

Párhuzamos töltött rétegek közé adszorbeálódott elektrolitok Monte Carlo szimulációs vizsgálata

Kovács Róbert

Témavezető: Boda Dezső

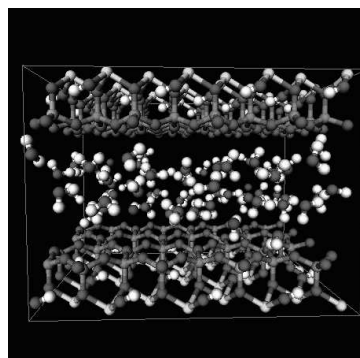
Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Kémiai Intézet, Fizikai Kémiai Intézeti Tanszék

Kivonat: A két töltött fal között lévő elektrolit egy szokásos szimulációs elrendezés az elektromos kettősréteg vizsgálatára. Elektromos kettősréteg egy töltött fal és egy elektrolit határfelületén alakul ki. Amennyiben a két fal elég távol van egymástól, a falak mellett kialakuló kettősrétegek egymástól függetlenek és középen kialakul egy semleges tömbfázis. Ha azonban a két fal közel van egymáshoz (rés, „slit”), a kettősrétegek átlapolódnak és a tömbfázis nem jelenik meg. Ez a geometria nagykanonikus sokaságon vizsgálható jól, ahol a tömbfázis egy adott kémiai potenciálokkal jellemzett virtuális, külső tároló. A valóságban mindig több rés létezik egymás mellett, szilárdfázisú töltött rétegekkel elválasztva egymástól (mint pl. rétegszilikát ásványokban). A dolgozatban ezt a rendszert vizsgáljuk nagykanonikus Monte Carlo szimulációkkal, sűrűség-, töltés-, elektromos tér, és elektromos potenciál profilok számolásával. Vizsgálataink középpontjában a részrendszer elektromos viszonyai állnak. Megvizsgáljuk, hogy több egymás mellett lévő rés (részrendszer) mennyiben különbözik az elszigetelt réstől. Mivel a részrendszerbe adszorbeálódó részecskék ionok, ezeknek le kell győzni egy elektromos potenciálját, hogy belépessenek a rendszerbe, ezért azt ebben az esetben korrektebb a rendszert az öt határoló tömbfázissal együtt vizsgálni (az elszigetelt részre vonatkozó szimuláció erről nem ad felvilágosítást). A legvonzóbb potenciálját nagysága elsősorban a rendszert határoló kettősrétegek szerkezetétől függ, de azt találtuk, hogy

ehhez még hozzáadódik egy a részrendszer külső rétegeinek polarizációjából adódó potenciálkülönbség.

Bevezetés

A különféle rétegszilikátok (montmorillonit-félék, kaolinit, stb.) fontos szerepet játszanak mindennapjainkban környezeti, technológiai, ipari szempontból egyaránt (lásd *1. ábra*). Ezeknek az anyagoknak a kristályrácsát – az SiO_4 -tetraéderek két irányú összekapcsolódása révén – végtelen síkok építik fel. A réteges szerkezetük miatt hasadásuk és formázhatóságuk kiváló (www1). Jó és gyakran szelektív adszorpciós képességük is hozzájárul technológiai alkalmazásukhoz.



1 ábra A montmorillonit felépítése

Ezen ásványok töltött síkjai között sokszor valamilyen elektrolit helyezkedik el. Amellett, hogy a rendszer ettől globálisan töltéssemleges lesz, a töltött

lapok mellett elhelyezkedő kettősrétegek közötti kölcsönhatás a lapok közötti kohézióhoz is hozzájárul. Az azonos töltésű makrorészecskék (rétegszilikátok rétegei, kolloidrészecskék, biológiai makromolekulák – fehérjék, DNS) közötti vonzó kölcsönhatás mechanizmusának felderítése egy érdekes kihívás volt az utóbbi évtizedek tudományos kutatása számára. Mára egyetértés van abban, hogy ez a vonzó jellegű kölcsönhatás a divalens kationokat tartalmazó átlapolódó kettősrétegek közötti vonzás eredménye (Delville és mtsai., 1998; Jönsson és mtsai., 2004a, 2004b; Pegado és mtsai., 2008).

Mindezek miatt a rétegek közötti elektrolitok tanulmányozása a statisztikus mechanikai kutatások egy fontos fejezetét képezi (Petrykiewicz és mtsai., 2004; Pizio és mtsai., 2004; Borowko és mtsai., 2005; Pizio és mtsai., 2005; Pizio és Sokolowski., 2005; Yu és mtsai., 2006). Ezeket a vizsgálatokat különféle elméleti és szimulációs módszerekkel végezték el.

A makroszkopikus és mikroszkopikus tulajdonságok közötti kapcsolatok felderítése a statisztikus mechanika alapvető feladata. A statisztikus termodinamika a kölcsönhatási potenciál ismeretében határozza meg a rendszer makroszkopikus termodinamikai tulajdonságait. Az intermolekuláris potenciálok meghatározása meglehetősen bonyolult, ezért egyszerűbb modellpotenciálok bevezetése a célszerű, így a vonzó és taszító potenciáljárulékok külön-külön és egymástól függetlenül is vizsgálhatóak.

