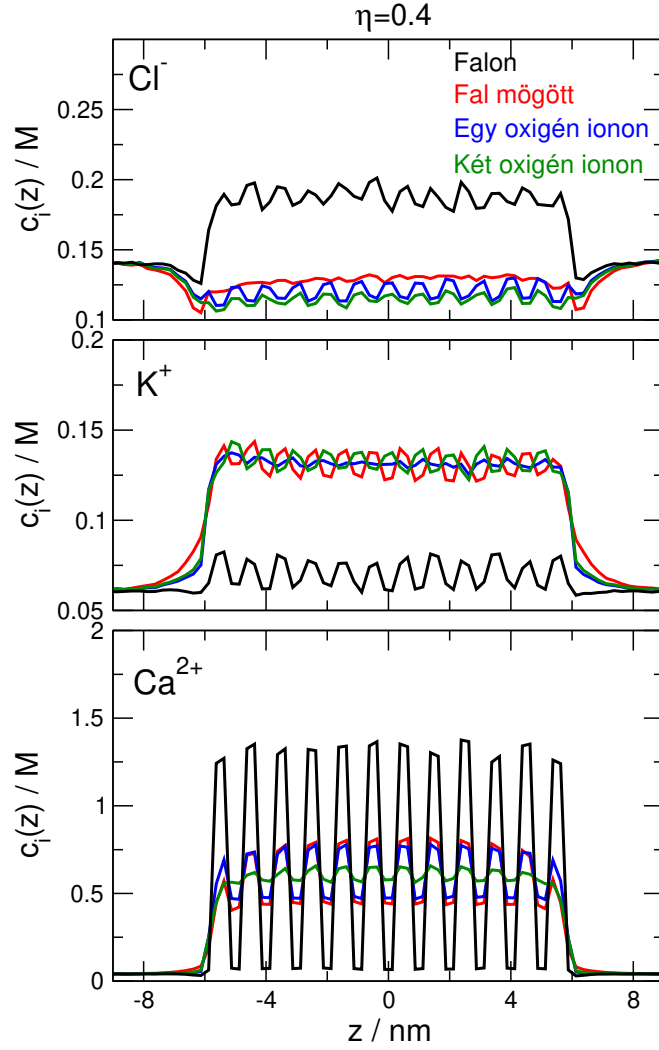


3.10. ábra. Teljes elektromos vezetés (jobb felső panel) és az ionokra vonatkozó vezetések (többi panel) a  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében a falki töltések különböző modelljeinek esetén. A feszültség  $U = 10$  mV, a pórushossz  $H = 12$  nm,  $\Delta x = 1$  nm.

Ez a 3.11 ábrán is látszik, ami az axiális koncentrációprofilokat mutatja mind a négy modellre. Látható, hogy annak a modellnek az eredményei, amikor a pórustöltések a falon vannak, jelentősen különböznek a másik három modell eredményeitől, míg ezen három modell eredményei csak az integrált (lásd 2.5 egyenlet) végeredmény szempontjából jelentéktelen részletekben különböznek egymástól.

Ha a kísérleti adatokkal való egyezést nézzük, azt mondhatjuk, hogy  $\Delta x = 1$  nm esetén a falon lévő  $-e$  ponttöltésekkel a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok túl erősen korrelálnak, és így túl erős töltésinverziót eredményeznek. Emiatt a kapott  $G$  vs.  $\lg(\eta)$  görbe túlságosan eltér a kísérleti görbétől: túl „korán” kezd el csökkenni és túl mély a minimum.

Az a modell azonban, ami  $R_{\text{ion}} + R_{\text{func}}$  megközelítési távolságot enged meg az ionok töltése és a fali töltések között, sokkal közelebb van a kísérletekhez. Az is látszik, hogy most már van a kezünkben egy olyan hatásos paraméter amivel szabályozni lehet a töltésinverziót. Ez nem más, mint a  $R_{\text{func}}$  paraméter, azaz az oxigén ionok sugara illetve a faltól való távolság.