Egy rendszer adott tulajdonságának vizsgálatára három alapvető módszer áll a kutatók rendelkezésére: a kísérlet, az elmélet és a szimuláció. Egy reális rendszerről modellt alkotunk, amit elméleti és szimulációs módszerekkel tanulmányozhatunk. Az elméleti módszerek gyakran közelítéseket és elhanyagolásokat tartalmaznak. A szimulációk az adott modellre egzakt eredményeket szolgáltatnak, így egy

elmélet vizsgálata, tesztelése szempontjából a szimulációs adatok „kísérleti” adatoknak tekinthetők. A modell tesztelésére akkor nyílik lehetőség, ha a valósággal hasonlítjuk össze a szimulációs eredményeket. A kísérlethez képest a szimulációk az elmélet szerepét töltik be.

Az elektromos kettősréteg egy töltött fal és egy elektrolit határtartományában alakul ki. A két töltött fal között lévő elektrolit egy szokásos szimulációs elrendezés az elektromos kettősréteg vizsgálatára. Amennyiben a két fal elég távol van egymástól, a falak mellett kialakuló kettősrétegek egymástól függetlenek és középen kialakul egy semleges tömbfázis. Ha azonban a két fal közel van egymáshoz (rés, „slit”), a kettősrétegek átlapolódnak és a tömbfázis nem jelenik meg. A valóságban gyakran több rés létezik egymás mellett szilárdfázisú töltött rétegekkel elválasztva egymástól.

Ebben az értekezésben az ilyen rendszerekben kialakuló elektromos kettősrétegekkel, az adszorbeálódott elektrolitok különböző tulajdonságaival foglalkozunk. Ezt a rendszert vizsgáljuk nagykanonikus Monte Carlo (GCMC) szimulációkkal, sűrűség-, töltés-, elektromos térorösség és elektromos potenciálprofilok számolásával. A rés elektromos viszonyait tanulmányoztuk, és hogy az mennyiben különbözik az elszigetelt résben tapasztalttól.

A témában már több publikáció született (Petrykiewicz és mtsai., 2004; Pizio és mtsai., 2004; Borowko és mtsai., 2005; Pizio és mtsai., 2005; Pizio és Sokolowski., 2005; Yu és mtsai., 2006), ezek általában egy-egy individuális rést vizsgáltak. A nagykanonikus sokaság lehetőséget ad arra, hogy egyértelműen definiáljuk azt a tömbfázisú elektrolitot, amellyel a rés termodinamikai egyensúlyban van. Ebben a szimulációs eljárásban a szimulációs cellában lévő rendszer egy külső, virtuális tömbfázissal van egyensúlyban, amit csupán a

hőmérsékletével és kémiai potenciáljaival definiálunk.

Most a rés elektrosztatikai viszonyaira koncentrálnunk, tehát meghatározzuk a résben az elektromos töltés-, térerősség- és potenciálprofilokat. A potenciálprofil számolásánál már nem elegendő a külső, virtuális tömbfázis használata. A potenciál folytonosan változik a rés és környezete között és mi tudni szeretnénk, hogy egy adott, a tömbfázisból érkező ionnak mekkora elektromos potenciálját kell legyőznie, hogy a résbe adszorbeálódjon. Ehhez a részt és az őt körülvevő tömbfázist egy szimulációs cellán belül, együtt kell vizsgálnunk. Ebben a dolgozatban ez a fő célkitűzés.

Amellett, hogy a részt környezetével együtt szimuláljuk, megvizsgáljuk annak hatását is, ha több, egymás mellett lévő rés van a rendszerünkben, ezzel egyfajta egyszerű modelljét adva a fent említett rétegszilikatoknak is.

Modell

A kettősréteg klasszikus elmélete

Az elektromos kettősréteget töltött részecskék hozzá létre a töltött elektród közelében. Elektród alatt itt bármilyen töltött fal értendő: fémelektródok mellett ide sorolhatók pl. a sejtmembrán, töltött makromolekulák, kolloidrészecskék, ásványok töltött rétegei, stb. A legelső és legegyszerűbb elképzelés a Helmholtz-féle sikkondenzátor modell, amely azon alapul, hogy a fémeken levő töltést az ellenkező töltésű ionok az oldat felőli részen kompenzálják egy rétegben. Az ionok a fém töltésének vonzó hatása miatt dúsulnak fel a fém felületén, ott rögzítődnek és képezik a sikkondenzátor másik fegyverzetét.

A kettősréteg hagyományos elméletét Gouy (1910) és Chapman (1913) (GC) dolgozták ki a XX. század elején. Ebben a modellben a fémekkel ellentétes töltésű ionok hőmozgása miatt egy, a felülettől számított véges tartományban (diffúzió

rétegben) alakul ki a fém töltését kompenzáló ionok által létrehozott tértöltés. Az ionokat azok eloszlásfüggvényével írja le, az oldószert pedig egy dielektromos kontinuumként kezeli. Az ellenionok igitelnek az elektrosztatikus vonzásnak megfelelően az elektród mellé sorakozni, de a hőmozgásnak köszönhetően részben szétszóródnak a térben, ezt hívjuk diffúzió rétegnek. Az elmélet gyakorlatilag a Poisson egyenletet oldja meg Boltzmann eloszlás feltételezésével, tehát a Poisson-Boltzmann elmélet speciális esete síkszimmetriával rendelkező rendszerre. A modell legnagyobb hibája, hogy az ionok átmérőjét elhanyagolja, azokat pontszerűnek tekinti, és hogy az ionok közötti többszörös-korrelációkat elhanyagolja.

A Stern-féle kétrétegű modell (Stern, 1924) a Helmholtz- és a GC-elmélet kombinációjaként képzelhető el. Gyakran Gouy-Chapman-Stern (GCS) elméletként is emlegetik. Eszerint az ionok méretét végesnek feltételezik az elektródnál illetve definiálnak egy távolságot amennyire egy ion középpontja a felületet megközelítheti ("distance of closest approach"). A kettősréteghez egy kapacitás rendelhető és így az egy kondenzátorral reprezentálható. A GCS elmélet tehát a teljes kettősréteget a Helmholtz és a diffúzió réteg együtteseként, mint két sorbakötött kondenzátort reprezentálja.

Ezek a feltételezések csak kis koncentráció esetén érvényesek, de nagy előrelépést jelent az ionok véges méretének figyelembe vétele az elektród és az elektrolit határfelületén. Fontos megjegyezni azonban, hogy az ion-ion kölcsönhatások tekintetében ez a modell is pontszerűnek tekinti az ionokat.

A résrendszer modellje

Az első olyan molekuláris modell, amely az ionokat véges mérettel rendelkező részecskéknek tekinti, az elektrolitok primitív modellje (PM). Ebben a modellben az ionokat töltött merev gömbökkel, az oldószert folytonos

dielektromos állandójú közeggel (ϵ) modellezzük.

Az elektródot tökéletes végtelen síknak feltételezzük, ami egy adott folytonos töltéssűrűséget hordoz. A legtöbb tanulmány azon alapszik, hogy az oldószert és az elektród dielektromos állandója megegyezik. Így nem alakulhat ki polarizációs töltés az elektródon. Ebben a munkában mi is így járunk el.

Az ionok, mint töltött merevgömbök közötti kölcsönhatást leíró párpotenciál:

$$(1) \quad u(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon r_{ij}} & r_{ij} < R_i + R_j \\ 0 & r_{ij} \geq R_i + R_j \end{cases}$$

ahol r_{ij} a két ion távolsága, q_i az i -edik ion töltése ($q_i = z_i e$, ahol z_i az ion töltésszáma, e az elektron töltése). Az ionok töltése a gömbök közepén helyezkedik el. Az egyenlet első sora a merevgömb potenciált adja, ami az ionok átlapolódását tiltja. A második sor a Coulomb potenciál ami az ionok közepén lévő ϵ -nal árnyékolt ponttöltések közötti kölcsönhatást adja. Ennek a látszólag egyszerű modell segítségével reprodukálni lehetett az elektrolitok aktivitási együtthatójának nem-monoton koncentrációfüggését (Vincze és mtsai., 2010).

Az elektródot töltött merev (áthatolthatatlan) fallal modellezzük. Az elektród és az i -edik ion közötti kölcsönhatási potenciál az elektródtól mért merőleges távolság $|x|$ függvényében:

$$(2) \quad v(|x|) = \begin{cases} \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon |x|} & |x| < R_i \\ -\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon R_i} & |x| \geq R_i \end{cases}$$

ahol (3) $E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0}$

a σ elektródtöltés által keltett térerősség. Az egyenlet első sora a merevgömb és a merev fal átlapolódását tiltja. A második sor az elektródtöltés és az ionok közepén lévő ponttöltés közötti Coulomb kölcsönhatását adja.

A résrendszerben N_M db membrán található. Az α -adik membrán bal oldali

fala az x_M^L míg a jobb oldali fala az x_M^R pozícióban található. A bal oldali fal σ_M^L töltéssűrűséget, míg a jobb oldali fal σ_M^R töltéssűrűséget hordoz. Ebben a dolgozatban a $\sigma_M^R = \sigma_M^L = \sigma_M^R$ esetre mutatunk csak eredményeket. A membrán falai tehát töltött merev falak és membrán belsejéből az ionok ki vannak tiltva. A membrán két fala L_M távolságra van egymástól, ez tehát a membrán vastagsága. Az L_S a rés szélessége. A résnek száma értelemszerűen $N_S = N_M - 1$. A résrendszer két oldalán két tömbfázis található, amelyeknek L_B a szélessége. A rendszert bal és jobb oldalon egy-egy merev fal határolja. Ezek a határoló falak is hordozhatnak töltést (σ_L és σ_R), amik egy külső elektromos teret létesítenek az egész résrendszer felett.

Monte Carlo szimulációs módszer

A molekuláris szimulációs módszerek olyan nagy részecskeszámú rendszerekben használjuk, ahol ismerjük a mikroszkopikus szintű törvényeket, azaz a molekulák közötti erőket/potenciálokat (Allen és Tildesley, 1987; Frenkel és Smit, 1996). A molekuladinamikai módszer során a potenciálfüggvény alapján kiszámítjuk a rendszer összes atomjára ható erőt majd a newtoni mozgásegyenleteket egy kis Δt (1-10 fs) nagyságú időlépésre megoldjuk, és a részecskéket a rájuk ható erő szerinti távolságra elmozdítjuk. Ilyen módon a részecskék mozgásegyenleteit numerikusan integráljuk, tehát a nyomás, a hőmérséklet és más makroszkopikus tulajdonságok meghatározhatóak az időbeli átlagokból.

Egy egyensúlyban lévő makroszkopikus rendszer a mikroállapotok sokaságának adott arányú megvalósulása. Kanonikus sokaság esetén az egyes mikroállapotok megvalósulásának valószínűsége a következő Boltzmann faktorról arányos:

$$(4) \quad w_i \propto \exp\left(-\frac{U_i}{k_B T}\right)$$

ahol U_i a mikroállapot belső energiája, k_B a Boltzmann állandó és T az abszolút rendszerhőmérséklet. Így ha véletlenszerűen választott minták alkotják a statisztikai mintát, akkor valamely M mennyiség makroszkopikus értékét kanonikus sokaságon az

$$(5) \langle M \rangle = \frac{\sum_i M_i \exp(-U_i/kT)}{\sum_i \exp(-U_i/kT)}$$

összefüggéssel kapjuk, ami az M változó egyes mikroállapotok fölött vett értékeinek Boltzmann-faktorral súlyozott átlaga (sokaságátlag).