3.11. ábra. A pórustöltések különböző modelljeinek hatása az axiális koncentrációprofilokra  $\eta=0.4$  esetben. A rendszerparaméterek:  $H=12$  nm,  $U=10$  mV,  $\Delta x=1$  nm.

Ezek az eredmények arra mutatnak szép példát, hogy mi az előnye a redukált modelleknek. Azonosítani lehet olyan releváns, fontos szabadsági fokokat, amik nagy hatással vannak a végeredményre és illesztésükkel reprodukálhatóak a kísérleti eredmények. Vannak ugyanakkor kevésbé fontos szabadsági fokok is, amiket el lehet nagyolni, mert az eszköz válaszfüggvényére kis hatással vannak.

## 4. fejezet

# Összefoglalás

A dolgozatomban egy bikónikus PET nanopórusra kapott kísérleti eredményeket igyekeztem értelmezni és reprodukálni. A kísérletek  $\text{Ca}^{2+}$  ionoknak a monovalens  $\text{K}^+$  kationokkal való versengésére irányultak. A  $\text{Ca}^{2+}$  móltörtjének függvényében az elektromos vezetés nemlineáris viselkedést mutat, ami arra utal, hogy ez a negatívan töltött pórus a  $\text{Ca}^{2+}$  ionokra szelektív a  $\text{K}^+$  ionokkal szemben.

Habár Gillespienek és munkatársainak [10] már volt egy egyszerű modellje erre a rendszerre, én ebben a dolgozatban többféle módon is továbbléptem ahhoz a modellhez képest.

1. Míg Gillespie és munkatársai egyensúlyi GCMC szimulációk alapján becsülték meg a pórusban a különböző ionok átlagos számát, addig én ebben a dolgozatban egy nem-egyensúlyi szimulációs módszert használok (NP+LEMC), ami megadja egy adott feszültség hatására folyó ionáramokat illetve elektromos vezetések.
2. A másik különbség abban lehet fel, hogy a pórus falán a töltéseket lokalizálva helyeztem el. Ez a modell egyrészt realisztikusabb, mivel a valóságban is a PET nanopórus falán a töltések  $\text{COO}^-$  csoportokban vannak lokalizálva. De emellett pontosabb is, mivel egyrészt reprodukálni tudta [21] a He és munkatársai által mért [36] szelektivitási inverziót, másrészt közelebb vitt minket jelen dolgozatban a divalens vs. monovalens szelektivitás pontosabb reprodukálásához. Mindkettőhöz az kellett, hogy a lokalizált töltéseken a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok jelentősebb töltésinverziót produkáljanak.

3. Amennyiben a fali töltést többféle módon modellezzük akár rögzített pozíciókban lévő ponttöltésekkel (falon vagy „fal mögött”), akár korlátozottan mozgékony oxigén ionokon (egyen vagy kettőn), azt találjuk, hogy az igazán fontos paraméter az ionok közepén lévő ponttöltések illetve a fali ponttöltések minimális megközelíthetőségi távolsága.

Ez a paraméter és a pórustöltés ezen modelljei képezik további kutatásaim fő tárgyát, amiben a  $\text{Ca}^{2+}$  ionok különböző monovalens ionokkal ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , és  $\text{K}^+$ ) való versengését (lásd 1.2C ábra) fogom vizsgálni. Redukált modellek esetén mindig kihívás olyan transzferálható paraméterekkel rendelkező modellek fejlesztése, amikor is az adott paraméter többféle esetre (pl. különböző monovalens ionok) is átvihető.

## Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Boda Dezsőnek és Dr. Valiskó Mónikának a rengeteg segítséget és tanácsot amivel elláttak, hogy ez a dolgozat létrejö-  
hessen. Nagyon sokat tanultam tőlük az elmúlt hónapokban és mindig jó hangulatban  
dolgozhattam mellettük. Köszönöm Sarkadi Zsófiának és Ható Zoltánnak, hogy segí-  
tették a munkámat és hogy informatikai kérdésekben bármikor fordulhattam hozzájuk.  
Illetve köszönöm szüleimnek, hogy mindenben támogatnak.