A fontosság szerinti mintavételezés (importance sampling) során a konfigurációs térből vett mintáinkat nem egyenletesen sorsoljuk, hanem az 2.4 *egyenletbeli* valószínűség alapján a valószínűbb állapotokat nagyobb valószínűséggel válogatjuk be a mintába. Ekkor Boltzmann mintavételezésről beszélünk, a sokaságátlagot pedig az M_i értékek egyszerű számtani közepeként kapjuk. A Metropolis mintavételezés ezt úgy valósítja meg, hogy pl. egy tetszőlegesen kiválasztott részecskét véletlenszerűen sorsolt új pozícióba mozgatunk, kiszámítjuk a mozgás energiaváltozását (ΔU), majd a mozgást egy jól definiált kritérium alapján elutasítjuk vagy elfogadjuk. Ha a művelet végrehajtása után a rendszer energiája csökkent, elfogadjuk a lépést. Ha nem csökkent, akkor a mozgást a $p = \exp(-\Delta U/k_B T)$ valószínűséggel fogadjuk el, azaz $1-p$ valószínűséggel elvetjük. Ezeket a szimulációs lépéseket úgy tervezzük meg, hogy kielégüljön a mikroszkopikus reverzibilitás feltétele.

A gyakorlatban a szimulációt egy adott geometriájú cellában végezzük. A határfelületi effektusok elkerülése végett egy kis mintát periodikusan reprodukálunk a tér azon irányában, amely irányban a rendszer homogén. Ha tömbfázist szimulálunk, akkor pl. a tér mindhárom irányába ezt az ún. periodikus határfeltételt alkalmazzuk. Ha egy inhomogén rendszert

vizsgálunk, mint ahogy mi tesszük, a periodicitást csak a tér azon dimenzióiban alkalmazzuk, amelyekben a rendszer homogén. A periodikus irányokban a központi szimulációs cellán kívüli ionokkal való kölcsönhatást (a hosszú távú korrekciót) a töltött lap ('charged sheet') módszerrel (Boda és mtsai., 1998) számítottuk.

Egy (általában véletlenszerűen előállított) kezdeti állapotból indulunk ki, ami nem feltétlenül van az egyensúlyi állapot közelében. Ezért általában egy egyensúlyba hozatali periódusra van szükség és ezután következik a szimuláció azon része, amire az átlagolást elvégezzük.

A rendszer definiálásakor az intermolekuláris kölcsönhatások (1 *egyenlet*), különféle geometriai kényszerek (2 *egyenlet*) mellett szükséges a rendszer szabadsági fokainak megfelelő számú termodinamikai állapotjelzőt is rögzíteni, azaz definiálni a sokaságot. Kanonikus sokaságon pl. a hőmérséklet T , a térfogat V , illetve a komponensek részecskeszám N_i rögzített.

A nagykanonikus Monte Carlo (GCMC, Grand Canonical Monte Carlo) eljárás esetén a részecskeszámok helyett a komponensek kémiai potenciáljait μ_i rögzítjük a rendszerben. Ekkor a részecskemozgatások mellett új MC lépések végrehajtása szükséges. Mivel a részecskék száma fluktuál, ezeket véletlenszerűen változtatnunk kell. Ezt úgy hajtjuk végre, hogy időnként egy véletlenszerűen kiválasztott helyre behelyezünk egy részecskét, illetve időnként egy véletlenszerűen kiválasztott részecskét eltávolítunk. Ezeket a lépéseket szintén jól meghatározott valószínűségekkel fogadjuk el, amikben az energiaváltozás mellett a kémiai potenciál szerepel.

Elektrolitokban viszont szokásos az, hogy nem egy iont mozgatunk így, hanem ionok egy töltésemleges csoportját (Valleau és Cohen, 1980). 1:1 elektrolit

esetén pl. egy kationt és egy aniont, míg 2:1 elektrolit esetén 1 divalens kationt és két aniont. Így elérhetjük, hogy a rendszer a szimuláció során mindig töltésemleges.

A mi esetünkben a szimuláció eredményeképpen kapott legfontosabb mennyiség a bevezetett sűrűség- illetve koncentrácioprofilok. Ezeket úgy számoljuk, hogy felosztjuk a cellát kis Δx szélességű (Δx térfogatú) szeletekre és ezekben számoljuk a különféle komponensek átlagos számát (ΔN_i). Ezekből az ionok töltéseloszlása (töltéssűrűség) a következőképpen számítható:

$$(6) q(x) = \sum_i z_i \rho_i(x)$$

A töltéssűrűségről (6 egyenlet) ki kell számítanunk az elektromos tér és potenciálprofilokat. Neumann peremfeltételt használunk, ahol a rendszert balról és jobbról határoló falak külső felületén definiáljuk a normál irányú (x irányú) elektromos teret. Ezt a teret viszont egzaktul ismerjük, mivel a résrendszer töltésemleges, így a Gauss tétel értelmében a normál elektromos tér a rendszeren kívül zérus.