# Irodalomjegyzék

- [1] S. M. Iqbal and R. Bashir, editors. *Nanopores*. Springer Science and Business Media, 2011.
- [2] M. E. Gracheva, editor. *Nanopore-Based Technology*. Humana Press, 2012.
- [3] P. Abgrall and N. Nam-Trung. *Nanofluidics*. Artech House, Norwood, MA, 2009.
- [4] A. Piruska, M. Gong, and J. V. Sweedler. Nanofluidics in chemical analysis. *Chem. Soc. Rev.*, 39:1060–1072, 2010.
- [5] B. Hille. *Ion channels of excitable membranes*. Sinauer Associates, Sunderland, 3rd edition, 2001.
- [6] M. Tagliazucchi and I. Szleifer, editors. *Chemically Modified Nanopores and Nano-channels*. Elsevier, 2017.
- [7] Z. Siwy, P. Apel, D. Baur, D. D. Dobrev, Y. E. Korchey, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. O. Voss. Preparation of synthetic nanopores with transport properties analogous to biological channels. *Surf. Sci.*, 532:1061–1066, 2003.
- [8] Z. Siwy, P. Apel, D. Dobrev, R. Neumann, R. Spohr, C. Trautmann, and K. Voss. Ion transport through asymmetric nanopores prepared by ion track etching. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 208:143–148, 2003.
- [9] A.F. Dulhunty, N.A. Beard, and M.G. Casarotto. Recent advances in understanding the ryanodine receptor calcium release channels and their role in calcium signalling. *F1000Research*, 7(1851), 2018.

- [10] D. Gillespie, D. Boda, Y. He, P. Apel, and Z.S. Siwy. Synthetic nanopores as a test case for ion channel theories: The anomalous mole fraction effect without single filing. *Biophys. J.*, 95(2):609–619, 2008.
- [11] D. Boda, D. D. Busath, D. Henderson, and S. Sokołowski. Monte Carlo simulations of the mechanism for channel selectivity: The competition between volume exclusion and charge neutrality. *J. Phys. Chem. B*, 104(37):8903–8910, 2000.
- [12] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. The effect of protein dielectric coefficient on the ionic selectivity of a calcium channel. *J. Chem. Phys.*, 125(3):034901, 2006.
- [13] D. Boda, M. Valiskó, B. Eisenberg, W. Nonner, D. Henderson, and D. Gillespie. Combined effect of pore radius and protein dielectric coefficient on the selectivity of a calcium channel. *Phys. Rev. Lett.*, 98(16):168102, 2007.
- [14] D. Gillespie and D. Boda. The anomalous mole fraction effect in calcium channels: A measure of preferential selectivity. *Biophys. J.*, 95(6):2658–2672, 2008.
- [15] D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, B. Eisenberg, D. Gillespie, and W. Nonner. Ion selectivity in L-type calcium channels by electrostatics and hard-core repulsion. *J. Gen. Physiol.*, 133(5):497–509, 2009.
- [16] M. Malasics, D. Boda, M. Valiskó, D. Henderson, and D. Gillespie. Simulations of calcium channel block by trivalent ions:  $Gd^{3+}$  competes with permeant ions for the selectivity filter. *Biochim. et Biophys. Acta - Biomembranes*, 1798(11):2013–2021, 2010.
- [17] 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.
- [18] W. Almers, E. W. McCleskey, and P. T. Palade. A non-selective cation conductance in frog muscle membrane blocked by micromolar external calcium ions. *J. Physiol.*, 353(1):565–583, 1984.