A kiindulópontunk a Poisson egyenlet

$$(7) \frac{d^2 \Phi(x)}{dx^2} = \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} q_{tot}(x)$$

ahol $q_{tot}(x)$ a rendszerben lévő összes töltések sűrűsége és $\Phi(x)$ az elektromos potenciál. Ha a rendszerben az ionok töltéseloszlásán kívül ($q(x)$) jelen van n db töltött fal $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ pozíciókban $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \dots, \sigma_n$ felületi töltéssűrűségekkel, akkor a teljes töltés a következőképpen írható fel:

$$(8) q_{tot}(x) = q(x) + \sum_i \sigma_i \delta(x - x_i)$$

Ezt a differenciálegyenletet megfelelő peremfeltételekkel meg kell oldanunk. Egyseri integrálás után kapjuk:

$$(9) \frac{d\Phi(x)}{dx} = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \int_{-\infty}^x q_{tot}(x') dx' + C_1 = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \int_{-\infty}^x q_{tot}(x') dx' - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i \sigma_i \delta(x_i) \int_{-\infty}^x \delta(x' - x_i) dx' + C_1$$

Itt a szumma alatt a $i(x_i < x)$ jelölés azt jelenti, hogy a szummába csak azokat a

síkokat vesszük bele, amelyeknek pozíciója x -től balra van. A numerikus integrálást a téglalap-formulával végeztük. Az elektromos tér a potenciál negatív gradiense:

$$(10) E(x) = -\frac{d\Phi(x)}{dx}$$

A rendszerünk töltésemleges, tehát a rendszerünkön kívüli elektromos tér zérus. Az első peremfeltételünk tehát:

$$(11) E(-\infty) = 0$$

Ebből a C_1 integrálási változóra zérus értéket kapunk. Újabb integrálás után az eredmény:

$$(12) \Phi(x) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \int_{-\infty}^x \int_{-\infty}^{x'} q_{tot}(x'') dx'' dx' + C_1 x + C_2 = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \int_{-\infty}^x \left[\int_{-\infty}^{x'} q_{tot}(x'') dx'' \right] dx' + \left(\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_{i(x_i < x)} \sigma_i \right) x + C_2$$

ahol felhasználtuk, hogy $C_1 = 0$. A numerikus integrálást a trapéz-formulával végeztük el. A potenciál nullszintje tetszőleges, ezért azt tulajdonképpen tetszés szerint megválaszthatjuk.

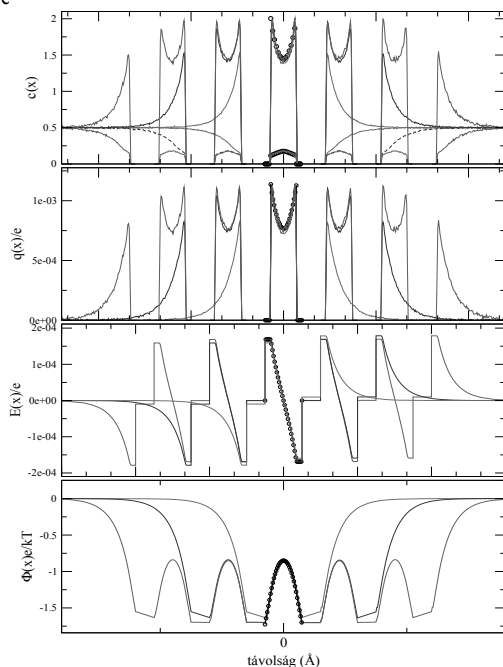
Eredmények

Minden szimulációkhoz rögzített kémiai potenciált használtunk. Az első feladat ennek kiszámolása volt. A programunkban meg kellett adnunk a használt só anionjainak és kationjainak töltését (z_i), sugarát ($R_i = 1,5$ Å kationra is és anionra is), tömbfázisbeli koncentrációját, ($c^{B,i}$ [c-vel jelöltük a só koncentrációját, ami ebben a dolgozatban megegyezett a kation koncentrációjával]) továbbá az oldószer dielektromos állandóját $\epsilon = 78,4$ és a hőmérsékletét $T = 298,15$ K. Munkánk során monovalens (töltés +1) kationt, és monovalens (töltés -1) aniont használtunk, azaz 1:1 elektrolitot.

Az eredmények ábrázolásánál az alábbi struktúrájú ábrákat állítottuk fel (4 részes diagramm): ionok (anion és kation) koncentrácioprofilja, $c_i(x)$ függvény (mértékegység: mol/dm³), töltéssűrűség, $q(x)/e$ függvény (mértékegység: Å⁻³),

elektromos térerősség profil, $E(x)/e$ függvény (mértékegység: $\text{\AA}^{-2}$), elektromos potenciálprofil, $e\Phi(x)/k_B T$ függvény (dimenzió nélküli). A szimulációs cella szélessége az y és z dimenziókban az 50-150 és 100-300 $\text{\AA}$ tartományban mozgott. Egy tipikus szimulációban a minta 10^8 , azaz százmillió konfigurációt tartalmazott, míg a lefutási időtartama 12-24 óra között változott.

A tömbfázisban az ionkoncentráció profilok a tömbfázisbeli állandó értékhez ($c^{B,i}$), a töltés-, a térerősség- és potenciálprofilok pedig nullához tartanak. Az is látható e



2. ábra Az eredmények függése a rések számától: $N_S=1$ tömbfázis nélkül – fekete karikák, $N_S=1$ tömbfázissal a két membrán két oldalán – piros vonal, $N_S=3$ – kék vonal, $N_S=5$ – zöld vonal. (1:1 elektrolit, $c=0.5$ M koncentráció, $L_S=5$ Å, $L_M=10$ Å, $\sigma_M=-0,05$ Cm $^{-2}$)

Ezen széles kettősrétegek miatt a résrendszerben az elektromos potenciál mélyebb lesz, mint a tömbfázisban. A tömbfázisban balról indulva a bal oldali

negatívan töltött membránokat semlegesítendő több kation fog adszorbeálódni a résekbe, mint anion (lévén a membrántöltés negatív). Ez a töltésprofilon is megmutatkozik. A töltésprofilon az is látható, hogy a résekben nagyobb a töltéssűrűség mint a résrendszer két oldalán elhelyezkedő kettősrétegekben, mivel a résekben kis helyre kell bezsúfolni a membrántöltés semlegesítéséhez szükséges ellenionokat, míg a tömbfázisban van hely hogy egy szélesebb "szétterpeszkedő" diffúzréteg lássa el ezt a feladatot.

kettősrétegen áthaladva elér egy negatív értéket, ezután a réseken áthaladva fluktuáló viselkedést mutat, majd a jobb

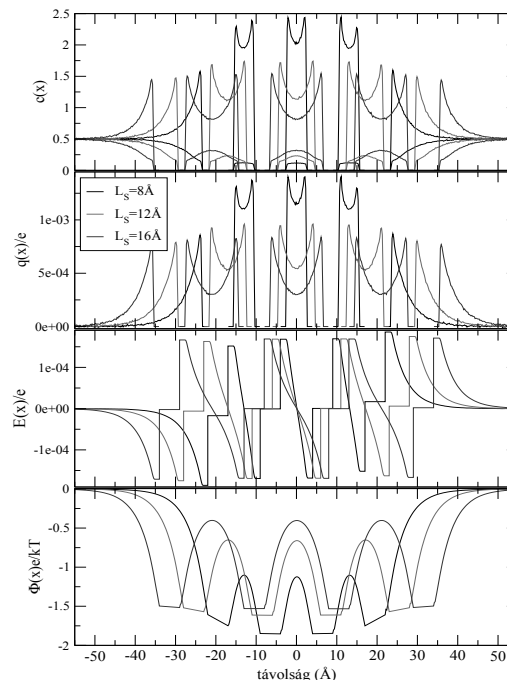
oldalon lévő kettősrétegen áthaladva visszatér a zérus értékhez.

Az elektromos térre vonatkozó profilt (ami a töltésprofil integráljának a mínusz egyszerűsége) szemlélve azt láthatjuk, hogy a membránokban a tér zérushoz közeli értékkel bír, tehát az ionokból és a falakból eredő töltés jó közelítéssel semlegesíti egymást. Az elektromos tér profiljának akkor van véges ugrása, amikor az integrállal áthaladunk egy töltött falon (9 egyenlet).

A rések számának hatása

Az irodalomban több tanulmány is foglalkozik egy különálló rés

tulajdonságaival, amely egy GCMC szimuláción keresztül egy virtuális tömbfázissal van egyensúlyban. Az erre az esetre vonatkozó szimulációink és azok értelmezése során felmerült az a probléma, hogy ha a réssel egyensúlyt tartó tömbfázis virtuális, akkor honnan tudjuk ennek a tömbfázisnak a potenciálját. Nem mindegy ugyanis, hogy a résbe belépő ionoknak milyen elektromos potenciálját kell legyőzniük, hogy a résbe adszorbeálódhassanak.



3. ábra A rés szélességének ($L_S=8$ Å - fekete vonal, $L_S=12$ Å - piros vonal, $L_S=16$ Å - kék vonal) hatása (1:1 elektrolit, $c=0.5$ M koncentráció, $N_S=3$, $L_M=5$ Å, $\sigma_M=-0,05$ Cm $^{-2}$).

A 2 ábrán körökkel jelöltük a magányos résre vonatkozó eredményeinket. Mivel nincs információnk a potenciál nullszintjéről, ezért azt önkényesen úgy toltuk el, hogy megegyezzen a többi szimuláció által adottal.

Ezután fokozatosan egyre több rést helyeztünk ezen központi rés mellé két oldalra. Látható, hogy ebben az esetben a rendszerben megjelenik egy jól definiált tömbfázis amihez képest a résben mért potenciált viszonyítani tudjuk. Ezért ez a potenciál az előbb említett okoknál fogva negatív. A résrendszer határfelületein tehát kialakulnak azok a kettősrétegek, amelyek ezt a potenciálesést produkálják, és amikről a magányos résre vonatkozó szimuláció nem ad számot. A valóságban egy ilyen résrendszert mindig elválaszt egy valós határfelület az elektrolittól, tehát a rést a környezetével együtt szimulálni elektromos szempontból egy jóval realisztikusabb modell.

A legszembevetőbb eltérés az hogy a magányos résnél a töltésprofil egy csúcsot mutat a membrán fala mellett kontakthelyzetben, míg a többi résnél a töltés egy maximumot mutat, majd a falhoz közeledve csökken. Ez feltehetőleg a többi résben és elsősorban a külső kettősrétegekben felhalmozódott töltés taszító hatásának a következménye. Ez a taszító hatás világosan látható annál a szimulációnál, ahol egy rés két oldalán helyezkedik el a két tömbfázis (piros vonallal). Ekkor a kettősrétegek közel vannak, taszító hatásuk erősebb és a középső rést ezek a kettősrétegek kívülről semlegesítik. Ezáltal a résben kevesebb töltés fog felhalmozódni.

Ha további réseket adunk a rendszerhez, az eredményeink egyre inkább megközelítik a magányos résre vonatkozó

eredményeinket, mivel a külső kettősrétegek zavaró hatása jobban érvényesül a résrendszer határfelületéhez közelebbi résekben.