- [19] W. Almers and E. W. McCleskey. Non-selective conductance in calcium channels of frog muscle: calcium selectivity in a single-file pore. *J. Physiol.*, 353:585–608, 1984.
- [20] D. Gillespie. Energetics of divalent selectivity in a calcium channel: The Ryanodine Receptor case study. *Biophys. J.*, 94(4):1169–1184, 2008.
- [21] D. Boda, M. Valiskó, and D. Gillespie. Modeling the device behavior of biological and synthetic nanopores with reduced models. *Entropy*, 22(11):1259, 2020.
- [22] H. Fábián, Zs. Sarkadi, M. Valiskó, D. Gillespie, and D. Boda. Calcium versus potassium selectivity in a nanopore: The effect of charge inversion at localized pore charges. *J. Mol. Liq.*, 368:120715, 2022.
- [23] J. J. Finnerty, R. Eisenberg, and P. Carloni. Localizing the charged side chains of ion channels within the crowded charge models. *J. Chem. Theory Comput.*, 9(1):766–773, 2012.
- [24] H. Yu, S. Y. Noskov, and B. Roux. Two mechanisms of ion selectivity in protein binding sites. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107(47):20329–20334, 2010.
- [25] D. Boda and D. Gillespie. Steady state electrodiffusion from the Nernst-Planck equation coupled to Local Equilibrium Monte Carlo simulations. *J. Chem. Theor. Comput.*, 8(3):824–829, 2012.
- [26] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Electrical double-layers 1. Monte Carlo study of a uniformly charged surface. *J. Chem. Phys.*, 73(11):5807–5816, 1980.
- [27] G. M. Torrie, J. P. Valleau, and G. N. Patey. Electrical double-layers 2. Monte-Carlo and HNC studies of image effects. *J. Chem. Phys.*, 76(9):4615–4622, 1982.
- [28] J. P. Valleau and G. M. Torrie. The electrical double-layer 3. Modified Gouy-Chapman theory with unequal ion sizes. *J. Chem. Phys.*, 76(9):4623–4630, 1982.
- [29] G. M. Torrie and J. P. Valleau. Electrical double-layers 4. Limitations of the Gouy-Chapman theory. *J. Phys. Chem.*, 86(16):3251–3257, 1982.

- [30] J. P. Valleau and G. M. Torrie. Electrical double-layers 5. Asymmetric ion wall interactions. *J. Chem. Phys.*, 81(12):6291–6295, 1984.
- [31] G. M. Torrie, J. P. Valleau, and C. W. Outhwaite. Electrical double-layers 6. Image effects for divalent ions. *J. Chem. Phys.*, 81(12):6296–6300, 1984.
- [32] Sergio Madurga, Alberto Martín-Molina, Eudald Vilaseca, Francesc Mas, and Manuel Quesada-Pérez. Effect of the surface charge discretization on electric double layers: A monte carlo simulation study. *J. Chem. Phys.*, 126(23):234703, 2007.
- [33] Zhi yong Wang and Yu qiang Ma. Monte carlo determination of mixed electrolytes next to a planar dielectric interface with different surface charge distributions. *J. Chem. Phys.*, 131(24):244715, 2009.
- [34] Pierre-Andre Cazade, Remco Hartkamp, and Benoit Coasne. Structure and dynamics of an electrolyte confined in charged nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 118(10):5061–5072, 2014.
- [35] S. Zhou. Effects of discreteness of surface charges on the effective electrostatic interactions. *J. Chem. Phys.*, 140(23):234704, 2014.
- [36] Y. He, D. Gillespie, D. Boda, I. Vlassiouk, R. S. Eisenberg, and Z. S. Siwy. Tuning transport properties of nanofluidic devices with local charge inversion. *JACS*, 131(14):5194–5202, 2009.
- [37] F. H. J. van der Heyden, D. Stein, K. Besteman, S. G. Lemay, and C. Dekker. Charge inversion at high ionic strength studied by streaming currents. *Phys. Rev. Lett.*, 96(22):224502, 2006.
- [38] J. Loessberg-Zahl, K. G. H. Janssen, C. McCallum, D. Gillespie, and S. Pennathur. (almost) stationary isotachophoretic concentration boundary in a nanofluidic channel using charge inversion. *Anal. Chem.*, 88(12):6145–6150, 2016.
- [39] K.-H. Chou, C. McCallum, D. Gillespie, and S. Pennathur. An experimental approach to systematically probe charge inversion in nanofluidic channels. *Nano Lett.*, 18(2):1191–1195, 2018.