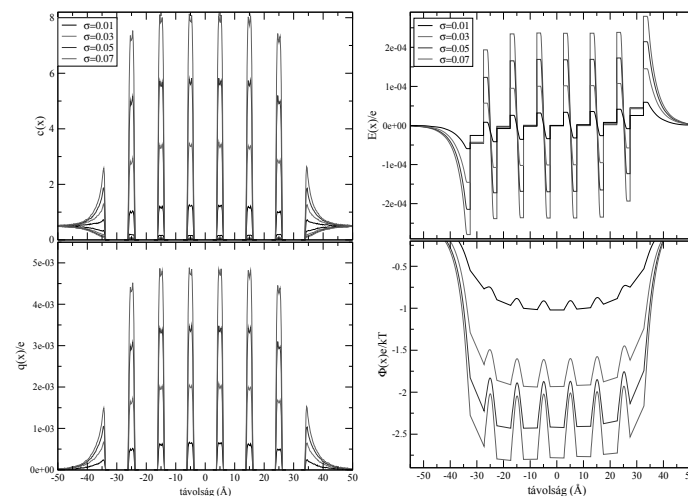
A rés szélességének hatása

Ha a rés elég széles, akkor a résen belül is kialakul egy tömbfázis és a rés két falánál kialakuló kettősréteg nem lapolódik át. Ekkor a rendszer független kettősrétegek sorozatának tekinthető. Ekkor a potenciál ezeken a kettősrétegeken keresztül haladva fluktuálna, de a membránokban és a résbeli tömbfázisokban mindig nulla lenne.

Ha azonban a rés elég keskeny (szélessége kisebb, mint az árnyékolási hossz az elektrolitban, ez tehát koncentrációfüggő) akkor a rés két falánál lévő két kettősréteg átlapolódik. Minél keskenyebb a rés, annál nagyobb problémát jelent az ellenionok számára, hogy a résben helyet találjanak maguknak a membrántöltés semlegesítése céljából.

Ekkor a rések helyett az ellenionok hajlamosabbak lesznek a külső kettősrétegekből semlegesíteni a membrántöltéseket. A résekben felborul a töltésemlegesség, a résrendszer polarizálódik, és potenciálja egyre mélyebb lesz ahogy az 3 ábrán látható.

Látható hogy a legszélesebb réshez tartozó kék görbe a rés közepén közeledik nullához. Az elektromos tér profilon az látszik hogy a legszűkebb réshez tartozó fekete színnel jelölt profil a szélső membránokban nem zérus, tehát a külső kettősrétegben többlettöltés van. A potenciálgödör tehát két hatás miatt is kialakul ebben az esetben: egyszer a réseknél szélesebb külső kettősréteg potenciálesése miatt, másrészt a külső kettősréteg és a rések közötti töltésszétválasztódás (polarizáció) miatt.



4 ábra A membrántöltés (σ_M , az ábrán a számok Cm^{-2} -ben értendők) hatása. (1:1 elektrolit, $c=0.5 \text{ M}$ koncentráció, $N_S=6$, $L_S=5 \text{ \AA}$, $L_M=5 \text{ \AA}$)

A membrántöltés hatása 1:1 elektrolit esetén

A 4 ábra a membránok falain lévő töltések hatását érzékelteti. Minél nagyobb a semlegesítésre váró töltés a membránok falain, annál nagyobb a résekbe adszorbeált töltések mennyisége. Ekkor azonban a külső kettősrétegek is szélesebbek lesznek és több töltést tartalmaznak. Tehát a résrendszer potenciálgödre is egyre mélyebb lesz. Az elektromos térerősség profiljai azt mutatják, hogy nagyobb membrántöltés esetén a szélső kettősrétegek többlettöltése is növekszik. Ez onnan látható, hogy a szélső membránokban a térerősség egyre jobban különbözik zérustól. A membrántöltés növekedésével a résrendszer tehát egyre inkább távolodik a töltésemlegességtől: a rendszert "kívülről", a rendszer határainál elhelyezkedő kettősrétegekben felhalmozódott töltéseknek kell semlegesíteni. A résrendszer potenciálja a membránok töltésétől láthatólag nem lineárisan függ. A résrendszer töltését növelve egy telítési görbéhez hasonló viselkedést mutat. Ezt a jelenséget már

individuális kettősrétegek esetében is megfigyelték (Boda és mtsai., 2002).

Összefoglalás

Egy réteges vagy pórusos rendszerbe adszorbeálódott elektrolit tulajdonságait vizsgálva óvatosan kell eljárunk, amennyiben a rendszer elektromos viszonyaira vagyunk kíváncsiak. Mivel az adszorbeálódó részecskék ionok, ezeknek le kell győzni egy elektromos potenciálgátat, hogy beléphessenek a rendszerbe. Ezért ebben az esetben korrektebb a rendszert az öt határoló tömbfázisokkal együtt vizsgálni. Ez az elektromos potenciálgát valójában része a többlet kémiai potenciálnak, de fizikai kémiában szokásos definiálni az elektrokémiai potenciált, amiben ez az elektromos potenciál explicite is megjelenik. Egy elszigetelt rés szimulációjából semmit sem tudunk meg erről a potenciálgátról, mert ezen potenciálgát forrása elsősorban a résen magán kívül keresendő

A legyőzendő potenciálgát nagysága elsősorban a rendszert határoló kettősrétegek szerkezetétől függ, de azt

találtuk, hogy ehhez még hozzáadódik egy a rendszer külső rétegeinek polarizációjából adódó potenciálkülönbség. Míg a rendszer belső rétegeiben az adszorbeálódó ionok hatékonyabban semlegesítik a membrántöltéseket, a rendszer külső, határfelületi rétegeiben az adszorbeálódó ionok csak részben végzik el ezt a feladatot, a külső kettősrétegben lévő töltés is hozzájárul ehhez a semlegesítéshez. Szemléletesen, ez a külső kettősréteg mintegy "behatol" a rendszer határfelületi rétegeibe.

Ez a polarizáció annál erősebb, minél problematikusabb az ionok számára a membrántöltések semlegesítése. Ez abban az esetben lép fel, ha nagy a membránpotenciál, vagy kicsi az ionkoncentráció.

További kutatási terveink között említhetjük a két kation szelektív versengését a résekben. Megvizsgálánk, hogy adott összetételű elektrolitegyéből melyik kation hajlamos inkább adszorbeálódni az anyagba. Egy érdekes továbblépési irány az, ahol az ionok adszorpciója a membrán belsejében is megengedett, természetesen kisebb valószínűséggel, mint a résben. Ezt egy konstans potenciálzáttal szabályoznánk hasonlóan Boda és mtsai szimulációihoz, akik egy membrán két oldalán vizsgálták az elektrolit viselkedését (Boda és mtsai., 1999, 2000).

Irodalomjegyzék

- Allen M. P., Tildesley D. J. (1987): Computer Simulation of Liquids. Oxford, New York.
- Boda D., Chan K. Y., Henderson D. (1998): Monte Carlo simulation of an ion-dipole mixture as a model of an electrical double layer. *J. Chem. Phys.* 109: 7362–7371.
- Boda D., Fawcett W. R., Henderson D., Sokolowski S. (2002): Monte Carlo, density functional theory, and Poisson-Boltzmann theory study of the structure of an electrolyte near an electrode. *J. Chem. Phys.* 116: 7170–7176.
- Boda D., Henderson D., Patrykiewicz A., Sokolowski S. (2000): Simulation and density functional study of a simple membrane. II.

Solvent effects using the solvent primitive model. *J. Chem. Phys.* 113: 802–806.

- Boda D., Henderson D., Rowley R., Sokolowski S. (1999): Simulation and density functional study of a simple membrane separating two restricted primitive model electrolytes. *J. Chem. Phys.* 111: 9382–9388.
- Borowko M., Bucior K., Sokolowski S., Staszewski T. (2005): Adsorption of fluids in slitlike pores containing a small amount of mobile ions. *J. Coll. Interf. Sci.* 291: 223–228.
- Chapman D. L. (1913): A contribution to the theory of electrocapillarity. *Phil. Mag.* 25: 475.
- Delville A., Gasmi N., Pellenq R. J. M., Caillol J. M., Van Damme, Langmuir H. (1998): Correlations between the stability of charged interfaces and ionic exchange capacity : A monte carlo study. *J. Phys. Chem.* 14: 5077.
- Frenkel D., Smit B. (1996): Understanding molecular simulations. Academic Press, San Diego.
- Gouy G. (1910): Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte. *J. Phys.* 9: 457.
- Jönsson B., Wennerström H., Cabane B., Nonat A., Langmuir B. (2004a): Onset of cohesion in cement paste. *Phys. Chem.* 20: 6702.
- Jönsson B., Wennerström H., Labbez C., Nonat A., Cabane B., Langmuir B. (2004b): Controlling the cohesion of cement paste. *J. Phys. Chem.* 21: 9211.
- Patrykiewicz A., Pizio O., Sokolowski S. (2004): Demixing transitions in a binary Gaussian-core fluid confined in narrow slit-like pores. *Mol. Phys.* 102: 801–810.
- Pegado L., Jönsson B., Wennerström H. (2008): Like-charge attraction in a slit system: pressure components for the primitive model and molecular solvent simulations. *J. Phys.: Condens. Matt.* 20: 494235.
- Pizio O., Patrykiewicz A., Sokolowski S. (2005): Towards the description of the phase behavior of electrolyte solutions in slit-like pores. density functional approach for the restricted primitive model. *Condens. Matt. Phys.* 7: 709–792.
- Pizio O., Patrykiewicz A., Sokolowski S. (2004): Phase behavior of ionic fluids in slitlike pores: A density functional approach for the restricted primitive model. *J. Chem. Phys.* 121: 11957–11964.
- Pizio O., Sokolowski S. (2005): Phase behavior of the restricted primitive model of ionic fluids with association in slitlike pores. Density-functional approach. *J. Chem. Phys.* 122: 144707.

Stern O. (1924): Zur theorie der elektrolytischen Doppelschicht. *Zeit. Elektrochemie* 30: 508.

- Valleau J. P., Cohen L. K. (1980): Primitive model electrolytes. I. grand canonical Monte-Carlo computations. *J. Chem. Phys.* 72: 5935–5941.
- Vincze J., Valiskó M., Boda D. (2010): The non-monotonic concentration dependence of the mean activity coefficient of electrolytes is a result of a balance between solvation and ion-ion correlations. *J. Chem. Phys.* 133: 154507.

Yu J., Aguilar-Pineda G. E., Antillon A., Dong S. H., Lozada-Cassou M. (2006): The effects of unequal ionic sizes for an electrolyte in a charged slit. *J. Coll. Interf. Sci.* 295: 124–134.

Netes források

www1:
http://hu.wikipedia.org/wiki/Szilik%C3%A1tok_%28%C3%A1sv%C3%A1nytan%29.